

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ,
Т. Я. КОЛОТЫРКИНА-САФОНОВА

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНИРОВАННОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Зависимость состояния поверхности от pH растворов относится к числу фундаментальных особенностей металлов, адсорбирующих водород и кислород. Эта зависимость была впервые обнаружена на примере платинированного платинового (Pt/Pt) электрода в (¹, ²). Из-за экспериментальных трудностей, возникающих при измерениях в средней области pH, дальнейшие исследования проводились главным образом в кислых и щелочных растворах (³⁻⁶). Нами развит метод потенциометрического титрования при постоянном полном заряде поверхности (⁷), позволяющий детально изучить влияние pH на строение поверхностного слоя, в том числе и в средней области pH, ранее недоступной экспериментальному исследованию.

В настоящей работе приведены результаты, полученные этим методом для Pt/Pt-электрода в 0,1 N KCl. Методика измерений и приготовления электродов была такой же, как и в (⁷). Титрование проводили с растворами, содержащими 10^{-3} N H_3PO_4 , что позволяет достичь хорошей обратимости результатов титрования (⁷). Как показали измерения, кривые заряжения в растворах 0,1 N KCl + 10^{-2} N HCl и 0,1 N KCl + 10^{-2} N HCl + 10^{-3} N H_3PO_4 полностью совпадают. Таким образом, можно полагать, что добавки 10^{-3} N H_3PO_4 не оказывают влияния на результаты, поскольку адсорбируемость ионов Cl^- выше, чем адсорбируемость анионов фосфорной кислоты (³). Через φ_r обозначены потенциалы, отнесенные к обратимому водородному электроду в том же растворе. Истинную поверхность электрода определяли по водородной области кривой заряжения в 1 N H_2SO_4 . Опыты выполнены при $20 \pm 0,1^\circ C$.

На рис. 1 представлены зависимости потенциала Pt/Pt-электрода от pH раствора в изоэлектрических условиях в ходе постепенного увеличения (черные точки на рис. 1) и последующего постепенного уменьшения (светлые точки) pH. Во всем интервале pH удается достигнуть хорошей обратимости φ_r , pH-кривых. Следует отметить, что время, необходимое для установления равновесных значений потенциала при изменении pH, возрастает при увеличении φ_r и зависит от величины pH. Так, в водородной области равновесные значения φ_r устанавливаются при изменении pH на 0,5–1 единицу практически через 10–15 минут, тогда как в двойнослойной и кислородной областях в интервале pH 6–10 для этого требуется не менее 1–2 час. В соответствии с (⁵, ⁹), изменение φ_r , составляющее ~58 мВ при изменении pH на единицу, характеризует истинную двойнослойную область Pt/Pt-электрода. По данным рис. 1 были рассчитаны дифференциальные изоэлектрические сдвиги потенциала $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_Q$, где μ_{H^+} — химический потенциал ионов водорода, Q — полный заряд поверхности (⁸). Для растворов с pH 2,3 и 12 эти сдвиги оказались близкими к полученным ранее методом изоэлектрических сдвигов потенциала (⁵, ⁹).

Из кривой заряжения в подкисленном растворе 0,1 N KCl с pH 2,3 и данных рис. 1 были построены кривые заряжения, соответствующие другим pH раствора. Кривая заряжения при pH 12, построенная из кривой заряжения при pH 2,3 и φ_r , pH-кривой, практически совпала с опытной

кривой, что служит дополнительным подтверждением правильности измерений и выполненного расчета.

По наклону кривых заряжения и соответствующим изоэлектрическим сдвигам потенциала рассчитывались зависимости гиббсовской адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} от φ_r в растворах с различными значениями pH по уравнению (^{5, 9}):

$$(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}} = -(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_Q \cdot (\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}}. \quad (1)$$

Соотношение (1) справедливо для систем с избытком соли. В отсутствие переноса заряда при адсорбции ионов раствора величину Γ_{H^+} можно при-

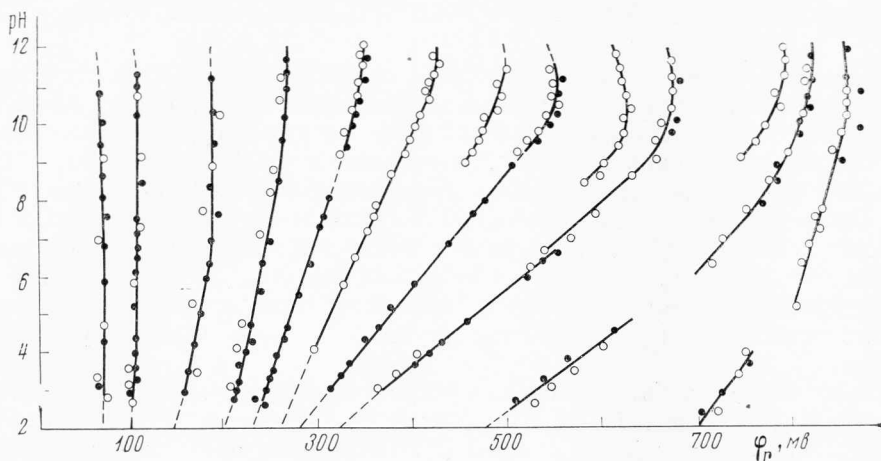


Рис. 1. Зависимости потенциалов Pt/Pt-электрода от pH при постоянном полном заряде поверхности в 0,1 N KCl

равнять свободному заряду поверхности ϵ (⁸). В качестве констант интегрирования при получении зависимости Γ_{H^+} от φ_r в интегральной форме использовались значения Γ_{H^+} при $\varphi_r=0$, найденные методом потенциометрического титрования с большим индикаторным электродом (¹⁰).

На рис. 2 показаны зависимости Γ_{H^+} от φ_r для растворов с различными pH. Кривые для растворов с pH 2,3 и 12 близки к полученным ранее в (^{5, 9}) для 1 N KCl. Для того чтобы истолковать наблюдаемый с ростом pH переход к поверхности, заряженной отрицательно во всем интервале φ_r , необходимо учитывать одновременное действие двух факторов. Во-первых, при увеличении pH интервал потенциалов, в котором проводятся измерения, смещается относительно постоянного электрода сравнения в отрицательную сторону, что в принципе должно приводить к росту отрицательного заряда при постоянном φ_r , а, следовательно, к росту адсорбции катионов. Во-вторых, с ростом pH затрудняется снятие адсорбированного водорода и облегчается посадка кислорода. Можно полагать, что появляющиеся при этом поверхностные гидратированные окисные группы имеют слабокислый характер и отщепляют ион водорода в щелочных растворах (^{3, 5}). В результате оказывается возможной адсорбция катионов в виде $PtOK^-$, приводящая к десорбции анионов с поверхности платины. Таким образом, в щелочных растворах наблюдается переход от адсорбции катионов, обусловленной ионизацией адсорбированных атомов водорода и убывающей с ростом φ_r , к адсорбции катионов поверхностными окисными группами, возрастающей в некотором интервале φ_r . В результате, например, при pH 10 в относительно большом интервале φ_r реализуются условия, когда поверхность Pt практически не несет свободного заряда. Наличие плато на Γ_{H^+} , φ_r -кривой в кислых растворах и минимума Γ_{H^+} в щелочных растворах в водородной области φ_r , вероятно, вызвано

уменьшением емкости двойного электрического слоя по мере заполнения поверхности $H_{адс}$, а также участием в образовании скачка потенциала диполей водорода, обращенных положительными концами к раствору (^{3, 5}).

На основе данных, представленных на рис. 2, были построены кривые заряжения 2-го рода (⁷), т. е. зависимости свободного заряда от потенциала при $\varphi_r = \text{const}$ (рис. 3). Эти кривые имеют более простую форму, чем обычные кривые

заряжения, отвечающие условию $\mu_{H^+} = \text{const}$, поскольку при $\varphi_r = \text{const}$ изменения адсорбированных количеств водорода и кислорода относительно невелики. Зависимость наклона кривых 2-го рода от φ_r обусловлена переходом с ростом φ_r от области адсорбции катионов к области адсорбции анионов. Интегрированием обычных кривых заряжения были получены электрокапиллярные кривые 1-го рода, а интегрированием кривых заряжения 2-го рода — электрокапиллярные кривые 2-го рода (¹¹), что позволило построить поверхность обратимой поверхностной работы Pt-электрода.

Последняя представляет собой параболоид, сечениями которого плоскостями $\mu_{H^+} = \text{const}$ соответствуют электрокапиллярные кривые 1-го рода, а плоскостями $\varphi_r = \text{const}$ — электрокапиллярные кривые 2-го рода.

На рис. 4 приведены зависимости потенциалов нулевого полного $\varphi_{Q=0}$ и нулевого свободного $\varphi_{e=0}$ зарядов от pH раствора. Кривая 1 получена непосредственно при проведении титрования с Pt/Pt-электродом, потенциал которого был стабилизирован при $\varphi_{Q=0}$. Кривая 2 построена по результатам расчета, показанным на рис. 2. Зависимость $\varphi_{Q=0}$ от pH линейна с наклоном ~ 40 – 45 мВ в интервале pH 2,3–10 и с наклоном ~ 55 мВ в интервале pH 10–12. Согласно термодинамической теории (⁵)

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{H^+})_{Q=0} = [1 - (\partial\varepsilon/\partial A_H)_{H^+}]^{-1}, \quad (2)$$

где A_H — количество $H_{адс}$ на 1 см^2 поверхности. Найденная зависимость $\varphi_{Q=0}$ от pH означает, что при $\text{pH} < 10$ $(\partial\varepsilon/\partial A_H)_{H^+} < 0$, т. е. свободный заряд растет при сдвиге φ_r в положительную сторону. При $\text{pH} > 10$ $(\partial\varepsilon/\partial A_H)_{H^+} \approx 0$, что соответствует относительно небольшой зависимости ε от φ_r в щелочных растворах (см. рис. 2).

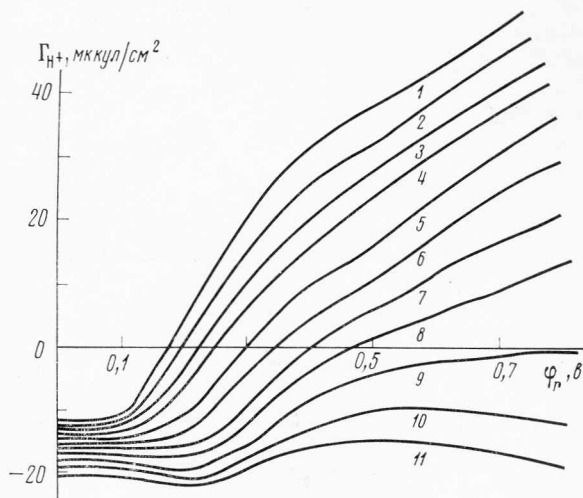


Рис. 2. Зависимости свободного заряда поверхности Pt/Pt-электрода от потенциала в 0,1 N KCl при различных pH: 1 — 2,3; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 5; 5 — 6; 6 — 7; 7 — 8; 8 — 9; 9 — 10; 10 — 11; 11 — 12

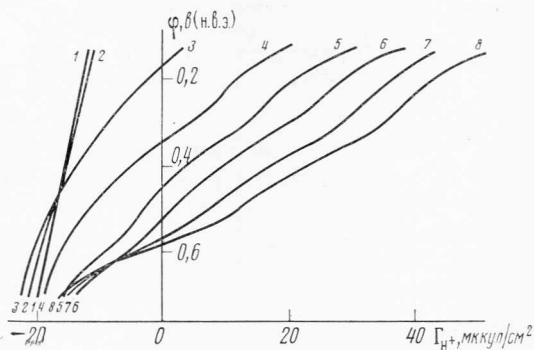


Рис. 3. Кривые заряжения 2-го рода на Pt/Pt-электроде в 0,1 N KCl при различных φ_r : 1 — 0; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400; 6 — 500; 7 — 600; 8 — 700 мВ

Потенциал $\varphi_{\varepsilon=0}$ в интервале рН 2,3–5 смещается с ростом рН в катодную сторону на ~ 35 мВ при изменении рН на единицу, что согласуется с данными (⁵). В интервале рН 5–9 сдвиг $\varphi_{\varepsilon=0}$ мал, причем при рН > 7 $\varphi_{\varepsilon=0}$ начинает смещаться с ростом рН в положительную сторону. Сложный ход $\varphi_{\varepsilon=0}$. рН-кривой вызван тем, что $\varphi_{\varepsilon=0}$ смещается из водородной области в двойнослойную, а затем и в область посадки адсорбированного кислорода. Для зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от рН имеем (⁵)

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{H^+})_{\varepsilon=0} = [1 - (\partial\varepsilon/\partial A_H)_{\varphi}]^{-1}, \quad (3)$$

откуда видно, что сдвиг $\varphi_{\varepsilon=0}$ с ростом рН в отрицательную сторону соответствует $(\partial\varepsilon/\partial A_H)_{\varphi} < 0$. При $A_H = 0$ $(\partial\varphi/\partial\mu_{H^+})_{\varepsilon=0} = 0$, а при $(\partial\varepsilon/\partial A_H)_{\varphi} > 1$

сдвиг $\varphi_{\varepsilon=0}$ может происходить в положительную сторону.

При рН ≈ 7 $\varphi_{Q=0} = \varphi_{\varepsilon=0}$. В этом случае $\varphi_{Q=0}$ и $\varphi_{\varepsilon=0}$ приходятся на двойнослойную область Pt электрода, т. е. на область его идеальной поляризуемости, для которой $Q = \varepsilon$.

Из полученных данных построена зависимость $\varphi_{\varepsilon=0}$ Pt от A_H (кривая 3 рис. 4) и найден $\varphi_{\varepsilon=0}$ при $A_H = 0$, т. е. для свободной от водорода и кислорода поверхности Pt. Последний оказался равным $-0,06$ в (по н.в.э.) в согласии с приближенной оценкой в (¹²). Отрицательные A_H на рис. 4 отвечают адсорбции кислорода. Таким образом, $\varphi_{\varepsilon=0}$ свободной от водорода и кислорода Pt лишь на 0,2–0,3 в более положителен, чем $\varphi_{\varepsilon=0}$ ртути. Величина разницы $\varphi_{\varepsilon=0, Pt} - \varphi_{\varepsilon=0, Hg}$ не согласуется с хорошо известным соотношением между работой выхода и

$\varphi_{\varepsilon=0}$ (¹³), поскольку разница работ выхода Pt и Hg составляет 0,9–1,0 в (¹⁴). Вопрос о причинах расхождения требует дальнейшего исследования. Возможно, что оно связано с различной структурой адсорбированного слоя воды на Pt и Hg и с различием в структуре поверхности кристаллитов Pt, подвергнутой анодно-катодной активации, с одной стороны, и Pt, обработанной при высокой температуре в ультравакууме перед измерениями работы выхода, с другой стороны.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин, А. Шлыгин, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, сер. хим., 1936, 773; Acta Physicochim. URSS, v. 5, 819 (1936).
- ² А. Slygin, A. Frumkin, V. Medvedovsky, Acta Physicochim. URSS, v. 4, 911 (1936).
- ³ А. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., v. 113, 1011 (1966).
- ⁴ Н. А. Балашова, Н. Т. Горюхова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, т. 4, 871 (1968).
- ⁵ О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, т. 4, 774 (1968); т. 5, 476, 735 (1969); т. 6, 725 (1970).
- ⁶ А. Frumkin, O. Petrii, Electrochim. acta, v. 15, 391 (1970).
- ⁷ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колодыркина, Электрохимия, т. 10, 1741 (1974).
- ⁸ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. В. Дамаскин, Электрохимия, т. 6, 614 (1970).
- ⁹ О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, т. 3, 116 (1967).
- ¹⁰ Р. Ногоя, О. А. Петрий и др., Электрохимия, т. 8, 904 (1972).
- ¹¹ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, ДАН, т. 196, 1387 (1971).
- ¹² А. Frumkin, O. Petrii, Electrochim. acta, v. 20, (1975).
- ¹³ А. Frumkin, A. Gorodetskaya, Zs. phys. Chem., B. 136, 215 (1928); A. Frumkin, Svensk. Kem. Tidsk., v. 77, 300 (1965); A. Frumkin, B. Damaskin et al., Electrochim. acta, v. 19, 75 (1974).
- ¹⁴ Л. А. Ларин, Г. Ф. Воронина, Т. В. Калиш, Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по электрохимии, т. 1, М., 1975, стр. 225.