

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ И ПРИРОДА МЕТАЛЛА

Н.В.Федорович, А.Н.Фрумкин и Х.Э.Кейс

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва, СССР*

Поступило в редакцию 21 июля 1970

Исследовано восстановление анионов $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на вращающихся дисковых электродах из висмута, олова, свинца и кадмия. Показано, что зависимость скорости реакции от потенциала электрода и состава раствора определяется медленностью электрохимической стадии разряда. Исправленные тафелевские зависимости для реакций восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на разных электродах совпадают. Таким образом, влияние природы металла на скорость восстановления анионов в отсутствие специфической адсорбции определяется целиком строением двойного электрического слоя, которое в основном зависит от положения точки нулевого заряда.

Для исследования влияния строения двойного электрического слоя на электродах из разных металлов на скорость переноса электрона удобно использовать реакции восстановления некоторых анионов¹. Это связано с тем, что при восстановлении анионов, например $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$, специфическая адсорбция реагирующей частицы и продукта реакции в области высоких отрицательных потенциалов отсутствует и зависимость скорости реакции от природы электрода определяется только структурой двойного электрического слоя на этих металлах, т. е. значением ψ_1 -потенциала, величина и знак которого определяются положением потенциала нулевого заряда² ($\varphi_e = 0$).

В соответствии с этим выводом скорость реакции восстановления возрастает при переходе к электродам с более отрицательным $\varphi_e = 0$, для которых значение ψ_1 -потенциалов при $\varphi = \text{const}$ менее отрицательны, чем для электродов с более положительным значением потенциала нулевого заряда³. Исправленные на ψ_1 -эффект поляризационные кривые в растворах одинакового состава не должны зависеть от материала электрода^{2,4}. Учет влияния величины ψ_1 на изменение концентрации восстанавливающейся частицы и энергии активации реакции можно проводить методом построения поляризационных кривых в координатах $[\lg i + (n\psi_1 F/RT)]$ и $(\varphi - \psi_1)$, исправленных тафелевских зависимостей (ИТЗ), где i — плотность тока, φ — потенциал электрода⁴. Для расчета ИТЗ необходимо располагать данными по зависимости ψ_1 -потенциала от потенциала электрода и состава раствора. Указанный вывод был ранее подтвержден исследованием восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ на ртути, амальгаме таллия⁵, амальгаме индия⁶, свинце, кадмии⁷ и CrO_4^{2-} на амальгаме таллия^{4,8}. Однако, убедительность опытов со ртутью и амальгамами снижалась из-за отрицательной

адсорбции таллия и индия на границе амальгама/раствор при отрицательных потенциалах, что уменьшает различие между неисправленными на ψ_1 -эффект поляризационными кривыми ртути и амальгам^{5,6,8}. Для твердых электродов отсутствовали опытные данные по зависимости заряда от потенциала, необходимые для вычисления ψ_1 -потенциалов.

В последнее время были проведены достаточно точные измерения дифференциальной емкости и потенциала нулевого заряда висмута⁹, олова¹⁰, свинца¹¹, кадмия¹² было показано, что теория диффузного двойного слоя, развитая для ртути, применима к количественному описанию строения межфазной границы в случае этих электродов в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов. В связи с этим нами было проведено исследование восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на вращающихся дисковых электродах из свинца, кадмия, висмута и олова.

Экспериментальная часть

Снятие поляризационных кривых проводилось на установке, описанной в работах¹³. Для изготовления электродов использовались металлы той же марки, что и при измерениях дифференциальной емкости в работах⁹⁻¹²: свинец чистоты 99,9998%, кадмий 99,99999%, висмут 99,9999%, олово 99,999%.

Результаты и их обсуждение

Поверхность электродов из олова, свинца и кадмия перед каждым опытом полировалась и готовилась по методикам, разработанным в¹⁰⁻¹². Поверхность электрода из висмута в отличие от работы⁹ обрабатывалась механически специально приготовленным стеклянным порошком. Все используемые в работе реактивы подвергались многократной перекристаллизации, а растворы готовились на тридистиллате, очищенном от органических загрязнений активированным углем¹⁴. Ячейка и вся стеклянная посуда обрабатывалась по методике описанной в работе¹⁴. Поляризационные кривые исправлялись на остаточный ток. Все потенциалы даны в вольтах против нормального каломельного электрода.

Поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на электродах из олова (рис. 1, кривая 1), висмута (рис. 2, кривая 1), кадмия и свинца имеют одинаковую форму: восстановление начинается при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности металла, затем ток достигает значения предельного тока и при потенциалах, лежащих в области точки нулевого заряда соответствующих электродов наблюдается уменьшение тока. После прохождения через минимум скорость реакции вновь возрастает с ростом отрицательного значения потенциала. Исследование i , φ -кривых на электродах при различных скоростях вращения показало, что предельные токи являются диффузионными и совпадают с рассчитанными по уравнению Левича для дискового электрода с точностью 1–2%, что свидетельствует о ламинарном режиме размешивания жидкости; токи в минимуме кривой в разбавленных растворах практически не зависят от скорости вращения и, следовательно, являются кинетическими токами.

Скорость реакции восстановления исследованных анионов возрастает с увеличением концентрации постороннего электролита и увеличением радиуса катиона онфа, причем снятие торможения реакции восстановления анионов наблюдается при тем меньших концентрациях фона, чем более отрицателен потенциал нулевого заряда. Наблюдаемые зависимости скорости восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на всех исследованных твердых электродах от потенциала электрода, природы и концентрации индифферентного электролита аналогичны зависимостям для этих реакций, которые наблюдаются на ртутном капельном электроде^{1,5,15} и могут быть объяснены медленностью электрохимической стадии разряда анионов. Для количественной проверки применимости теории замедленного разряда к реакциям восстановления в работах^{5,16} был предложен метод определения заряда реагирующей частицы n_1 из зависимости скорости реакции от концентрации катионов фона. Для расчета n_1 использовалось соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\varphi - (RT/n_2 F) \ln c} = - \frac{n_1}{n_2},$$

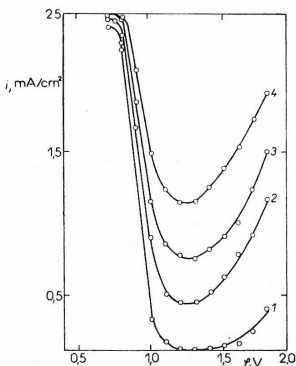


Рис. 1

Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N\text{-Na}_2S_2O_8$ на вращающемся электроде из олова

Конц. NaF: 1 $0,4 \cdot 10^{-2}$; 2 $0,9 \cdot 10^{-2}$; 3 $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4 $1,9 \cdot 10^{-2}N$. Скорость вращения электрода $m = 15\,000$ об/мин.

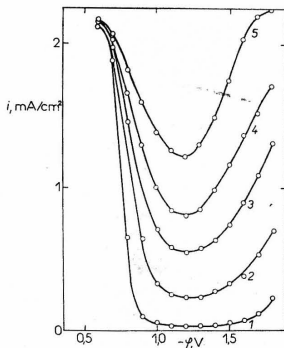


Рис. 2

Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N\text{-Na}_2S_4O_6$ на вращающемся электроде из висмута

Конц. NaF: 1 $0,9 \cdot 10^{-2}$; 2 $2,9 \cdot 10^{-2}$; 3 $4,9 \cdot 10^{-2}$; 4 $6,9 \cdot 10^{-2}$; 5 $9,9 \cdot 10^{-2}N$. $m = 15\,000$ об/мин.

где i — кинетический ток реакции восстановления анионов, n_2 — заряд катиона фона. Экспериментальные токи исправлялись на концентрационную поляризацию по теории концентрационной поляризации на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях. Определение n_1 поризоводилось в растворах $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ в присутствии различных концентраций NaF. Как видно из рис. 3 и 4, для всех электродов наблюдается линейная зависимость $\lg i$ от $\lg c$ и рассчитанные из этой зависимости значения n_1 близки к теоретическим значениям: средние значения заряда для $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ $n_1 = -1,9$. Нами были сделаны аналогичные расчеты заменяя концентрацию на среднюю активность ионов, что однако практически не сказывается на результатах.

На рис. 5 и 6 приведены $\lg i$, ϕ -кривые, полученные с растворами $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 9 \cdot 10^{-3}\text{N-NaF}$ и $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 9 \cdot 10^{-3}\text{N-NaF}$ на вращающихся дисковых электродах из указанных металлов после исправления на концентрационную поляризацию. Значение потенциалов нулевого заряда V_i , Sn, Pb и Cd равны соответственно $-0,67$, $-0,76$, $-0,84$ и $-1,04$ в и скорость реакции восстановления исследованных анионов при всех потенциалах закономерно возрастает при переходе к электродам с более отрицательными значениями потенциала нулевого заряда. Это увеличение скорости особенно сильно выражено в области потенциалов нулевых зарядов электрода и уменьшается

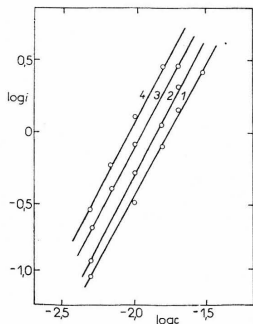


Рис. 3

Зависимость скорости восстановления $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{SO}_8$ от концентрации NaF на электродах из 1 Bi, 2 Sn, 3 Pb, 4 Cd

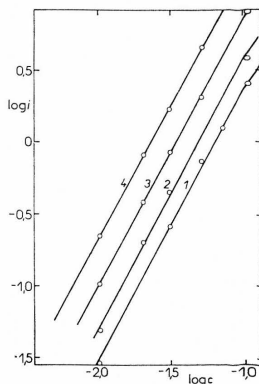


Рис. 4

Зависимость скорости восстановления $10^{-3}\text{N-Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ от концентрации NaF на электродах из: 1 Bi, 2 Sn, 3 Pb, 4 Cd

с увеличением отрицательного значения потенциала электрода, что связано с логарифмической зависимостью ψ_1 -потенциала от φ . Скорости реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на Bi и Cd отличаются более чем на порядок. Для расчета ИТЗ использовался вычисленный по теории диффузного двойного слоя потенциал на внешней плоскости Гельмгольца, т. е. предполагалось, что $\psi_1 = \psi_0$. Необходимые для вычисления ψ_0 -потенциала заряды поверхности находились численным интегрированием экспериментальных кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в соответствующих растворах по данным работ⁹⁻¹². Из сравнения величин ψ_0 -потенциалов для разных электродов (рис. 7) видно, что различия в значениях ψ_0 -потенциала наиболее велики в области $\varphi_e = 0$ и уменьшаются с ростом отрицательных зарядов поверхности. С использованием рассчитанных значений ψ_0 -потенциала по данным работ⁹⁻¹² были получены исправленные тафелевские зависимости^{8,9} (рис. 8). Как видно, ИТЗ восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ для электродов из разных металлов попадают на одну прямую со значением α для $S_2O_8^{2-}$ равную 0,22, а для аниона $S_4O_6^{2-}$ $\alpha = 0,24$. Ранее нами было получено более высокое значение для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$, а именно $\alpha = 0,28 \pm 0,02$ (см.⁵). Приведенное здесь значение, полученное обработкой экспериментального материала по методу наименьших квадратов, следует считать более надежным (рис. 9).

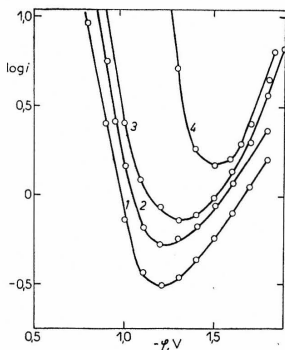


Рис. 5

Зависимость скорости восстановления $10^{-3}N-Na_2S_2O_8$ от потенциала в присутствии $9 \cdot 10^{-3}N-NaF$ на электродах из: 1 Bi, 2 Sn, 3 Pb, 4 Cd

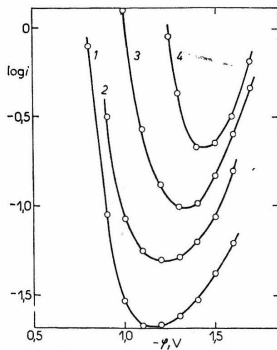


Рис. 6

Зависимость скорости восстановления $10^{-3}N-Na_2S_4O_6$ от потенциала в присутствии $9 \cdot 10^{-3}N-NaF$ на электродах из: 1 Bi, 2 Sn, 3 Pb, 4 Cd

В отличие от ртутного капельного электрода и капельных электродов из амальгам индия и таллия на твердых электродах не наблюдается отклонения от линейности ИТЗ реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ при потенциалах близких к $\varphi_{\text{с}}=0$ для указанных электродов. Увеличение скорости восстановления цтм_8^{2-} в этой области потенциалов объяснялось ранее⁵ специфической адсорбцией иона $S_2O_8^{2-}$, причем предполагалось, что величина специфической адсорбции $S_2O_8^{2-}$ такая же, как и для аниона SO_4^{2-} (см.¹⁷). По данным авторов⁹⁻¹² специфическая адсорбция аниона SO_4^{2-} на висмуте, олове и кадмии отсутствует, а на свинце она меньше, чем на ртути и, возможно, с этим связано различие в ИТЗ для ртутного и твердых электродов. Вопрос этот требует однако дальнейшего исследования.

Независимость ИТЗ от природы металла показывает, что несмотря на различие работ выхода электрона в вакуум для разных металлов, работа выхода электрона в раствор электролита при заданном потенциале одинакова и, что, следовательно, работа выхода электрона в вакуум не входит непосредственно в уравнения электрохимической кинетики, как это было показано Темкиным и Фрумкинским¹⁸ (см. также¹⁹). Указанный вывод получил в последнее время подтверждение исследованием фотоэмиссии электронов в растворы электролитов²⁰.

Совпадение ИТЗ для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на различных металлах указывает, что при отрицательных потенциалах центр заряда при восстановлении анионов на этих электродах должен располагаться близко к внешней плоскости Гельмгольца. Эти данные расходятся с выводами работы Фауцета²¹, автор которой объясняет зависимость скорости реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ от радиуса катиона фона не специфической адсорбции катионов,

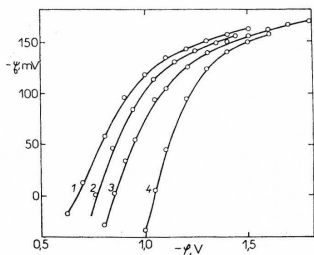


Рис. 7

Зависимость ψ_1 от потенциала электрода в $10^{-2}N\text{-NaF}$ на электродах из 1 Cd, 2 Pb, 3 Sn, 4 Bi

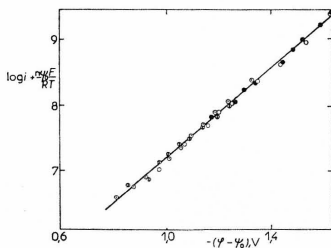


Рис. 8

Исправленные тафельские зависимости восстановления $10^{-3}N\text{-Na}_2S_2O_8$ в присутствии $9 \cdot 10^{-3}N\text{-NaF}$ на электродах из: $\odot$ Bi, $\circ$ Sn, $\square$ Pb, $\bullet$ Cd

в частности катиона цезия, как это было предложено ранее^{1,5}, а изменением положения центра заряда реагирующей частицы по отношению к внешней плоскости Гельмгольца при изменении радиуса гидратированных катионов фона (эффект электрострикции). Нам кажется однако маловероятным существенное отклонение положения центра заряда реагирующей частицы от внешней плоскости Гельмгольца в случае двузарядных и, следовательно, достаточно прочно сольватированных анионов. Кроме того, остается неясным, почему Фауцет не учитывает возможность аналогичного эффекта электрострикции сольватной оболочки реагирующего аниона.

Подтверждением предположения о решающем значении специфической адсорбции катионов, и взаимодействия между катионами фона и реагирующими анионами, которые вероятно взаимно связаны, является полученная нами ранее²² и проверенная в последнее время в нашей лаборатории зависимость эн- Δ -активации реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ от природы катиона фона. Из зависимости скорости реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ от температуры при $\varphi = -1,0$ в в растворах $10^{-3}N-Na_2S_2O_8$ с добавками $3 \cdot 10^{-3}N-NaF$, KF и $CsCl$ были рассчитаны энергии активации. Кажущаяся энергия активации реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ изменяется при переходе от Na^+ к Cs^+ от 4,1 ккал. до -2 ккал, соответственно. Полученные данные указывают на значение специфической адсорбции катионов и взаимодействия катионов с соседними анионами. Последнее можно формулировать, как проявление локального ψ_1 -потенциала вследствие дискретности двойного слоя, или как образование катионных мостиков (ионных пар). Эти явления должны быть сильнее всего выражены у наименее гидратированного катиона Cs^+ и убывать с уменьшением радиуса и увеличением энергии гидратации катиона, а также с повышением температуры. Это может привести к нулевому или даже отрицательному значению кажущейся энергии активации, как это имеет место в случае цезия, несмотря на то, что истинная энергия активации имеет положительное значение. По мере уменьше-

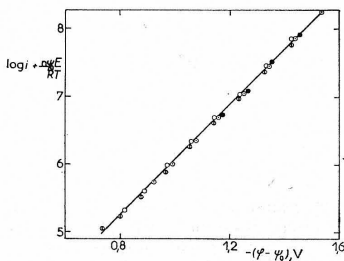


Рис. 9

Исправленные тафелевские зависимости восстановления $10^{-3}N-Na_2S_4O_6$ в присутствии $9 \cdot 10^{-3}N-NaF$ на электродах из: $\odot$ Bi, $\circ$ Sn, $\odot$ Pb, $\bullet$ Cd

ния адсорбируемости и увеличении гидратации катионов, т. е. при переходе от Cs^+ к K^+ и Na^+ энергия активации должна возрастать, что наблюдается на опыте. Для более точного выяснения механизма влияния природы катионов фона на скорость восстановления анионов нам кажется необходимым провести определение ИТЗ реакции восстановления анионов на различных металлах в растворах содержащих различные катионы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова Т. А.: Докл. Акад. Наук СССР 65, 517 (1949); Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.: Докл. Акад. Наук СССР 80, 907 (1951); Ж. физ. хим. 29, 1827 (1955); Frumkin A., Nikolaeva-Fedorovich N.: *Progress in Polarography*, p. 223. Interscience N. Y. 1962.
2. Фрумкин А. Н.: Успехи химии 24, 933 (1955); Z. Elektrochem. 59, 807 (1955); *Труды 4-го Совещания по электрохимии*, стр. 31. Изд. Акад. Наук СССР, Москва 1959; *Consultants Bureau*, Vol. I, p. 39. New York, 1961. Электрохимия 1, 394 (1965).
3. Николаева Н. В., Шапиро Н. С., Фрумкин А. Н.: Докл. Акад. Наук СССР 86, 581 (1952); Дьяков А. А. 93, 685 (1953); Николаева Н. В., Гроссман А. А.: Докл. Акад. Наук СССР 95, 1013 (1954); Калиш Т. В., Фрумкин А. Н., Ж. физ. хим. 28, 801 (1954); Delahay P., Kleinerman M.: J. 1013 (1954); Am. Chem. Soc. 82, 4509 (1960).
4. Asada K., Delahay P., Sundaram A.: J. Am. Chem. Soc. 83, 3396 (1961).
5. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович: Докл. Акад. Наук СССР 147, 878 (1962); Frumkin A. N., Petry O. A., Nikolaeva-Fedorovich N. V.: *Electrochim. Acta* 8, 177 (1963).
6. Николаева-Федорович Н. В., Яковлева Е. В., Рыбалка К. В.: Электрохимия 3, 1502 (1967); Яковлева Е. В., Николаева-Федорович Н. В.: Электрохимия 6, 35 (1970).
7. Рыбаков Б. Н., Николаева-Федорович Н. В., Жутаева Г. В.: Ж. физ. хим. 38, 500 (1964); Николаева-Федорович Н. В., Рыбаков Б. Н., Радиошкина К. А.: Электрохимия 3, 1086 (1967).
8. Delahay P., Kleinerman M.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4509 (1960).
9. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я.: Электрохимия 2, 604 (1966).
10. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И.: Электрохимия, в печати.
11. Рыбалка К. В., Лейкис Д. И.: Электрохимия 3, 383 (1967).
12. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И.: Электрохимия 4, 745 (1968).
13. Белянчиков М. П., Плесков Ю. В., Поминов В. Г.: Ж. физ. хим. 34, 1640 (1960); Рыбаков Б. Н., Николаева-Федорович Н. В., Радиошкина К. А.: Электрохимия 3, 1086 (1967).
14. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В.: Электрохимия 3, 3 (1967).
15. Žežula I.: Chem. listy 47, 492 (1953); этот журнал 33, 18 (1968).
16. Фрумкин А. Н., Петрий О. А.: Докл. Акад. Наук СССР 147, 418 (1962); Frumkin A. N., Petry O. A., Nikolaeva-Fedorovich N. V.: *Electrochim. Acta* 8, 177 (1963).
17. Калиш Т. В., Фрумкин А. Н.: Ж. физ. хим. 28, 473 (1954).
18. Темкин М. И., Фрумкин А. Н.: Ж. физ. хим. 29, 1513 (1955).
19. Frumkin A. N.: J. Electroanal. Chem. 9, 173 (1965); Parsons R.: Surf. Sci. 2, 418 (1964).
20. Ротенберг З. А., Плесков Ю. В.: Электрохимия 4, 826 (1968); J. Electroanal. Chem. 20, 1 (1969).
21. Fawcett W.: J. Electroanal. Chem. 22, 19 (1969).
22. Николаева-Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б.: *Труды 4-го Совещания по электрохимии*, стр. 156; Изд. АН СССР, Москва 1959; *Consultants Bureau*, Vol. I, p. 183. New York 1961; *Вестник Моск. Госуд. Унив., сер. Химия*, № 3, стр. 40 (1962).