

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ЛОШКАРЕВ

К ТЕОРИИ АДсорбЦИОННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 IV 1950)

В последних работах нам удалось установить новый вид химической поляризации, связанной с образованием на электродах очень прочных, плотных, почти непроницаемых для разряжающихся ионов адсорбционных слоев ряда поверхностно-активных органических соединений (1). Возникающая при этом химическая поляризация, как это следует, например, из табл. 1, может достигать необычайно больших значений, далеко превосходя все известные ее величины для катодного выделения металлов из чистых растворов их простых солей. Явление адсорбционной поляризации охватывает весьма широкий круг электродных процессов.

Таблица 1

Влияние добавок поверхностно-активных веществ на перенапряжение при различных электродных процессах\*

Реакция	— $\eta_b$ в вольтах (для комнатной температуры)		
	$D_k = 1,0 \text{ ма/см}^2$	$D_k = 5,0 \text{ ма/см}^2$	$D_k = 100 \text{ ма/см}^2$
Выделение металлов на твердых электродах, чистые растворы			
$\text{Sn}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Sn}$ . . . . .	0,003	0,007	0,012
$\text{Pb}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Pb}$ . . . . .	0,004	0,007	0,011
$\text{Bi}^{+++} + 3 \ominus \rightarrow \text{Bi}$ . . . . .	0,017	0,022	0,026
$\text{Cd}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Cd}$ . . . . .	0,016	0,018	0,019
$\text{Zn}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Zn}$ . . . . .	0,064	0,071	0,078
$\text{Cu}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Cu}$ . . . . .	0,030	0,067	0,106
$\text{Ni}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Ni}$ . . . . .	0,250	0,301	0,325
Выделение металлов на твердых электродах, растворы с добавками $\alpha$ -нафтола, дифениламина и желатинны			
$\text{Sn}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Sn}$ . . . . .	0,386	0,445	0,476
$\text{Pb}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Pd}$ . . . . .	0,849	0,885	0,896
$\text{Cd}^{++} + 2 \ominus \rightarrow \text{Cd}$ . . . . .	0,580	0,679	0,691
Выделение металлов на ртути в присутствии $\beta$ -нафтола, тимола и дифениламина			
$\text{Sn}^{++} + 2 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Sn} (\text{Hg})$ . . . . .	0,350	0,490	0,645
$\text{Pb}^{++} + 2 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Pb} (\text{Hg})$ . . . . .	0,570	0,675	0,730
$\text{Bi}^{+++} + 3 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Bi} (\text{Hg})$ . . . . .	1,000	1,105	1,150
$\text{Cd}^{++} + 2 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Cd} (\text{Hg})$ . . . . .	0,510	0,590	0,630
$\text{Zn}^{++} + 2 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Zn} (\text{Hg})$ . . . . .	0,040	0,115	0,150
$\text{Cu}^{++} + 2 \ominus (\text{Hg}) \rightarrow \text{Cu} (\text{Hg})$ . . . . .	0,955	1,050	1,105
$\text{V}^{+++} + \ominus \rightarrow \text{V}^{++}$ . . . . .	0,460	0,560	0,620

\* Измерения поляризации производились в подкисленных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфатных растворах.

Образование подобных адсорбционных слоев, сохраняющихся в значительном диапазоне потенциалов вблизи точки нулевого заряда

поверхности электрода, приводит к резкому снижению скорости электродных процессов. Наблюдаемая при этом картина характеризуется наличием очень низкого „адсорбционного предельного тока“ и его увеличением при приближении к потенциалу десорбции адсорбированных веществ с поверхности электрода. Возникающая таким образом поляризация  $\eta$  в первом приближении оказывалась равной разности между потенциалом десорбции  $\varphi_{дес}$  поверхностно-активных добавок и равновесным потенциалом процесса <sup>(2)</sup>.

Первые наши попытки количественного изучения зависимости скорости процесса от потенциала привели к необходимости разграничения областей мало меняющегося с потенциалом адсорбционного предельного тока и уже указанного выше плавного увеличения скорости процесса  $\varphi_{дес}$ . В первом приближении адсорбционный предельный ток  $i_n$  принимался постоянным, а зависимость  $i$  от  $\eta$  для последующего увеличения тока удовлетворительно укладывалась в уравнение:

$$\eta = a - b \lg(i - i_n). \quad (1)$$

Такое разграничение хорошо отражало различие между стабильным состоянием адсорбционной пленки внутри основной области адсорбции и ее резкой деформацией при приближении к потенциалу десорбции добавок. Однако оно в известной мере было и условным, поскольку между этими двумя участками всегда наблюдалась переходная область, в которой предельный ток сначала незначительно, а затем все более и более резко увеличивался с потенциалом. В опытах с ртутным катодом (на котором удастся получить наиболее точные результаты) во всем диапазоне  $\varphi$  наблюдалось небольшое, но совершенно отчетливое увеличение  $i_n$  с возрастанием поляризации для выделения всех электроотрицательных металлов.

Еще больший интерес в этом отношении представляют данные для осаждения висмута и особенно меди на ртути. Для обоих процессов адсорбционные предельные токи заметно изменяются с потенциалом, давая ясно выраженный минимум при  $\epsilon = -0,5-0,6$  в. В отдельных случаях вблизи нулевого заряда поверхности наблюдается почти двухкратное уменьшение тока. По мере дальнейшего увеличения поляризации ток начинает медленно повышаться до  $\epsilon = -0,8-0,9$  в, после чего кривая  $i - \epsilon$  дает перегиб, соответствующий окончанию области предельного тока и началу третьего участка, отражающего резкое уменьшение поверхностной концентрации добавок вследствие их десорбции. Представляло поэтому значительный интерес найти общее уравнение, охватывающее зависимость скорости процесса от потенциала для обоих участков кривой. Решение этой задачи дало возможность уточнить существенные элементы теории, связанные с активационным механизмом проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой.

Наиболее вероятное объяснение заметной зависимости адсорбционного предельного тока от потенциала заключается в необходимости деформации адсорбционной пленки при проникновении ионов. Преодоление ее сопротивления в этом случае должно быть связано с работой против сил адсорбции, а общее выражение для тока  $i$  будет

$$i = K c_{Me+n} e^{-W/RT}, \quad (2)$$

где  $c_{Me+n}$  — концентрация разряжающихся ионов в прилегающем к пленке слое электролита, а  $W$  — работа адсорбции добавки. Величину  $W$  можно подсчитать по уравнению, данному А. Н. Фрумкиным <sup>(3)</sup>:

$$W = W_0 - 1/2 (C^0 - C') \varphi^2 S - C' \varphi_N \varphi S, \quad (3)$$

в котором  $W_0$  — работа адсорбции в отсутствие электрического поля;

$C^0$  и  $C'$  — значения емкости двойного слоя для свободной и насыщенной адсорбированными молекулами поверхности электрода;  $S$  — поверхность, занимаемая 1 мол. адсорбированного вещества в состоянии насыщения, и  $\varphi_N$  — потенциал максимума электрокапиллярной кривой при насыщении поверхностно-активным веществом границы раздела фаз.

Из уравнений (2) и (3) следует, что при  $T = \text{const}$

$$i = K' c_{\text{Me}^{+n}} e^{a_1 \varphi^2 + a_2 \varphi_N \varphi} \quad (4)$$

В последнем выражении соотношение между константами  $a$  и  $a_1$  можно вычислить из емкостей двойного слоя. Проверка уравнения (4) производилась по опытным данным для выделения меди, олова и других металлов на ртути из растворов, насыщенных  $\beta$ -нафтолом, тимолом и дифениламинол (одновременное насыщение тремя добавками). Так как значение  $C'$  при потенциале минимума кривой емкости составляет  $4 \mu\text{Ф}$ , а величина  $C^0$  для того же потенциала  $17 \mu\text{Ф}$  <sup>(1)</sup>, то, согласно уравнению (3),  $a_1 = a \frac{1}{2} \frac{17-4}{4} = 1,5a$ .

Отсюда для постоянной концентрации ионов

$$1,5\varphi^2 + \varphi_N \varphi = b \lg i + \text{const.} \quad (5)$$

На рис. 1 изображены кривые  $i - \varepsilon$  (а) и  $1,5\varphi^2 + \varphi_N \varphi / \lg i$  (б) для выделения меди. Для их построения использован опытный материал, начиная с  $\varepsilon = -0,5$  в, т. е. с нулевой точки ртути. Значения  $\varphi$  даны по отношению к потенциалу нулевого заряда ртути  $\varphi_N = -0,25$  в. Кривая б имеет прямолинейный характер лишь в диапазоне значений  $\varphi$  от  $-0,85$  до  $-1,05$  в, т. е. в области начала резкой десорбции добавок с поверхности электрода, и изгибается при переходе как к предельному току диффузии (больше  $\varphi$ ), так и к  $i_0$  адсорбции. Характерно при этом, что кривая б в области адсорбционного предельного тока располагается выше прямой, являющейся продолжением участка АВ, и с уменьшением абсолютного значения  $\varphi$  стремится перейти в прямую, параллельную оси абсцисс. Последнее указывает на то, что, наряду с возможным продолжающимся влиянием деформации, проницаемость пленки определяется также и другим фактором, не зависящим от потенциала. Поэтому, в согласии с уже обнаруженной нами ранее приближенной опытной зависимостью  $\eta$  от  $i$  <sup>(1)</sup>, в уравнении связи  $\varphi$  и  $i$  следует учитывать не весь ток, а разность  $i - i_0$ . При этом величина  $i_0$ , представляющая собой не связанную с деформацией и не зависящую от потенциала слагаемую тока, должна быть близка к значению  $i_n$  для  $\varphi = 0$  (асимптотический ход кривой б на участке ВС). Уравнение (5) при этом примет вид:

$$1,5\varphi^2 + \varphi_N \varphi = b \lg (i - i_0) + \text{const.} \quad (5a)$$

Смысл подобного поправочного члена  $i_0$  заключается в разделении всего тока на два слагаемых ( $i = i_0 + i_d$ ), в которых  $i_0$  представляет собой проницаемость пленки в условиях неизменной структуры, соответствующей состоянию при  $\varphi = 0$ , а  $i_d$  — увеличение тока за счет

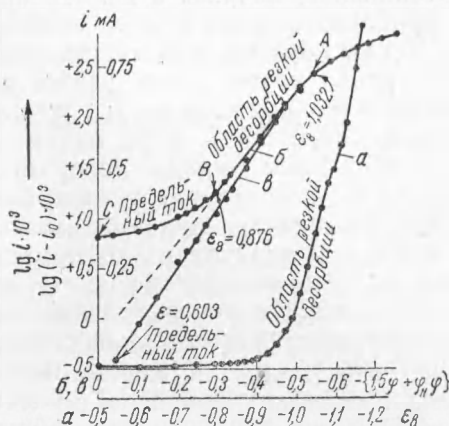


Рис. 1. Анализ зависимости  $i$  от  $\varphi$  для осаждения меди. Состав раствора:  $\text{CuSO}_4$  0,05 N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 N. Добавки:  $\beta$ -нафтол, тимол, дифениламин

деформации адсорбционной пленки. Оба слагаемые являются функциями энергии активации соответствующих процессов проникновения ионов через адсорбционный слой:

$$i_0 = K_0 e^{-U/RT} C_k, \quad (6)$$

$$i_d = K_d e^{-W/RT} C_k. \quad (7)$$

Здесь  $W$  — работа деформации адсорбционной пленки и  $U$  — энергия активации проникновения ионов через адсорбционный слой неизменной структуры при  $\varphi = 0$ .

Результаты проверки вышеприведенных опытных данных по полученному уравнению (5а) изображены в виде кривой  $v$  ( $i_0 = 6,5 \cdot 10^{-3}$ ). Прямолинейный участок последней теперь охватывает весь диапазон потенциалов, начиная с наименьших предельных токов и до значений  $i$ , приближающихся к предельному току диффузии.

Таким образом, ток, соответствующий тому или иному потенциалу электрода, может быть разбит на два слагаемых, одно из которых сохраняется постоянным ( $i_0$ ) при любом значении  $\varphi$ , а второе, являющееся следствием деформации адсорбционной пленки, возрастает с увеличением заряда поверхности ( $i - i_0$ ). Область  $\varphi$ , в которой  $i_0 > i - i_0$ , соответствует адсорбционному предельному току  $i_n$ . Как нетрудно видеть, при этом небольшое изменение величины  $i_n$  с  $\varphi$  связано с увеличением деформации. Наконец, при достаточно больших  $\varphi$ , когда вследствие все увеличивающейся деформации адсорбционной пленки поверхностная концентрация адсорбированных молекул оказывается значительно сниженной, соотношение токов становится обратным, т. е.  $i - i_0$  значительно больше  $i_0$ . Последнее отвечает второму участку кривой  $\eta - i$  (область резкой десорбции).

Существо тормозящего действия добавок сводится к наличию значительных сил отталкивания между подходящими к электроду ионами и молекулами адсорбционного слоя. Величина  $U$  при этом определяет специфическое действие пленки на различные электродные процессы. Характерно, что уменьшение радиуса и увеличение заряда ионов увеличивает  $U$  (т. е. снижает  $i_0$ ). Наоборот, увеличение поляризуемости электронных оболочек ионов и их склонность к комплексообразованию и образованию сольватов с молекулами адсорбционной пленки резко понижает энергию активации процесса. Наиболее характерным в этом отношении случаем является очень сильное тормозящее действие добавок  $\beta$ -нафтола, тимола и дифениламина на разряд на ртутном капельном электроде ионов  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  при одновременной полной проницаемости тех же пленок по отношению к ионам  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  (наибольшие ионные радиусы),  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  (склонность к комплексообразованию с фенолами и отдельными ароматическими аминами). Следует, наконец, отметить вытекающую из уравнений (6) и (7) пропорциональность между величиной адсорбционного тока и концентрацией разряжающихся ионов, а также связь между значением константы  $K_d$  и величиной  $U$ , отражающуюся на заметном увеличении наклона кривых  $i - \varphi$  в области адсорбционного предельного тока с ростом  $i_0$ .

Днепропетровский химико-технологический институт  
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило  
1 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, ЖОХ, 9, 1412 (1939); М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, ЖФХ, 21, 219 (1947); М. Лошкарев и А. Крюкова, ЖФХ, 22, 805, 815 (1948); ЖФХ, 23, 209, 221 (1949). <sup>2</sup> М. Лошкарев и А. Крюкова, ДАН, 62, 97 (1948). <sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Карпова, 5, 3 (1926).