

УДК 541.138

Г. А. РАГОЙША¹, Т. А. АВЧИННИКОВА²,
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ²**ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
Pt-ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ АДсорбЦИИ
ИОНОВ Cl^- И Mg^{2+}** ¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методом потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии исследованы процессы адсорбции на поверхности Pt-электрода ионных ассоциатов на основе анионов Cl^- и катионных аквакомплексов Mg^{2+} в интервале потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного хлора. Показано, что аквакомплексы магния обеспечивают доставку к поверхности Pt молекул воды, где эти молекулы сначала адсорбируются, а затем вовлекаются в электрохимические реакции (способствуют формированию субоксидных слоев PtO_x), изменяя таким образом электрокаталитическую активность анода.

Adsorption of ion associates of Cl^- and Mg^{2+} aqua complexes was investigated using potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy in the potential range that precedes chlorine anodic evolution. Mg^{2+} aqua complexes have been found to deliver water onto Pt surface, followed by water molecules adsorption and participation in PtO_x formation, thus altering Pt anode electrocatalytic activity.

Ключевые слова: потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия, адсорбция, анионы Cl^- , катионные аквакомплексы Mg^{2+} , ионные ассоциаты.

Key words: potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy, adsorption, Cl^- anions, Mg^{2+} cationic aqua complexes, ion associates.

Совместная адсорбция катионов и анионов играет значительную роль в формировании электрокаталитических свойств поверхности металла [1, 2]. Наиболее подробно изучено влияние анионов на хемосорбцию катионов металлов с формированием адатомных слоев металлов [2, 3]. Адсорбция катионов обычно играет меньшую роль в формировании хемосорбированных слоев анионов, поэтому данный тип эффектов менее изучен. В последние годы интерес к последнему типу эффектов увеличился в связи с исследованиями роли катионов металлов в электрокатализе [4, 5]. Цель данной работы заключалась в исследовании эффектов совместной адсорбции ионов Cl^- и Mg^{2+} на поверхности платиновых электродов методом потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Поверхность рабочего Pt-электрода перед использованием была отожжена и подвергнута циклической потенциодинамической обработке в растворе серной кислоты до достижения характерного потенциодинамического отклика. Хлорид магния подвергали дополнительной очистке перекристаллизацией для исключения влияния примесей на исследуемые адсорбционные эффекты. Величину pH хлоридных растворов доводили до pH 2,0 путем добавления соляной кислоты. Перед началом электрохимических измерений электролит деаэрировали барботированием азота в течение 15 мин и в ходе экспериментов над электролитом поддерживали постоянный ток инертного газа. Все потенциалы приведены относительно Ag, AgCl-электрода сравнения.

Потенциодинамические спектры импеданса (ПДЭИС) получали на работающем в БГУ спектрометре со встроенным анализатором частотных характеристик [6–8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены типичные ПДЭИС спектры Pt-электрода в эквимольных (по ионам Cl^-) концентрированных растворах KCl (рис. 1, *a* и *b*) и MgCl_2 (рис. 1, *в* и *г*), а также в смешанном растворе хлоридов магния и калия с меньшей суммарной концентрацией ионов и преобладающей концентрацией ионов Cl^- (рис. 1, *д* и *е*). Данный рисунок демонстрируют три типа спектров, между которыми наблюдается постепенный переход при изменении состава электролита. В левом столбце спектры импеданса показаны в виде диаграмм Найквиста с дополнительной координатой — потенциалом, сканировавшимся в обоих направлениях. В трехмерных диаграммах Найквиста поверхности, соответствующие анодному скану, показаны в затемненных тонах, а соответствующие катодному скану — в более светлых тонах. В правом столбце полученные аналогичным образом трехмерные графики зависимости сдвига фаз (θ) от частоты и потенциала (E) представлены в виде проекций на плоскость $\theta - E$.

Для платины в растворе хлорида калия характерно резкое уменьшение импеданса (рис. 1, *a*) и сдвига фаз (рис. 1, *б*) при увеличении потенциала в области 900 мВ, которое, как было показано ранее [9], связано с начальной стадией анодного окисления платины. При меньших потенциалах платина в растворе хлорида в отсутствие ионов магния демонстрирует типичное «двойнослойное» поведение, ее отклик на переменном токе формируется в основном емкостью двойного электрического слоя. Сдвиг фаз в отклике идеальной электрической емкости равен 90 градусам, а в данном случае небольшая частотная дисперсия и примесь фарадеевского отклика обуславливают полосу шириной около 10 градусов, простирающуюся на уровне чуть ниже 80 градусов в этой области потенциала (рис. 1, *б*).

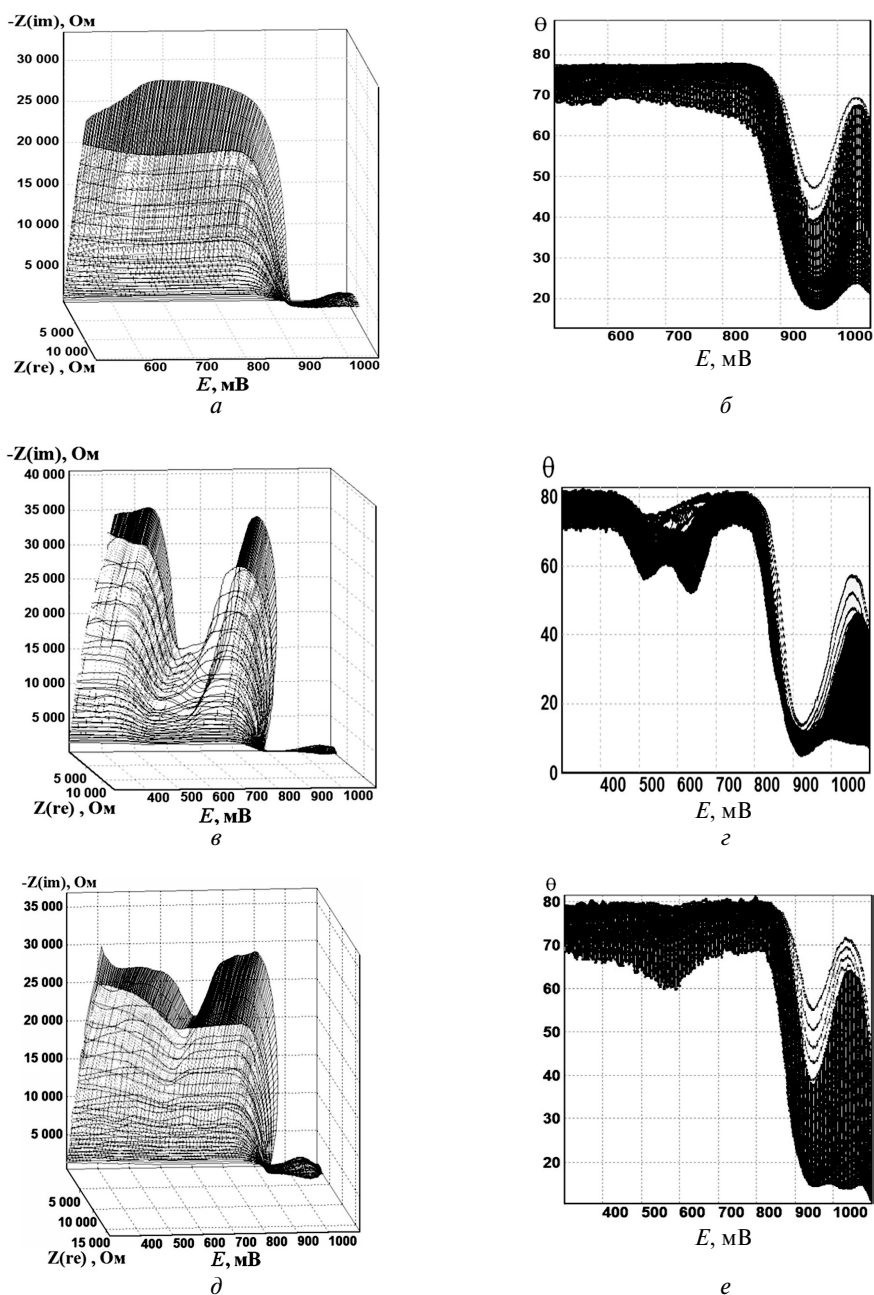


Рис. 1. Спектры ПДЭИС Pt-электрода, полученные при циклическом сканировании потенциала в 4 М растворе KCl (*а* и *б*), 2 М растворе MgCl_2 (*в* и *г*) и 0,8 М KCl + 0,1 М MgCl_2 (*д* и *е*):

а, в, д – действительная и мнимая части импеданса как функции потенциала;
б, г, е – сдвиг фаз как функция потенциала

Замена катионов калия на катионы магния (рис. 1, *в* и *г*) приводит к характерным адсорбционным эффектам в «двойнослойной» области — наблюдается глубокий провал шириной около 200 мВ в мнимой части импеданса и два минимума (при 520 и 640 мВ) на спектрах зависимости сдвига фаз от потенциала. Кроме того, граница между «двойнослойной» областью и областью, где начинается анодное окисление платины, сдвигается в сторону меньших значений потенциала.

В отличие от относительно обратимого эффекта ионов магния в концентрированных растворах хлорида магния, небольшие добавки ионов Mg^{2+} в растворе KCl вызывают в большей степени необратимые изменения в «двойнослойной» области (рис. 1, *д* и *е*). Резкий провал мнимого импеданса в этом случае наблюдается лишь в анодном скане, а обратная трансформация системы в катодном скане протекает в широкой области потенциалов. При этом наблюдается минимум сдвига фаз в «двойнослойной» области, причем он сильно выражен только в анодном скане. Указанное поведение системы позволило предположить параллельное протекание обратимых и необратимых процессов в ходе совместной адсорбции ионов Cl^- и Mg^{2+} , которое подтверждено результатами анализа спектра ПДЭИС, представленными на рис. 2. Установлено, что в той части «двойнослойной» области, где наблюдаются адсорбционные эффекты, отклик системы соответствует эквивалентной электрической схеме (рис. 2, *а*) с двумя параллельными адсорбционными ветвями, одна из которых представлена адсорбционным сопротивлением R_3 (соответствует необратимому процессу), а вторая — последовательно соединенными адсорбционной емкостью C_2 и сопротивлением R_2 (соответствует обратимому процессу). Еще одна емкость, присутствующая в данной схеме (C_1), обусловлена откликом двойного электрического слоя, а сопротивление R_1 — сопротивление раствора.

Как видно из рис. 2, *г*, канал для межфазного переноса заряда, характеризующийся сопротивлением R_2 , открывается и закрывается для прямого и обратного процессов синхронно при сканировании потенциала. Этот канал практически не дает результирующего переноса заряда на постоянном токе, но благодаря ему обратимая стадия адсорбции проявляется в отклике на переменном токе в форме адсорбционной емкости C_2 , которая по своему происхождению подобна адсорбционной емкости обратимых процессов хемосорбции ионов металлов при формировании адатомных слоев [10]. Необратимая стадия процесса, представленная сопротивлением R_3 , обуславливает изменения, вследствие которых на обратном скане система проходит ту же область потенциала в другой конфигурации, с более высокой адсорбционной емкостью.

Непосредственная адсорбция ионов Mg^{2+} на платине в «двойнослойной» области потенциала маловероятна, поскольку электрод несет положительный заряд. Участие ионов Mg^{2+} в рассмотренных адсорбционных эффектах можно представить следующим образом. Катионы магния находятся в растворе в форме аквакомплексов, которые к тому же в концентрированных растворах образуют ионные пары с анионами Cl^- . Известно [9], что в рассматриваемой

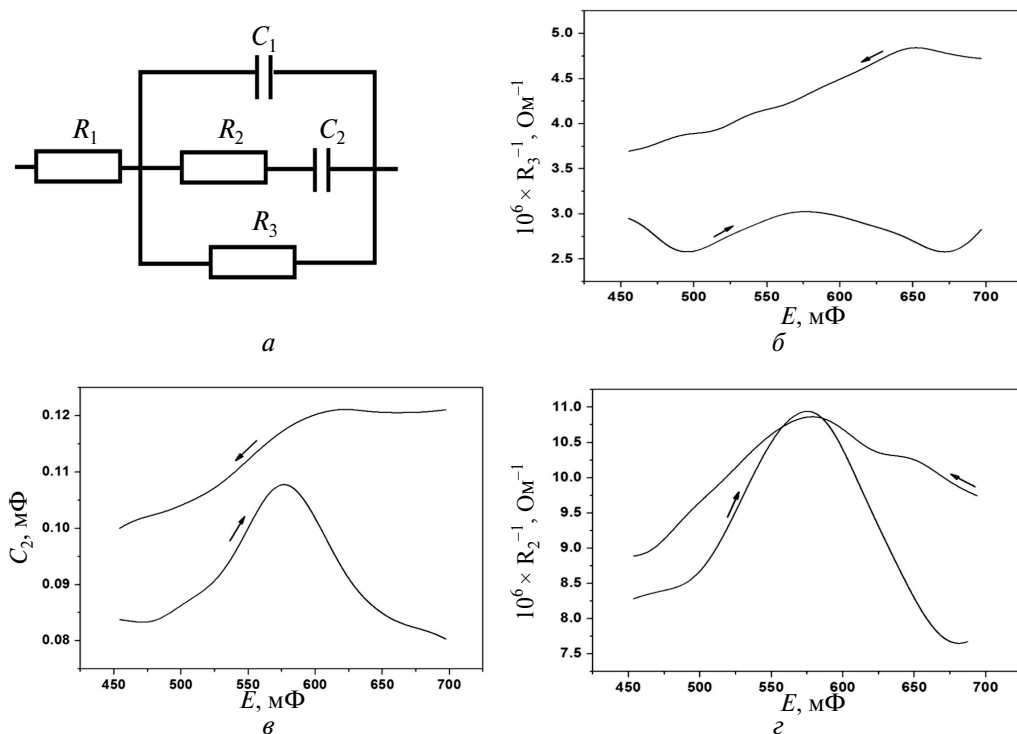


Рис. 2. Зависимости адсорбционной электрической емкости и обратных величин обратимой и необратимой составляющей адсорбционного сопротивления от потенциала Pt-электрода в растворе, содержащем 0,8 М KCl и 0,1 М MgCl_2 : а – эквивалентная электрическая схема; б – R_3 , необратимая часть адсорбционного сопротивления; в – C_2 , адсорбционная электрическая емкость; з – R_2 , обратимая часть адсорбционного сопротивления

области потенциалов ионы Cl^- хорошо адсорбируются на платине. Благодаря притяжению положительно заряженных аквакомплексов к адсорбированным на поверхности электрода анионам хлора молекулы воды из аквакомплексов получают преимущество для приближения к поверхности электрода по сравнению со свободными молекулами воды, имеющимися в растворе. В области пика адсорбционной емкости часть молекул воды из аквакомплексов хемосорбируется на поверхности платины. Далее в анодном скане хемосорбированные молекулы воды снижают потенциал начала анодного окисления платины из-за образования химической связи между атомами платины и кислорода, аналогичного тому, которое происходит при анодном окислении платины в этой же области потенциалов в растворе серной или хлорной кислот [9]. Аквакомплексы магния выполняют роль своеобразного транспортера, проталкивающего молекулы воды к поверхности электрода, где эти молекулы сначала адсорбируются, а затем вовлекаются в электрохимические реакции. В концентрированных растворах хлорида магния ионные пары, формируемые аквакомплексами маг-

ния с ионами Cl^- , уменьшают количество степеней свободы у аквакомплексов. Благодаря ионным парам приповерхностный слой раствора в анодном скане заранее приобретает ту конфигурацию, которая способствует транспорту молекул воды к поверхности электрода, а в обратном процессе образование ионных пар снижает энергию конечного состояния, что способствует более глубоким и обратимым адсорбционным эффектам в концентрированном растворе хлорида магния (рис. 1, *в* и *д*). Подробности данного механизма, обуславливающие его двухстадийный характер, требуют дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование совместной адсорбции ионов Cl^- и Mg^{2+} на поверхности платинового электрода методом потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии позволило предложить механизм влияния катионов магния на электрокаталитические свойства электрода, заключающийся в транспортировке аквакомплексами магния и ионными парами, образуемыми аквакомплексами и ионами Cl^- , молекул воды к поверхности электрода, где они, адсорбируясь, изменяют электрокаталитические свойства электрода. Данный механизм способствует формированию оксида платины на поверхности электрода, поэтому можно ожидать, что в растворах с высокой концентрацией ионов Cl^- ионы магния способствуют реакциям, более эффективно протекающим на оксиде платины, но затрудняют выделение хлора, что согласуется с результатами выполненного недавно [11] исследования эффективности анодного выделения хлора при электролизе водных растворов хлоридов калия и магния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Subbaraman R., Tripkovic D., Strmcnik D. [et al.] // Science. 2011. Vol. 334. P. 1256–1260.
2. Herrero E., Buller L. J., Abruña H. D. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1897–1930.
3. Markovic N., Ross P. N. // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 580–590.
4. Strmcnik D., Van Der Vliet D. F., Chang K.-C. [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. 2011. Vol. 2. P. 2733–2736.
5. Berkes B. B., Inzelt G., Schuhmann W., Bondarenko A. S. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 10995–11003.
6. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 1553–1563.
7. Ragoisha G. A. // Electrochemical Dictionary. Eds. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. Springer, 2008. P. 542–543.
8. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. // Progress in Chemometrics Research. 2005. P. 89–102.
9. Ragoisha G. A., Osipovich N. P., Bondarenko A. S. [et al.] J. Solid State Electrochem. 2010. Vol. 14. P. 531–542.
10. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Osipovich N. P., Streltsov E. A. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. P. 631–636.
11. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Рагойша Г. А. [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук (в печати).

Поступила в редакцию 11.01.2013.