

Die Beeinflussung der Wasserstoffadsorption an Platin durch anorganische Kationen¹

Von A. N. Frumkin, O. A. Petry, I. G. Schchigorev und W. A. Safonow

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1969)

Zusammenfassung

Die Einwirkung der Adsorption von Li^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} und Tl^+ Kationen auf die Wasserstoffadsorption an glatten und platiniierten Platinelektroden wurde durch Aufnahme von Ladekurven, potentiodynamische und Impedanzmessungen untersucht. Bei schwach ausgesprochener Kationenadsorption wird die Menge des schwach gebundenen Wasserstoffs verkleinert, die des fest gebundenen vergrößert, was auf eine elektrostatische Wechselwirkung hindeutet. Stark ausgesprochene Kationenadsorption führt zur Herabsetzung der Gesamtmenge von adsorbiertem Wasserstoff durch Blockierung der aktiven Zentren der Platinoberfläche.

Der Einfluß von anorganischen Anionen (SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- und J^-) auf die thermodynamischen Eigenschaften von an einer Platinelektrode adsorbierten Wasserstoff [1] und sein kinetisches Verhalten [2] ist mehrfach untersucht worden (vgl. auch die Zusammenstellungen [3, 4] sowie [5, 6]). Die Deutung der beobachteten Erscheinungen gründet sich auf der Vorstellung der Polarität der Pt-H_{ads} Bindung, wobei das negative Ende des Pt-H_{ads} Dipols bei kleinen und mittleren Bedeckungsgraden der Oberfläche mit Wasserstoff der Lösung zugewandt ist.

Viel weniger ist über die Beeinflussung der Wasserstoffadsorption durch anorganische Kationen bekannt [3, 8–11]. Diesbezügliche Messungen wurden nur in Gegenwart von Kationen mit ausgesprochener Adsorbierbarkeit und in verhältnismäßig hohen Konzentrationen ausgeführt und führten zu dem Schlusse, daß die Wirkung der Kationen auf die Wasserstoffadsorption nicht durch elektrostatische Effekte, sondern durch die Blockierung von aktiven Stellen der Oberfläche bedingt ist [3]. In der nachfolgenden Arbeit wurde das Verhalten von Kationen mit stark ausgesprochener Adsorbierbarkeit (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+) sowie der verhältnismäßig schwach adsorbierter Alkali- und Erdalkalimetallkationen in sauren Lösungen untersucht. Die Versuche wurden mit glatten und platiniierten Platinelektroden (Pt/Pt) bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ausgeführt, wobei Ladekurve, potentiodynamische und Impedanzmessungen zur Verwendung kamen. Im letzten Falle wurde die in [12] beschriebene Meßanordnung ausgenutzt. Die angegebenen

¹ Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. KURT SCHWABE zu seinem 65. Geburtstag am 29. Mai 1970 gewidmet.

² Prof. A. N. FRUMKIN, O. A. PETRY, I. G. SCHCHIGOREV und W. A. SAFONOW, Lehrstuhl für Elektrochemie der Universität Moskau, Moskau (UdSSR).

Potentiale φ_r beziehen sich auf eine reversible Wasserstoffelektrode in derselben Lösung.

Abbildung 1 stellt die Ladekurven, Abb. 2 die potentiodynamischen Kurven einer Pt/Pt Elektrode in Gegenwart von Li^+ und Cs^+ Kationen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Messungen nach beiden Methoden und es ist ersichtlich, daß die Li^+ - und Cs^+ -Kationen die Gesamtmenge von adsorbiertem Wasserstoff nicht verändern, aber die Menge des schwach gebundenen verkleinern und die des fest gebundenen vergrößern. Der Effekt steigt beim Übergang von Li^+ zu Cs^+ , d. h. in derselben Reihenfolge wie die spezi-

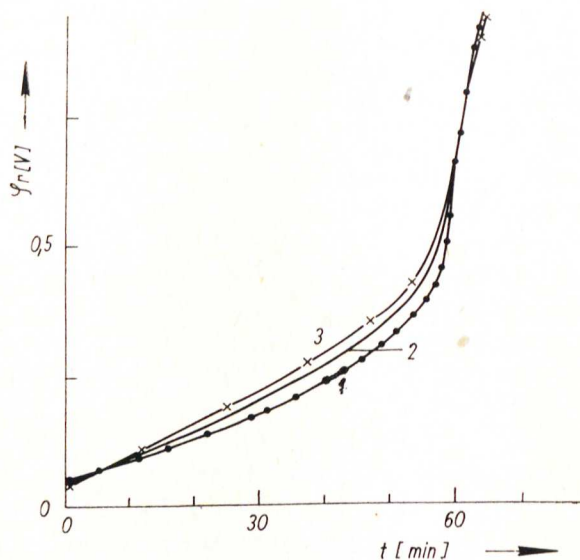


Abb. 1. Ladekurven einer Pt/Pt Elektrode in 0,1 n H_2SO_4 (1) und in Gegenwart von 0,7 n Li_2SO_4 (2) und 0,7 n Cs_2SO_4 (3)

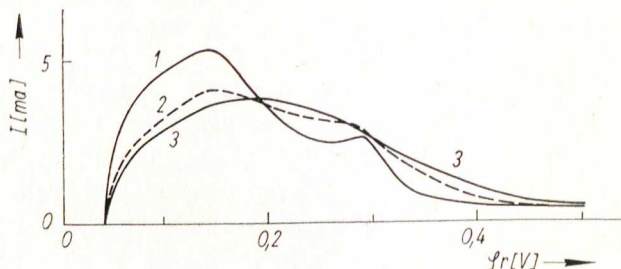


Abb. 2. Potentiodynamische Kurven einer Pt/Pt Elektrode in 0,1 n H_2SO_4 (1) und in Gegenwart von 0,7 n Li_2SO_4 (2) und 0,7 n Cs_2SO_4 (3). Geschwindigkeit, der Potentialveränderung 15 MV pro min

fische Adsorbierbarkeit von Alkalimetallkationen an Platin [13]. Der beobachtete Einfluß von Kationen ist wahrscheinlich durch elektrostatische Faktoren bedingt. Die Anwesenheit von Kationen in der Doppelschicht verstärkt die Festigkeit der Pt-H_{ads} Bindung bei kleinen Bedeckungsgraden der Oberfläche mit H_{ads}, bei denen die Dipole mit ihren negativen Enden der Lösung zugewandt sind. Bei höheren Bedeckungsgraden treten Dipole mit entgegengesetzter Orientierung auf [3, 7, 14, 15], deren Zahl durch die Kationenadsorption vermindert werden muß. Die Aufnahme von Lade- und potentiodynamischer Kurven im Sauerstoffgebiete zeigt, daß die Anwesenheit von Kationen in der Lösung das Auftreten von adsorbiertem Sauerstoff erleichtert und dessen Reduktion erschwert, wobei diese Effekte beim Übergange von Li⁺ zu Cs⁺ wiederum ansteigen. Da die Sauerstoffdipole, wenigstens bei kleinen Besetzungsgraden, mit ihren negativen Enden gegen die Lösung orientiert sind [15], kann die Einwirkung der anorganischen Kationen auf die Sauerstoffadsorption ebenso wie ihre Einwirkung auf die Adsorption von festgebundenem Wasserstoff gedeutet werden.

Eine ähnliche Einwirkung üben die Kationen Li⁺ und Cs⁺ auch auf die Wasserstoff- und Sauerstoffadsorption an einer glatten Platinelektrode, wie es aus Abb. 3 ersichtlich ist. Auf Abb. 3 ist auch eine in Gegenwart von Mg²⁺ aufgenommene potentiodynamische Kurve angeführt. Dieses Kation steht in seinem Verhalten bezüglich der Wasserstoff- und Sauerstoffadsorption dem Li⁺ Kation nahe, d. h.

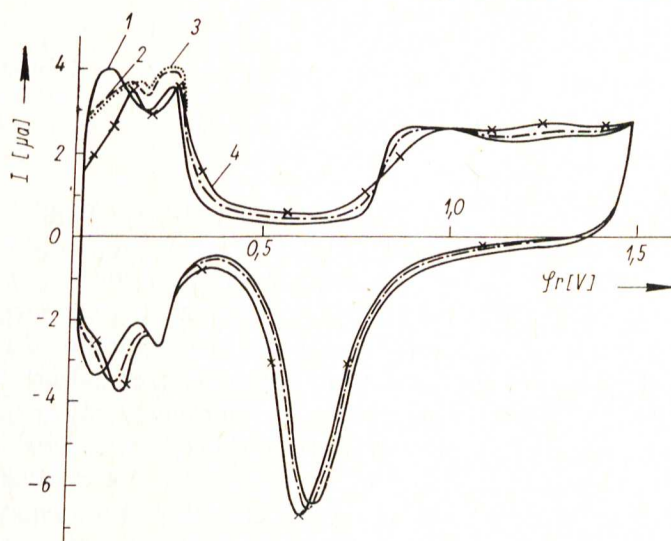


Abb. 3. Anodische und katodische potentiodynamische Kurven einer glatten Platinelektrode in 0,05 n H₂SO₄ (1) und in Gegenwart von 1 n Li₂SO₄ (2), MgSO₄ (3) und Cs₂SO₄ (4). Geschwindigkeit der Potentialveränderung 0,5 V pro s

muß in die Gruppe der verhältnismäßig schwach adsorbierter Katione eingeordnet werden. Um den Einfluß der Ca^{2+} und Ba^{2+} Kationen auf die Wasserstoffadsorption zu untersuchen wurden potentiodynamische Kurven in $0,05 \text{ n HCl} + 0,3 \text{ n CaCl}_2$ und $0,05 \text{ n HCl} + 0,3 \text{ n BaCl}_2$ aufgenommen. Ein merklicher Einfluß der Kationen auf die Wasserstoffadsorption konnte nicht festgestellt werden; vermutlich wird er durch die Einwirkung von Cl^- Anionen maskiert, deren Konzentration bei Einführung der Ca^{2+} und Ba^{2+} Ionen in die Lösung ansteigt.¹ Eine Vorstellung von der Einwirkung der Zn^{2+} , Pb^{2+} und Tl^+ Ionen auf die Adsorption von Wasserstoff an glattem Platin gibt Abb. 4, wo anodische potentiodynamische Kurven angeführt sind, erhalten nach langdauerndem Zyklieren der

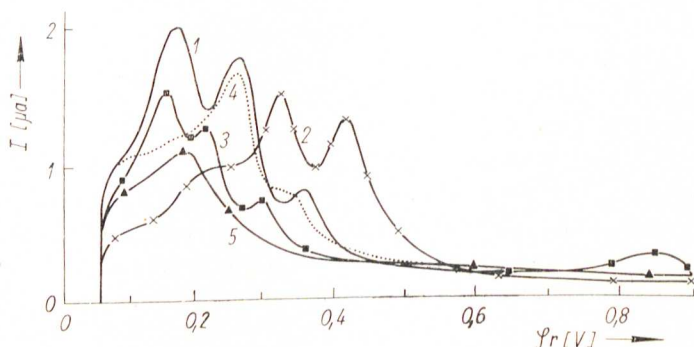


Abb. 4. Anodische potentiodynamische Kurven einer glatten Platinelektrode in $0,05 \text{ n HCl}$ (1) und in Gegenwart von 10^{-2} n ZnSO_4 (2), 10^{-5} n PbCl_2 (3), 10^{-6} n (4) und 10^{-5} n TlCl (5). Geschwindigkeit der Potentialveränderung $0,5 \text{ V pro s}$

Elektrode im φ_r Intervall von $50 \dots 900 \text{ MV}$. Die potentiodynamische Kurve der 10^{-5} n CdSO_4 Lösung, die auf Abb. 4 nicht angegeben ist, liegt zwischen der Kurve der Grundlösung und der Kurve die in Gegenwart von 10^{-5} n PbCl_2 erhalten wird. Die Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^+ -Kationen vermindern die Gesamtmenge des an Platin adsorbierten Wasserstoffs. Bei gleicher Konzentration der Lösungen steigt ihre Wirksamkeit in der Reihenfolge der spezifischen Adsorbierbarkeiten $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Tl}^+$ [8]. Bei niedriger Tl^+ -Konzentration wird vorzugsweise die Adsorption von schwachgebundenem Wasserstoff herabgesetzt, was durch den Einfluß von elektrostatischen Faktoren erklärt werden kann. Bei höheren Konzentrationen dieses Kations sowie von Cd^{2+} und Pb^{2+} , beobachtet man eine Herabsetzung der Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs, unabhängig von der Festigkeit der Pt-H_{ads} -Bindung. Dem zu Folge scheint bei der Adsorption

¹ Messungen in Perchloratlösungen wurden nicht ausgeführt, da das ClO_4^- Anion an Pt/Pt reduziert wird [16], was die Resultate fälschen könnte.

von Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^{2+} -Kationen die Blockierung der aktiven Adsorptionszentren der Wasserstoffadsorption durch die Kationen die Hauptrolle zu spielen. Dieser Schluß wird durch die in schwefelsauren Lösungen von Cd^{2+} - und Tl^{+} -Salzen erhaltenen potentiodynamischen Kurven bestätigt.

Interessante Resultate wurden erhalten bei der Aufnahme von potentiodynamischen Kurven in Lösungen, welche Zn^{2+} -Ionen enthielten. Die Einwirkung dieses Kations, welches schwächer adsorbiert wird als die Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^{+} -Kationen, kann bei genügend hohen Konzentrationen untersucht werden. Wie es aus der potentiodynamischen Kurve ersichtlich ist (Abb. 4), wird in Gegenwart von Zn^{2+} -Ionen die Adsorption des schwachgebundenen Wasserstoffs wesentlich herabgesetzt. Im Potentialgebiet der Ionisierung des fest gebundenen Wasserstoffs treten zwei Maxima auf. Ist das rechte, sich bei positiveren Potentialen befindende, Maximum durch die Desorption der adsorbierten Zn^{2+} -Kationen verursacht, so muß das linke Maximum durch die Ionisierung des adsorbierten Wasserstoffs bedingt sein. Daraus würde folgen, daß die Menge des festgebundenen Wasserstoffs in Gegenwart von Zn^{2+} -Ionen vergrößert wird. Das Zn^{2+} -Ion übt also auf die Wasserstoffadsorption eine der Einwirkung von Cs^{+} -Ionen ähnliche Wirkung aus, die aber stärker ausgesprochen ist.

Die Einwirkung der Zn^{2+} -, Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^{+} -Kationen auf die Wasserstoffadsorption wurde auch auf Grund von Kapazitätsmessungen mit Wechselstrom untersucht. Im Laufe der Messungen wurde die Elektrode stetig durch Veränderung des Potentials in den Grenzen zwischen 50 und 900 MV aktiviert.

Die Messungen der Impedanz der Platinelektrode zeigen, daß in Gegenwart von Zn^{2+} -, Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^{+} -Ionen in der Lösung die Austauschstromdichte der Reaktion $\text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{H}^{+} + e^{-}$ herabgesetzt wird. Bei gleicher Konzentration der Kationen fällt die Austauschstromdichte in der Reihenfolge $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^{+}$ ab, d. h. mit steigender spezifischer Adsorbierbarkeit der Kationen. Gelangt man aber durch zweckmäßige Wahl der Konzentrationen zu annähernd gleichen Bedeckungsgraden mit Wasserstoff, so beobachtet man auch annähernd gleiche Werte von Austauschstromdichten. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Einwirkung der Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Tl^{+} -Ionen auf die Austauschstromdichte in erster Näherung durch die Blockierung der aktiven Zentren der Oberfläche und durch die Verdrängung von Wasserstoffionen aus der elektrischen Doppelschicht bedingt ist.

Schrifttum

- [1] ŠLYGIN, A., und A. FRUMKIN: Acta physicochim. URSS 3 (1935) 791.
- [2] Долин, П. И., и Б. В. Эршлер: ЖФХ 14 (1940) 886; Acta physicochim. URSS 13 (1940) 747.
- [3] FRUMKIN, A. N.: Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering, ed. P. DELAHAY, Vol. 3. Intersc., New York 1963, p. 287.

- [4] BREITER, M. W.: *Electrochem. Processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag 1969.
- [5] PETRY, O. A., A. N. FRUMKIN und Y. G. KOTLOV: *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido*, Vol. 16 (1968) 367; *Электрохимия* **4** (1968) 774.
- [6] Вебер, Я., Ю. Б. Васильев и В. С. Багоцкий: *Электрохимия* **5** (1969) 323.
- [7] ŠLYGIN, A., und A. FRUMKIN: *Acta physicochim. URSS* **5** (1936) 819.
- [8] Обручева, А. Д.: *ЖФХ* **32** (1958) 2155; *ДАН СССР* **120** (1958) 1072; **142** (1962) 859.
- [9] BOWLES, B. G.: *Electrochim. Acta* **10** (1965) 717, 731.
- [10] Фрумкин, А. Н., Г. Н. Мансуров, В. Е. Казаринов и Н. А. Балашова: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **31** (1966) 806.
- [11] Токтабаева, Ф. М., Г. Д. Закумбаева и Д. В. Сокольский: *ДАН СССР* **180** (1968) 652.
- [12] Брыксин, И. Е., О. А. Петрий, И. Л. Щигорев и В. И. Вейс; *Электрохимия* **5** (1969) 482.
- [13] Петрий, О. А., А. Н. Фрумкин и И. Г. Щигорев: *Электрохимия* **6**, № 3 (1970).
- [14] FRUMKIN, A. N., N. A. BALASHOVA and V. E. KAZARINOV: *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 1011.
- [15] Петрий, О. А., А. Н. Фрумкин и Ю. Г. Котлов: *Электрохимия* **5** (1969) 735.
- [16] Васина, С. Я., и О. А. Петрий: *Электрохимия* **6** (1970) 242.