

ВЛИЯНИЕ ПРОЧНО АДсорБИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ НА ИОНИЗАЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

Ю. М. Максимов, О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В литературе мало экспериментальных данных по влиянию прочно адсорбирующихся веществ на ионизацию молекулярного водорода на платиновом электроде. Влияние ионов Br^- и I^- на эту реакцию изучали в условиях, когда адсорбция Br^- и I^- изменялась при изменении потенциала [1] или имела постоянное значение, величину которого, однако, не контролировали [2].

Цель настоящей работы — определение зависимости между степенью заполнения поверхности прочно адсорбированными частицами и скоростью ионизации H_2 . В работах [3–7] в отличие от [1, 8], в 1 N H_2SO_4 не удалось наблюдать предельный кинетический ток ионизации H_2 . Нами сделана попытка выяснить возможность воспроизведения результатов [1, 8] при отравлении электрода прочно адсорбирующимися веществами.

Измерения проведены в 1 N H_2SO_4 методом вращающегося дискового электрода на гладкой платине в присутствии прочно адсорбированных иода, таллия, серы, меди и ртути при $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Значком φ_r обозначены потенциалы, отнесенные к обратимому водородному электроду в том же растворе. Подготовка электрода к опыту, определение его истинной поверхности и другие детали эксперимента были такими же, как и в [7].

Порядок измерений был следующим. Вначале снимали потенциодинамическую кривую в 1 N H_2SO_4 . Затем в ячейку вводили добавки KI , Ti_2SO_4 , CuSO_4 или HgCl_2 . Адсорбция отравителя происходила при $\varphi_r = 0$ в насыщенном водородом растворе. Чтобы отравить электрод серой, водород, проходящий через ячейку, предварительно пропускали через раствор сульфида натрия, подкисленный серной кислотой. Через определенное время раствор с отравителем сливали из ячейки и всю систему тщательно промывали бидистиллятом и 1 N H_2SO_4 .

После этого измеряли потенциодинамические и поляризационные кривые ионизации H_2 в 1 N H_2SO_4 при различных скоростях вращения электрода. Интервал поляризации отравленного электрода выбирали таким, чтобы не происходила десорбция прочно адсорбированных веществ в процессе снятия поляризационных кривых. Исходным значением потенциала всегда служило $\varphi_r = 0$. Наиболее анодные потенциалы составляли для электродов, отравленных иодом, 0,7 в, ртутью и медью — 0,4 в, таллием — 0,5 в, серой — 0,4 в. Как следует из работ [9–12], в этих интервалах φ_r не происходит десорбции указанных выше веществ. После снятия поляризационных кривых по водородному участку потенциодинамической кривой в 1 N H_2SO_4 снова контролировали покрытие поверхности отравителем.

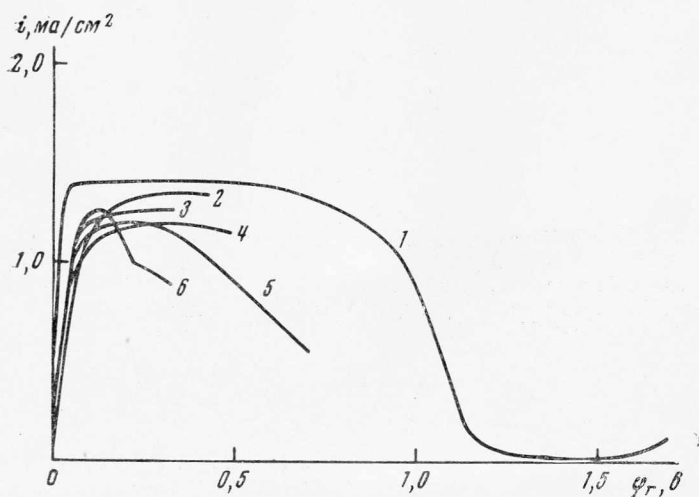


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые ионизации молекулярного водорода в 1 N H_2SO_4 на чистом Pt-электроде (1) и электродах, отравленных селеном (2, $\Delta\theta=0,61$), ртутью (3, $\Delta\theta=0,61$), таллием (4, $\Delta\theta=0,60$), иодом (5, $\Delta\theta=0,76$) и медью (6, $\Delta\theta=0,60$). Скорость наложения потенциала 100 мВ/мин. Скорость вращения электрода 4600 об/мин

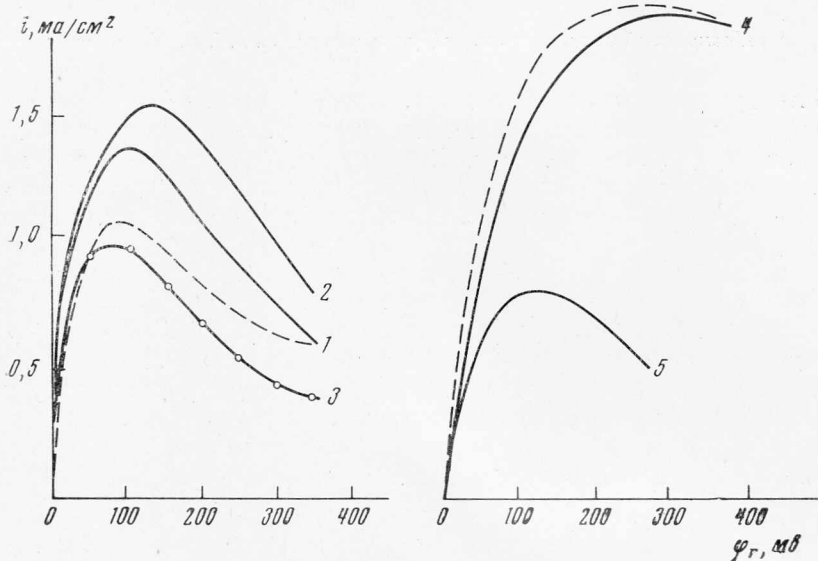


Рис. 2. Поляризационные кривые ионизации H_2 в 1 N H_2SO_4 (1, 3, 4) и в 1 N HCl (2, 5) на электродах, отравленных иодом (1–3) и таллием (4, 5). В случае иода в 1 N H_2SO_4 $\Delta\theta=0,72$, а в случае таллия $\Delta\theta=0,55$. Скорость вращения электрода 6600 об/мин. Пунктир — катодные поляризационные кривые. Кривые 1, 2, 4 и 5 сняты при скорости наложения потенциала 100 мВ/мин

В качестве примера на рис. 1 показаны анодные поляризационные кривые в 1 N H_2SO_4 на чистом и отравленном электродах при скорости вращения 4600 об/мин. На отравленных электродах скорость ионизации H_2 ниже, чем на чистом электроде. Форма поляризационных кривых зависит от природы отравителя.

Более подробно были изучены процессы на электродах, отравленных иодом и таллием (рис. 2). В случае отравления иодом на поляризационной кривой ионизации H_2 наблюдается спад тока. Так как измерения прово-

дятся при постоянной степени отравления платины иодом, то одной из причин спада может служить изменение состояния поверхности вследствие упрочнения связи адсорбированных частиц с платиной при сдвиге потенциала в анодную сторону. Другой причиной может служить адсорбция сульфат-ионов, наступающая с ростом φ_r . В пользу первого предположения свидетельствует тот факт, что адсорбция SO_4^{2-} сильно снижается при отравлении платины иодом [13]. Если бы спад был вызван адсорбцией анионов SO_4^{2-} , то можно было бы ожидать более раннего торможения реакции в присутствии ионов Cl^- . Однако спады на поляризационных кривых в 1 N H_2SO_4 и 1 N HCl при отравлении электрода иодом наблюдаются при близких φ_r (рис. 2, кривые 1 и 2). Измерения в присутствии HCl были выполнены при несколько более низком заполнении поверхности I^- , так как при замене раствора H_2SO_4 на раствор HCl часть иода десорбировалась.

В присутствии иода наблюдается гистерезис между кривыми, измеренными при анодном и катодном направлениях изменения потенциала, что трудно объяснить, если не учитывать упрочнения связи $\text{Pt}-\text{I}$ при увеличении φ_r . Упрочнение связи $\text{Pt}-\text{I}$ происходит также во времени, что приводит к падению скорости ионизации H_2 при $\varphi_r = \text{const}$. Кривая 3 на рис. 2 получена после того, как электрод был выдержан при 350 мв в течение 2 ч до установления стационарного тока, а затем потенциал скачкообразно изменялся на 50 мв в катодную сторону и при каждом новом φ_r фиксировалось стационарное значение тока. Стационарные токи окисления H_2 при $\varphi_r > 50$ мв были ниже наблюдаемых при циклическом изменении φ_r с заданной скоростью.

Спад тока наблюдается также на электроде, отравленном таллием (рис. 2, кривая 4). При этом, однако, при замене раствора H_2SO_4 на HCl спад тока происходит при более низких φ_r (ср. кривые 4 и 5 рис. 2). Учитывая этот результат, а также данные по адсорбции SO_4^{2-} на поверхности, отравленной таллием [13], можно сделать вывод, что в этом случае адсорбция анионов — одна из причин спада тока. В присутствии таллия обнаружен гистерезис, хотя и относительно небольшой, между кривыми, измеренными при анодном и катодном направлениях изменения потенциала, причем катодная кривая лежит выше анодной. Возможно, это связано с увеличением степени «ионности» связи $\text{Pt}-\text{Tl}$ при сдвиге φ_r в анодную сторону. В случае адсорбции других отравителей анодные и катодные кривые мало отличались между собой.

Измерения при различных скоростях вращения m показали, что зависимости i от $\sqrt{m}$ на отравленных электродах криволинейны, а при малых скоростях вращения выходят на i , $\sqrt{m}$ -прямую, характеризующую чисто диффузионный контроль. Искривление i , $\sqrt{m}$ -зависимостей связано с выходом в область смешанной кинетики *. На рис. 3 для примера показана зависимость $1/i$ от $1/\sqrt{m}$ при различных степенях покрытия поверхности таллием при $\varphi_r = 0,3$ в. Параллельный ход прямых указывает на первый порядок реакции ионизации на электроде, адсорбировавшем таллий. Аналогичные зависимости были получены и для остальных прочно адсорбирующихся веществ. Экстраполируя эти прямые к $1/\sqrt{m} = 0$, можно получить значения кинетического тока i_k при данном отравлении поверхности.

На рис. 4 представлены величины плотности кинетического тока в расчете на истинную поверхность электрода в зависимости от количества адсорбированного водорода, вытесненного отравителем. Последнее рассчитывалось из потенциодинамических кривых и представлено в виде отношения количества вытесненного водорода ΔA_{H} к общему количеству адсорбированного водорода в отсутствие отравителя A_{H} : $\Delta\theta = \Delta A_{\text{H}}/A_{\text{H}}$. Найденные за-

* В изученных случаях для объяснения экспериментальных данных нет оснований предполагать образование на поверхности электрода блокированных участков размера $10^{-3}-10^{-5}$ см, как это сделано в [14].

зависимости между i_k и $\Delta\theta$ в первом приближении прямолинейны и сравнительно мало отличаются для различных отравителей. Следует отметить, что при адсорбции различных веществ на платине наблюдается сверхэквивалентное вытеснение адсорбированного водорода [9, 10]. Поэтому одинаковые $\Delta\theta$ отвечают в действительности различным заполнениям поверхности отравителями.

Как видно из рис. 4, даже при $\Delta\theta=0,5$ плотность кинетического тока значительно превышает предельное значение плотности тока, полученное в [1, 8]. Экстраполяцией i_k , $\Delta\theta$ -прямой к $\Delta\theta=0$ можно оценить плотность

кинетического тока на чистом электроде. Последняя составляет ~ 30 ма/см². Эта оценка не очень точна, так как приходится предполагать линейную зависимость i_k от $\Delta\theta$ в широком интервале $\Delta\theta$. Полученное нами значение i_k на чистом электроде близко к приведенному в [6].

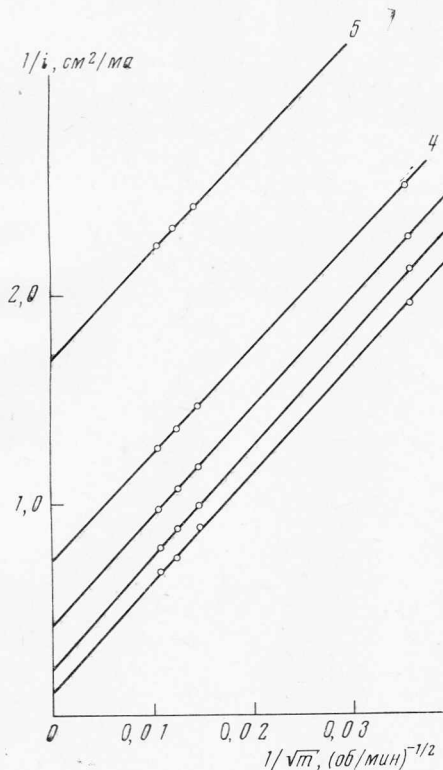


Рис. 3

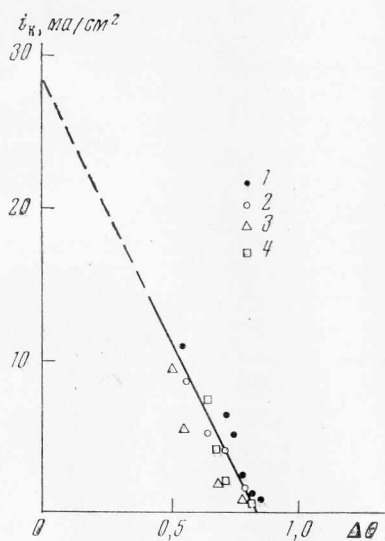


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $1/i_k$ от $1/\sqrt{v}$ при отравлении платины таллием: $\Delta\theta=0,49$ (1); 0,56 (2); 0,65 (3); 0,68 (4); 0,77 (5). Фон — 1 N H₂SO₄, $\varphi_r=0,3$ в

Рис. 4. Зависимости кинетического тока ионизации молекулярного водорода i_k в 1 N H₂SO₄ от $\Delta\theta$ при отравлении платины иодом (1), таллием (2), ртутью (3) и серой (4)

Проводя измерения и расчеты, подобные описанным выше, при различных φ_r можно было бы в принципе построить зависимость i_k от φ_r для ионизации H₂ на неотравленном электроде, если бы при этом не приходилось прибегать к столь грубой экстраполяции i_k , $\Delta\theta$ -прямых. Нами было обнаружено сильное подавление тока ионизации H₂ при сохранении значительной адсорбции атомарного водорода в случае осаждения серебра на поверхности платины. Однако при этом не удалось получить воспроизводимых поляризационных кривых.

Обращает на себя внимание тот факт, что переход в смешанную кинетику происходит лишь при довольно больших степенях отравления платины. Нами были проведены измерения при отравлении платины метанолом и глицерином, согласно которым также фиксируемое снижение тока ионизации наблюдается при $\Delta\theta \geq 0,5$. В то же время спад тока ионизации H₂ в 1 N H₂SO₄ имеет место при $\sim 0,7$ в (кривая 1 рис. 1), когда заполнение по-

верхности адсорбированным кислородом мало, а адсорбция анионов SO_4^{2-} невелика. Для выяснения причин этого расхождения требуются дальнейшие исследования.

Из проведенных измерений следует, что при отравлении платины различными примесями, вводимыми в раствор, порядок реакции ионизации H_2 оказывается первым. Не удалось воспроизвести наблюдавшийся в $[1, 8]$ нулевой порядок также на электродах, которые были предварительно длительно выдержаны в восстановительном пламени паяльной горелки. Нами были повторены измерения на электродах, обработанных таким же образом, как в $[15]$. При этом сильно изменяется форма поляризационных и потенциодинамических кривых платины, в первую очередь, возможно, вследствие загрязнения поверхности электрода полировочной бумагой*. Найти условия, при которых в 1 N HCl наблюдается нулевой порядок, нам не удалось.

Не исключено, что полученные в $[1, 8]$ результаты объясняются присутствием в самом материале электрода примесей, существенно влияющих на характер адсорбции анионов или загрязнений раствора на поверхности электрода. К сожалению, использованные в этих работах электроды не сохранились, что сделало невозможным окончательное выяснение причин, обусловивших столь различное протекание реакции ионизации водорода на гладкой платине в $[1, 8]$ и в последующих работах как наших, так и ряда других авторов.

Поступила
11 июня 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Айказян, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **100**, 315 (1955).
2. Л. Т. Шанина, Докл. АН СССР, **134**, 141 (1960); Изв. АН КазССР. Сер. хим., вып. 1, стр. 94 (1960).
3. E. Heitz, E. Yeager, J. Electrochem. Soc., **109**, 85C (1962); M. Makowsky, E. Heitz, E. Yeager, J. Electrochem. Soc., **113**, 204 (1966).
4. J. A. Harrison, Z. A. Khan, J. Electroanal. Chem., **30**, 327 (1971).
5. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, Электрохимия, **6**, 695 (1970); **9**, 48 (1973).
6. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, Электрохимия, **7**, 1717 (1971).
7. Ю. М. Максимов, О. А. Петрий, Электрохимия, **9**, 1583 (1973).
8. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 202 (1959).
9. О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, Ю. М. Максимов, Электрохимия, **7**, 1049 (1971).
10. Ю. М. Максимов, В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, Электрохимия, **8**, 1254 (1972).
11. M. W. Breiter, Trans. Faraday Soc., **65**, 2197 (1969).
12. S. T. Loučka, J. Electroanal. Chem., **31**, 319 (1971).
13. А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, Электрохимия, **8**, 599 (1972).
14. Ю. М. Поваров, П. Д. Луковцев, Electrochim. Acta, **18**, 13 (1973).
15. В. В. Соболев, А. А. Дмитриева, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **3**, 1040 (1967); J. Electroanal. Chem., **13**, 179 (1967).

* Форма кривых, однако, не восстанавливается и после обработки электрода в смеси соляной и плавиковой кислот, в которой остатки абразивного материала должны были бы перейти в раствор.