

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПЛАТИНЫ И АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 22 I 1971)

Платиновый электрод — один из наиболее изученных твердых электродов⁽¹⁾. В водных растворах плотность ϵ полного заряда складывается из плотности α , израсходованной на разряд H^+ до состояния адсорбированных атомов, и плотности ρ свободного заряда, $\epsilon = \alpha + \rho$ ⁽²⁾. Ряд новых результатов⁽³⁾ получен путем измерения эстанса (термин, введенный нами ранее для производной поверхностного натяжения твердого тела γ по ϵ , $\gamma_\epsilon = \partial\gamma / \partial\epsilon$, estance). Эти данные были нами истолкованы следующим образом. На Pt в водных растворах кислот (H_2SO_4 , $HClO_4$) существует эффект внутреннего перехода адсорбированного H: острый пик эстанса, найденный при потенциале $\phi = 0,1$ в (всюду отн. р.в.э.) сохраняется на частоте $f > 200$ кГц за счет перехода H из состояния H_e (по-видимому, над каждым атомом Pt) в состояние H_m (внутри куба решетки, под каждым вторым атомом Pt). Переход вызван изменением ϕ и описывается внутренней емкостью $(\partial\alpha_1 / \partial\phi)_\alpha = -(\partial\alpha_2 / \partial\phi)_\alpha$, где α_1 и α_2 — поверхностные плотности H_m и H_e (выражены через расход заряда на разряд H^+), $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$.

С ростом частоты от нуля пик (см. рис. 1) поднимается со дна впадины эстанса, границы которой, разделенные интервалом $\Phi = 0,15$ в, от частоты не зависят (теория этих явлений дана ниже). Отсюда следует, что заполнение H_m занимает интервал 0,15 в с центром вблизи $\phi = 0,1$ в, т. е. начинается позже и заканчивается раньше заполнения H_e . При расположении H_m над атомом Pt для этого понадобился бы монослой, на что не хватило бы всего водорода ($H_m + H_e$) при $\phi > 0$. Отсюда предельные заполнения: $\max \alpha_1 = Q = 104$ мкул/см², $\max \alpha_2 = 2Q$. Адсорбция H_m проходит при заполнении H_e , близком к половине предельного. Впадина равновесного эстанса при 0,1 в и уступ эстанса при 0,04 в обусловлены обнаруженным здесь эффектом перерыва адсорбции: при катодном изменении ϕ из-за взаимного влияния H_m и H_e адсорбция H_e прерывается адсорбцией H_m и переходит в десорбцию, но возобновляется после заполнения H_m и продолжается при $\phi < 0$, на что указывает также подъем эстанса, заходящий⁽³⁾ за $-0,1$ в при высоких f .

Растущий с частотой (вопреки прекращению разряда H^+) максимум эстанса вблизи 0,2 в мы не можем объяснить иначе, как вызываемую катодным сдвигом ϕ дехемосорбцию воды независимо от того, занимает H освобожденные на поверхности Pt места (максимум емкости на низких f) или нет (высокие f). Этот вывод подтверждается тем, что при $\phi < 0,2$ в влияние воды на адсорбцию H не существенно: пик эстанса, впадина, ее края и низкий уровень выделяющегося тепла ($|T\Delta S| < 1$ ккал/фарадей, T — температура, ΔS — энтропия адсорбции) сохраняются при сильном увеличении концентрации кислоты⁽³⁾.

Интенсивная и экстенсивная компоненты эстанса. При постоянной площади электрода Ω из $\gamma = \gamma(\alpha, \phi)$ следует для эстанса

$$\partial\gamma / \partial\epsilon = (\partial\gamma / \partial\alpha)_\phi d\alpha / d\epsilon + (\partial\gamma / \partial\phi)_\alpha d\phi / d\epsilon = \text{Ext } \gamma_\epsilon + \text{Int } \gamma_\epsilon, \quad (1)$$

где Ext и Int — экстенсивная и интенсивная компоненты, разделение которых обеспечено их разной зависимостью от f , например, $da / d\epsilon \rightarrow 0$

при $f \rightarrow \infty$. Отсюда

$$(\partial\alpha / \partial\theta)_\varphi = -\alpha - (1 + \tau)^{-1} (d\varepsilon / d\varphi) \text{Ext} (\partial\gamma / \partial\varepsilon) \quad (2)$$

— изменение α с относительной упругой деформацией поверхности θ .
Здесь $\tau = (\partial\rho / \partial\alpha)_\varphi$.

Введем $\omega = 2\pi f$, $\lambda = \omega / k$, где k — константа скорости установления равновесия, и $\varkappa = (\partial\rho / \partial\varphi)_\infty / (d\varepsilon / d\varphi)_\infty$ — отношение емкости при $f \rightarrow \infty$ к емкости при $f \rightarrow 0$. Для $\varphi = \Delta\varphi \exp i\omega t + \text{const}$, где t — время,



Рис. 1

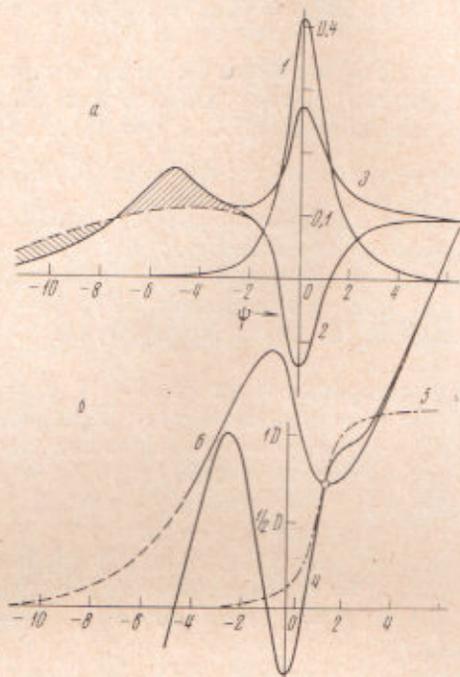


Рис. 2

Рис. 1. Осциллограммы эстанс — потенциал на платине в 1 N H_2SO_4 , полученные одной разверткой потенциала на двух частотах 2,6 (нижняя кривая) и 22,5 кГц (верхняя; усиление больше в 1,27 раза по сравнению с нижней) — от 0,47 до -0,09 в (слева направо)

Рис. 2. *a* — емкости адсорбции водорода в состоянии $\text{H}_m(d\theta_1/d\varphi)$ (кривая 1) и $\text{H}_e(d\theta_2/d\varphi)$ (кривая 2) и 3 — суммарная емкость $(d\theta/d\varphi)$. *b* — равновесный эстанс $(\partial\gamma/\partial\alpha)$ (кривая 4) и удельные вклады $\text{H}_m(\partial\gamma/\partial\alpha_1)$ (кривая 5) и $\text{H}_e(\partial\gamma/\partial\alpha_2)$ (кривая 6) в поверхностное натяжение. Хемосорбция воды деформирует анодную ветвь изотермы внешнего водорода H_e (заштриховано)

из $da/dt = k[\alpha_0(\varphi) - \alpha]$ следует $da/d\varphi = (d\alpha/d\varphi)_0 / (1 + i\lambda)$, $da/d\varepsilon = (1 - i\lambda) / [1 + \varkappa(1 + \lambda^2) - i\lambda] (1 + \tau)$, $d\varphi/d\varepsilon = (1 + \lambda^2) / [1 + \varkappa(1 + \lambda^2) - i\lambda] (1 + \tau) (d\alpha/d\varphi)_0$. Независимость эстанса от f в звуковом диапазоне ($da/d\varepsilon \approx 1$) на интервалах φ вблизи 0 и 0,16 в (рис. 1) означает, что на этих интервалах практически $\text{Ext } \gamma_{\text{e0}} = \gamma_{\text{e0}}$ (то же у Ir; у Rh — во всей H-области φ ; резкий излом кривой $\gamma_e - \varphi$ у Rh при 0,06 в $^{(2)}$ указывает на поверхностное превращение с участием H, однако иное, чем на Pt).

При +0,16 в $\gamma_e \approx 0,1$ в; $d\varepsilon/d\varphi = 5 \cdot 10^{-4}$ ф/см², $\alpha = -1 \cdot 10^{-4}$ кул/см², $|\tau| < 0,1$. Тогда из (2) $(\partial\alpha/\partial\theta)_\varphi \approx -2,5 \cdot 10^{-4}$ кул/см². Так как $\gamma = \gamma(\alpha_1, \alpha_2, \varphi)$, то

$$\partial\gamma/\partial\varepsilon = (\partial\gamma/\partial\alpha_1) d\alpha_1/d\varepsilon + (\partial\gamma/\partial\alpha_2) d\alpha_2/d\varepsilon + (\partial\gamma/\partial\varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} d\varphi/d\varepsilon, \quad (3)$$

$$(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} = -(\partial\rho/\partial\varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_j \delta\varphi_j [1 + (\partial\zeta_j/\partial\theta)]. \quad (4)$$

Здесь межфазный слой разбит на элементарные двойные слои с вкладом $\delta\varphi$, в полный скачок φ на границе фаз и с эффективной интегральной емкостью C ; $\partial \zeta_s / \partial \theta = (\partial C_s / \partial \theta) / C_s$. Из опытов при $f \rightarrow \infty$ следует, что в H -области γ доля последнего члена (3) в равновесном эстансе мала — порядка 0,01 в. Из (1) и (3)

$$(\partial \gamma / \partial \alpha)_\varphi = (\partial \gamma / \partial \alpha_1) (\partial \alpha_1 / \partial \alpha)_\varphi + (\partial \gamma / \partial \alpha_2) (\partial \alpha_2 / \partial \alpha)_\varphi, \quad (5)$$

$$(\partial \gamma / \partial \varphi)_\alpha = (\partial \alpha_1 / \partial \varphi)_\alpha [\partial \gamma / \partial \alpha_1 - \partial \gamma / \partial \alpha_2] + (\partial \gamma / \partial \varphi)_{\alpha_1, \alpha_2}, \quad (6)$$

Двухпараметрическая изотерма адсорбции водорода. Запишем систему изотерм для локализованной адсорбции l веществ в n состояний ($r = 1, \dots, l$; $s = 1, \dots, n$),

$$\mu_r - \nu_s(\theta_1, \dots, \theta_n; \psi) = \ln(\theta_s / \theta_{sm} - \theta_s), \quad \partial \nu_s / \partial \theta_j = \partial \nu_j / \partial \theta_s, \quad (7)$$

каждая из которых по смыслу близка к изотерме Фрумкина (*) для адсорбции одного вещества; θ_s и ν_s — заполнение и уровень энергии s -го состояния, $\theta_{sm} = \max \theta_s$, μ_r — электрохимический потенциал r -го вещества (μ_r и ν_s — в единицах RT), $\psi = -\varphi F / RT$, $RT / F = 0,0253$ в при $T = 293^\circ \text{K}$. В простейшем случае $\nu_s = a_{s1}\theta_1 + \dots + a_{sn}\theta_n + a_{\psi s}\psi + a_{s0}$, $a_{s0} = a_{s1}$.

Для адсорбции H на Pt $l = 1$, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$; $n = 2$, $\theta_1 = \alpha_1 / Q$, $\theta_2 = \alpha_2 / Q$; $\theta = \theta_1 + \theta_2 = \alpha / Q$. При равновесии $\mu = \psi$. Из двух уравнений (7) второе ($s = 2$) допускает линеаризацию, на что указывают: 1) близость наклонов $d(\partial \gamma / \partial \varepsilon) / d\varphi$, а также емкостей $d\varepsilon / d\varphi$ до и после адсорбции H_m , 2) близость θ_2 к $0,5 \theta_{2m}$ в области адсорбции H_m , так что $\ln[\theta_2 / (2 - \theta_2)] \approx 2(\theta_2 - 1)$.

Тогда второе уравнение (7) принимает вид $\psi = a\theta_1 + b\theta_2 + \text{const}$.

Пусть $p = \theta_{1m} / \max(d\theta_1 / d\psi)$ — эффективная ширина пика емкости при 0,1 в, $g = 1 / \max(d\theta / d\psi)$, $\delta = \max(d\alpha_1 / d\varphi) / \max(d\alpha / d\varphi) = \theta_{1m} g / p$.

Отсюда $b = (QF / RT) / (\partial \alpha_2 / \partial \varphi)_{\alpha_1}$, $a = g / \theta_{1m}$, где $g = p[1 + (b/g)(\delta - 1)]$.

Из опыта $p = 2,4$; $g = 3,6$; $b/g = 2,7$. Так как $\theta_{1m} = 1$, то $\delta = 1,5$; $a = 5,6$ (близко к $\Phi F / RT = 6$); $b = 9,7$.

Таким образом, из (7)

$$\frac{d\theta_2}{d\psi} = \frac{1}{b} - \frac{a}{b} \frac{d\theta_1}{d\psi}, \quad \frac{d\theta}{d\psi} = \frac{1}{b} + \left(1 - \frac{a}{b}\right) \frac{d\theta_1}{d\psi}, \quad (8)$$

где зависимость $d\theta_1 / d\psi$ от ψ определяется путем исключения θ_2 из двух уравнений (7). Из (8) следует: 1) наблюдаемый на опыте пик емкости $d\theta / d\psi$ за вычетом постоянной составляющей подобен пику $d\theta_1 / d\psi$, который таким путем можно найти из опыта, 2) максимуму емкости $d\theta_1 / d\psi$ соответствует минимум емкости $d\theta_2 / d\psi$ — эффект перерыва адсорбции (рис. 2).

При равновесии $\partial \gamma / \partial \varepsilon \approx \partial \gamma / \partial \alpha$; из (3) $\partial \gamma / \partial \alpha = \partial \gamma / \partial \alpha_2 - [\partial \gamma / \partial \alpha_2 - \partial \gamma / \partial \alpha_1] (d\theta_1 / d\theta)$.

Отсюда — зная из опыта $\partial \gamma / \partial \alpha$, $d\theta_1 / d\theta$ и полагая $\partial \gamma / \partial \alpha_2$ линейным в интервале Φ по θ_1 и θ_2 и, что то же, по θ_1 и ψ — рассчитываем $\partial \gamma / \partial \alpha_1$ как функцию от ψ (рис. 2, $\psi = 0$ выбрано при $\varphi = +0,1$ в, в точке $\max d\theta_1 / d\psi$). В каждом из состояний H_m и H_s вклад вновь адсорбированного атома H в снижение γ (отталкивание) растет с ростом заполнения. Впадина эстанса при $+0,1$ в — отражение минимума $d\theta_2 / d\psi$. Сближение $\partial \gamma / \partial \alpha_1$ и $\partial \gamma / \partial \alpha_2$ к концу заполнения H_m объясняет уступ эстанса при $+0,04$ в. Вклады $\partial \gamma / \partial \alpha_1$ и $\partial \gamma / \partial \alpha_2$ — функции α_1 и α_2 , причем $\partial(\partial \gamma / \partial \alpha_2) / \partial \alpha_1 = \partial(\partial \gamma / \partial \alpha_1) / \partial \alpha_2$. Асимметрия пика $d\theta_1 / d\psi$ ($\max d\theta_1 / d\psi$ при $\theta_1 \approx 0,4$) указывает на то, что ν_1 растет с θ_1 , как θ_1^z , где $z > 1$.

Эффект внутреннего перехода. Исключая μ из двух уравнений (7), находим изотерму внутреннего перехода

$$v_{21}(\theta_1, \theta - \theta_1; \psi) = \ln[\theta_1(2 - \theta + \theta_1)/(1 - \theta_1)(\theta - \theta_1)], \quad (9)$$

где $\theta = \theta_1 + \theta_2 = \text{const}$, $v_{21} = v_2 - v_1$. Внутренняя емкость $\sigma(\psi) = (\partial\theta_1 / \partial\psi)_\theta = -(\partial\theta_2 / \partial\psi)_\theta$ как функция ψ (через посредство θ_1):

$$\sigma(\psi) = (\partial v_{21} / \partial\psi) / [\partial v_{21} / \partial\theta_2 - \partial v_{21} / \partial\theta_1 + h + \theta_1^{-1}(1 - \theta_1)^{-1}], \quad (10)$$

где $h = 2\theta_2^{-1}(2 - \theta_2)^{-1} \approx 2$; $\sigma(\psi) = (\partial\alpha_1 / \partial\varphi)_\alpha (RT/QF)$, $(\partial\alpha_1 / \partial\varphi)_\alpha = (d\alpha_1 / d\varphi)_{T \rightarrow \infty}$. Максимумы σ и $d\theta_1 / d\psi$ достигаются при разных, но достаточно близких ψ . Поэтому $\max \sigma(\psi)$ можно рассчитать из данных для $\psi = 0$. Путем выделения $\text{Int } \gamma_e$ и $\text{Ext } \gamma_e$ (при 0,6 и 147 кгц) найдено для $\psi = 0$: $(\partial\gamma / \partial\varphi)_\alpha = -0,16 D$ ($d\varepsilon / d\varphi)_\theta$, $(d\gamma / d\alpha)_\psi = -0,21 D$ где $D = \partial\gamma / \partial\varepsilon(0,16 \text{ в}) \approx 0,7 \text{ в}$. Из рис. 2 при $\psi = 0$: $\partial\gamma / \partial\alpha_1 = 0,13 D$, $\partial\gamma / \partial\alpha_2 = 1,23 D$. Тогда из (6) высота пика внутренней емкости $\max (\partial\alpha_1 / \partial\varphi)_\alpha = 0,15 \max (d\varepsilon / d\varphi)_\theta \approx 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ ф/см}^2$ и $\max \sigma(\psi) = 0,04$.

Этанс в максимуме вблизи +0,16 в, принятый здесь за условную единицу D , найден путем тепловой калибровки (3). Переход к поверхностному натяжению γ от его плоской равнодействующей γ_0 , совершен по формуле $\gamma = \gamma_0 / \beta$, где $\beta = \partial\Omega / \partial\Omega_0$ — дифференциальный фактор шероховатости, Ω — площадь шероховатой поверхности, Ω_0 — площадь усредняющей ее плоскости,

$$\beta = 1/2[(1 - \nu)\alpha + (1 + \nu)\alpha^{-1}], \quad (11)$$

$\alpha = \Omega / \Omega_0$ — фактор шероховатости, ν — коэффициент Пуассона электрода. Расход энергии на быстрые процессы, обнаруженные здесь при +0,1 в (внутренний переход) и +0,2 в (хемосорбция воды), обуславливает избыточную двойнослойную емкость C_{de} в виде двух отдельных пиков, не исчезающих при $f > 200$ кгц. Вблизи +0,1 в $C_{de}(\varphi)$ пропорционально $\sigma(\varphi)$; $\kappa \approx 0,04$ при +0,1 в.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Frumkin, Advances in Electrochemistry and Electrochem. Eng., 3, N. Y., 1963, p. 287. ² A. N. Frumkin, O. A. Petrii, R. V. Marvet, J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966). ³ А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 6, 979 (1970); 7, 3 (1971); 2, 1318 (1966). ⁴ A. N. Frumkin, Zs. phys. Chem., 116, 466 (1925); Zs. Phys., 35, 792 (1926).