

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. П. БИРИНЦЕВА и Б. Н. КАБАНОВ

О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 II 1960)

Для выяснения строения двойного слоя необходимо знание потенциала нулевого заряда. Адсорбционными методами было показано, что на восстановленной Pt потенциал нулевого заряда φ_n равен в растворе Na_2SO_4 около 0,11—0,15 в (¹, ²), в растворе NaCl 0,05 и в растворе NaBr 0,02 в (¹) по норм. вод. электроду. Менее точным методом краевого угла пузырьков газа получено в растворе H_2SO_4 значение φ_n , равное 0,27 в (³). Недавно новым методом скрещенных нитей было найдено значение φ_n , равное 0,2 в (⁴).

Однако методом измерения емкости переменным током в ряде работ получены более положительные значения для φ_n , равные 0,6—1,1 в (⁵, ⁶). Была обнаружена сильная зависимость последнего от pH раствора: φ_n изменяется от +0,5 до -0,35 в с изменением pH от 1 до 12 (⁷). Расчет из работы выхода электронов дает значение $\varphi_n = 0,6—0,7$ в (⁶). Следует заметить, что из адсорбционных измерений вытекает, что на окисленной платине $\varphi_n = 0,7—0,9$ в (¹, ²). В связи с противоречивостью данных по потенциалу нулевого заряда на платине, мы считали необходимым более обстоятельно исследовать емкость двойного слоя на платине.

В настоящей работе измерена емкость гладкого платинового электрода в сернокислых растворах различной концентрации при различных частотах переменного тока. Методика измерения емкости описана в предыдущей нашей работе (⁸). Эквивалентная электроду схема представляется как последовательное соединение емкости C_1 и сопротивления R_2 .

Зависимость измеренной таким образом емкости платинового электрода от потенциала при различных частотах в растворах 0,01 N H_2SO_4 и 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{N}$ H_2SO_4 представлена на рис. 1 и 2, из которых видно, что кривые емкости при низких частотах, независимо от концентрации растворов, проходят через довольно острый минимум при потенциале, близком к 0,5 в. Однако при увеличении частоты переменного тока форма кривой емкости изменяется, и при частоте 200 кгц левый подъем на кривой емкости исчезает совсем*. Такая сильная зависимость величины емкости и формы кривой от частоты, а также величина сдвига фаз говорят о том, что при низких частотах измеряется псевдоемкость (⁹), которая исчезает полностью только при высоких частотах. На гладкой платине из-за наличия адсорбированных атомов даже в «двойнослойной» области обнаруживается небольшая псевдоемкость при низких частотах (¹⁰, ⁸), и кривая емкости проходит через минимум, соответствующий, по-видимому, потенциалу наименьшей адсорбции атомов на Pt. Таким образом, минимум на кривых емкости платинового электрода при низких частотах является результатом пересечения двух кривых адсорбционной емкости, соответствующих двум процессам: процессу разряда ионов и ионизации адсорбированных атомов водорода с одной стороны (⁹, ⁸) и процессу посадки и снятия адсорбиро-

* В первом из этих растворов нельзя было довести измерения до столь больших частот, как во втором, из-за большего удельного сопротивления первого раствора.

ванного кислорода — с другой стороны (¹¹⁻¹³). По-видимому, подобным образом можно объяснить и минимум емкости при потенциале 1,07в, который наблюдал Робертсон (⁵) на Pt в 1N HCl. В результате перемещения потенциала окисления платины (¹⁴) и области адсорбции водорода в сторону более отрицательных потенциалов сдвигается минимум на кривых емкости, полученных нами при низких частотах (рис. 3). Как видно из сравнения рис. 3 с данными (⁷), положение этого минимума емкости по потенциалу совпадает со значениями потенциалов нулевого заряда, приведенными в статье В. Л. Хейфеца и Б. С. Красикова, полученными при одинаковых

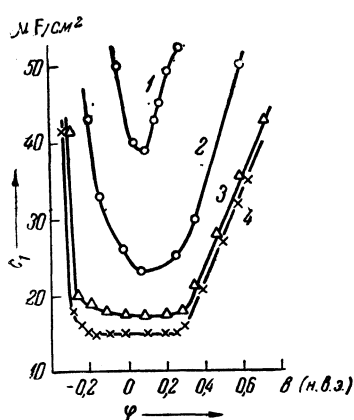


Рис. 1. Кривые зависимости емкости от потенциала в растворе 0,01 N H₂SO₄ при различных частотах: 1 — 0,2 кГц; 2 — 1 кГц; 3 — 5 кГц; 4 — 10 кГц

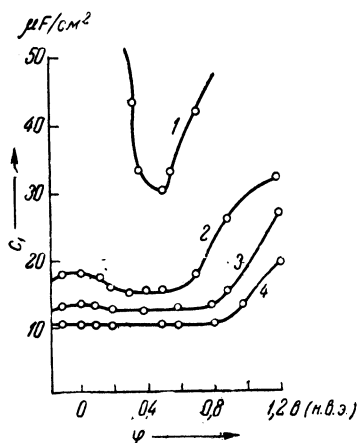


Рис. 2. Кривые зависимости емкости от потенциала в растворе 1 N Na₂SO₄ + 0,01 N H₂SO₄ при различных частотах: 1 — 1 кГц; 2 — 20 кГц; 3 — 100 кГц; 4 — 200 кГц

рН. Эти авторы, не исследовав изменения формы кривой емкости с частотой переменного тока и измеряя емкость при низкой частоте (50 гц), пришли к выводу, что минимум соответствует точке максимальной диффузности двойного слоя, т. е. потенциалу нулевого заряда, с чем, очевидно, нельзя согласиться.

Для того, чтобы можно было с достаточной точностью измерить емкость двойного слоя на восстановленной платине в области нулевого потенциала в разбавленных растворах, необходимо исключить адсорбционную емкость по водороду. Увеличивая частоту переменного тока, можно достичь предела, когда будет измеряться только емкость двойного слоя (что мы имеем при рН 2, по-видимому, при частоте 200 кГц (рис. 2)). Между тем в разбавленных растворах из-за большого сопротивления раствора при таких частотах мала чувствительность моста к емкости, поэтому в случае 0,01N растворов мы ограничились измерениями при частоте 10 кГц и пошли по пути дальнейшего уменьшения концентрации ионов водорода в растворе, чтобы сдвинуть область адсорбции водорода от нулевой точки в сторону более отрицательных потенциалов (⁹). На рис. 4 представлены кривые изменения емкости с потенциалом при частоте 10 кГц в 0,01 N растворах Na₂SO₄ с различной концентрацией водородных ионов. В растворе с рН 5 при этой частоте и при потенциалах положительнее 0,05 в псевдоемкость почти отсутствует (рис. 4, 3) и измеряется емкость двойного слоя (угол сдвига фаз здесь равен 90°). Однако, как видно на рис. 4, минимума емкости в нулевой точке нет.

Чтобы попытаться объяснить это, следует рассмотреть особенности двойного слоя на платине и других подобных металлах. На многих твердых металлах имеется значительная дисперсия емкости с частотой и, что особенно важно, величина емкости при достаточно высоких частотах имеет малую величину даже при больших концентрациях раствора (^{15-17, 5, 6, 8}).

Например, по нашим данным, при частоте 20 кГц в подкисленном 1*N* растворе Na_2SO_4 емкость равна 16, а при частоте 200 кГц — 11 μF на 1 cm^2 видимой поверхности, причем в области потенциала нулевого заряда нет подъема, характеризующего в случае ртутного или свинцового электродов деформацию анионов (рис. 2). Если принять, что при частоте 200 кГц измеряемая поверхность практически равна видимой, то емкость в близкой

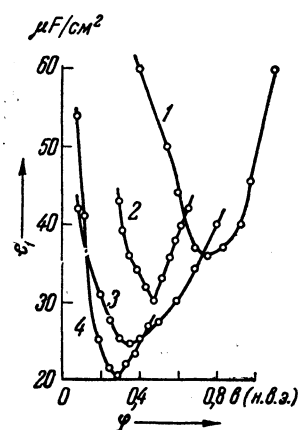


Рис. 3. Кривые зависимости емкости от потенциала ($\nu = 1$ кГц) в различных растворах: 1 — 1 *N* H_2SO_4 ; 2 — 0,01 *N* H_2SO_4 ; 3 — 0,01 *N* $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,0001$ *N* H_2SO_4 ; 4 — 0,01 *N* $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,00002$ *N* H_2SO_4

катодной области оказывается в полтора раза, а в анодной (т. е. положительнее нулевой точки) в 3—4 раза ниже, чем в случае ртути. Дисперсия, не связанная с адсорбционной псевдоемкостью, может быть объяснена геометрической неоднородностью твердой поверхности (микротрещины и поры). Причина же низкого общего значения емкости в широкой области потенциалов при всех частотах, при которых не сказывается адсорбционная псевдоемкость, не ясна. Возможно, что она заключается в уменьшенной электронной плотности в металле у поверхности, в связи с наличием хемосорбции атомов кислорода и водорода* или в раздвижении обкладок двойного электрического слоя при образовании атомного адсорбционного слоя хотя бы на части поверхности (¹⁸). Небольшая хемосорбция имеется даже в пределах «двойнослойной» области потенциалов. В отличие от уменьшения электронной плотности, наблюдаемого в случае германия (¹⁹), эффект понижения электронной плотности в случае металлов не должен быть связан тесно с нулевой точкой, а должен наблюдаться во всей области потенциалов, в ко-

торой имеется адсорбция атомов и, следовательно, уменьшение плотности зарядов двойного слоя.

Уменьшение заряда поверхности из-за диффузности электронной обкладки двойного слоя должно приводить при том же потенциале к увеличению диффузности ионной обкладки, т. е. к добавочному снижению емкости и к расширению области потенциалов, в которой сказывается влияние нулевой точки на емкость (ширина минимума). Дополнительное «размывание» минимума может происходить из-за физической и химической неоднородности поликристаллической поверхности, поскольку разные кристаллические грани, вероятно, могут отличаться по потенциалу нулевого заряда на десятки и сотни милливольт, а химически различные (из-за адсорбции атомов) участки — на сотни милливольт. Вследствие диффузности электронной обкладки должен резко уменьшаться эффект и от деформации анионов. Все же, вероятно, при учете всех этих факторов можно было бы ожидать хотя и небольшие, но выходящие за пределы ошибки опыта изменения емкости с потенциалом, которые мы на опыте не наблюдали.

Емкость, измеряемая при высоких частотах, увеличивается только при сильно положительных потенциалах (рис. 2). Макмаллен и Хакерман (⁶);

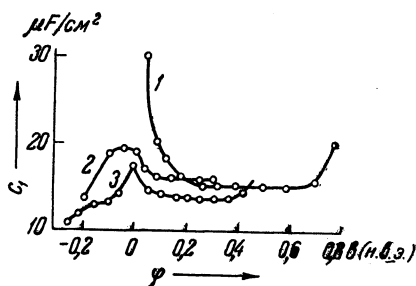


Рис. 4. Кривые изменения емкости с потенциалом ($\nu = 10$ кГц) в растворе 0,01 *N* Na_2SO_4 с различным значением pH: 1 — pH 2; 2 — pH 3; 3 — pH 5

* Аналогичное предположение имеется в работе (¹⁷).

считают, что этот подъем связан с деформацией анионов на чистой поверхности платины и, исходя из этого, принимают $\varphi_n = 0,8 \pm 0,2$ в. Однако судя по уменьшенному сдвигу фаз, это увеличение емкости связано с псевдоемкостью, которая определяется скоростью реакции посадки и снятия кислорода с платины (¹², ¹³). Лишь частично увеличение емкости с потенциалом может быть связано с деформацией анионов на платине, но, очевидно, на платине, покрытой адсорбированным кислородом (¹, ²), так как весьма вероятно, что приведенное значение является потенциалом нулевого заряда окисленной, а не чистой платины.

Из всего изложенного следует, что метод измерения емкости двойного слоя переменным током в разбавленных и концентрированных растворах в случае платинового электрода не дает возможности определить положение потенциала нулевого заряда. Значения потенциалов нулевого заряда платины, полученные этим методом (⁵⁻⁷) не верны. Точность результата расчета φ_n из работы выхода электрона вызывает сомнение (⁶), так как не ясно, в какой степени при измерении работ выхода была достигнута идентичность состояния поверхности таких различных металлов, как Pt и Hg. Рассмотрение имеющихся в литературе данных по экспериментальному определению нулевых точек платины позволяет заключить, что наиболее правильными являются данные, полученные адсорбционными методами (в частности 0,15 в в 1N растворе Na₂SO₄).

Считаем приятным долгом поблагодарить акад. А. Н. Фрумкина за участие в обсуждении результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, *Acta phys. chim. URSS*, **4**, 911 (1936). ² Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, **20**, 449 (1938); Н. А. Балашова, *ДАН*, **103**, 639 (1955). ³ А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **4**, 529 (1933). ⁴ Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов, *ДАН*, **128**, 981 (1959). ⁵ W. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 194 (1953). ⁶ J. J. Mc Mullen, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 341 (1959); P. V. Rorat, N. Hackerman, *J. Phys. Chim.*, **62**, 1198 (1958). ⁷ В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, *ДАН*, **109**, 586 (1956). ⁸ Т. П. Биринцева, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **33**, 844 (1959). ⁹ П. И. Долин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 886 (1940). ¹⁰ Б. В. Эршлер, *Acta phys. chim. URSS*, **7**, 397 (1937). ¹¹ А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, *Acta phys. chim. URSS*, **3**, 791 (1936). ¹² А. Д. Обручева, *ЖФХ*, **24**, 1448 (1952). ¹³ M. Becker, M. Breiter, *Zs. Elektrochem.*, **60**, 1080 (1956). ¹⁴ K. J. Vetter, D. Berndt, *Zs. Elektrochem.*, **62**, 378 (1958). ¹⁵ К. И. Розенталь, П. И. Долин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **19**, 601 (1945). ¹⁶ В. В. Лосев, *ДАН*, **88**, 499 (1953). ¹⁷ А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **22**, 1390 (1948). ¹⁸ Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **28**, 1025, (1954). ¹⁹ K. Voelkenkamp, H. Engel, *Zs. Elektrochem.*, **61**, 1184 (1957); Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **33**, 441 (1959).