

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

# TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

682

ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО  
СЛОЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ

Труды по химии

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHİK 682 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.g.

ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО  
СЛОЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ

Труды по химии

ТАРТУ 1984

Redaktsioonikolleegium: T. Ilomets, I. Koppo +  
H. Laanpere, E. Mõttus, U. Palm, V. Palm,  
V. Past, A. Tuulmets.

Vastutav toimetaja: U. Palm.

Редакционная коллегия Т. Илометс, И. Коппель,  
Х. Лаанпере, Э. Мьттус, У. Пальм, В. Пальм,  
В. Паст, А. Туулметс.

Ответственный редактор: У. Пальм.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОБАЛЬТОВОГО КАТОДА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Л. Тамм, Ю. Тамм

Лаборатория электрохимии  
Кафедра неорганической химии

При изучении закономерностей катодного выделения водорода и состояния поверхности кобальтовых электродов с различным способом подготовленной поверхностью в 0,5 - 0,05 М растворах серной кислоты установлено, что величина перенапряжения водорода, коэффициент наклона поляризационной кривой и емкость двойного слоя существенным образом зависят от способа подготовки поверхности электрода. Наиболее высокое перенапряжение и наиболее низкая емкость двойного слоя наблюдаются в случае электродов, восстановленных перед измерениями в атмосфере водорода.

Перенапряжение катодного выделения водорода на кобальте в растворах серной кислоты исследовалось в ряде работ /1-5/. Согласно результатам этих работ коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой  $b$  имеет значение 140 - 150 мВ, а в случае монокристаллического электрода достигает 157 мВ /4/. Такие высокие значения  $b$  вряд ли свойственны чистой поверхности кобальта и, по-видимому, относятся к окисленной поверхности, как это было предположено уже в работе /1/. Поэтому представляет интерес более подробно изучить влияние состояния поверхности кобальтового электрода на закономерности катодного выделения водорода, что и является основной целью настоящей работы.

Исследуемые электроды из кобальта марки К-0 (содержание кобальта не менее 99,98 %) перед каждым опы-

том механически полировали тонким кварцевым порошком и кипятили в растворе КОН с концентрацией около 10 % - электроды типа А, или в концентрированном растворе щелочи (около 50 %) - электроды типа Б. Некоторые электроды типа А дополнительно восстанавливали в атмосфере водорода в течение 2 часов при  $800^{\circ}\text{C}$  - электроды типа В. Измерения были проведены в 0,50 - 0,05 М растворах серной кислоты. Методика очистки растворов была аналогична описанной в /6/. Исследуемые электроды погружали под катодным потенциалом в раствор, который был предварительно насыщен водородом.

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что результаты поляризационных измерений весьма существенным образом зависят от способа подготовки поверхности электродов перед измерениями, а также от условий предварительной катодной поляризации. Если кобальтовые электроды кипятили в относительно разбавленном растворе щелочи (электроды типа А), то коэффициент наклона имеет значение  $145 \pm 5$  мВ (рис. 1), т.е. получаются результаты, аналогичные в литературе /1-4/. Катодная поляризация при плотностях тока порядка  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> существенно не влияет на форму поляризационной кривой. По-видимому, поверхность таких электродов в какой-то степени окислена и не восстанавливается при катодной поляризации, как это предполагалось и в /1/. Однако необходимо отметить, что электроды этого типа имеют относительно большой ток обмена реакции выделения водорода. Так, экстраполированный ток обмена  $i'_0$  имеет значение порядка  $5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, т.е. имеющиеся на поверхности электрода кислородосодержащие частицы не тормозят катодное выделение водорода при низких плотностях тока.

При кипячении исследуемых электродов в концентрированном растворе щелочи (электроды типа Б) коэффициент наклона  $b$  уменьшается до 80 - 120 мВ, в зависимости от условий поляризации, а  $i'_0$  уменьшается до  $2 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. При этом в концентрированных растворах

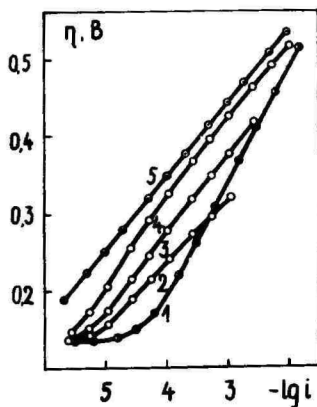


Рис. 1.

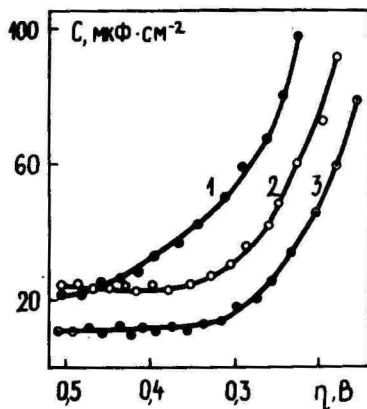


Рис. 2.

Р и с. 1. Поляризационные кривые кобальтового электрода в 0,25 М  $H_2SO_4$  : 1 - электрод типа А; 2, 3, 4, - электроды типа В, поляризация до  $\eta$  : 2 - 0,32 В; 3 - 0,42 В; 4 - 0,52 В; 5 - электрод типа В.

Р и с. 2. Зависимость емкости кобальтового электрода от перенапряжения в 0,25 М растворе  $H_2SO_4$  : 1 - электрод типа А; 2 - электрод типа В; 3 - электрод типа В.

щелочи происходит весьма существенное растворение поверхностного слоя электрода, а на поверхности, по-видимому, не образуется окислов, которые далее не восстанавливаются при катодной поляризации. Оказалось, что в случае электродов типа В как уровень перенапряжения, так и значение  $b$  значительно зависят от условий катодной поляризации. Если предварительная катодная поляризация была проведена при перенапряжении  $\eta = 300 - 330$  мВ, то  $\eta$  относительно низкое и  $b$  равняется 80 - 85 мВ. Увеличивая перенапряжение поляризации, можно получить целый набор поляризационных кривых с различными наклонами (рис. 1, кривые 2-4). Аналогичные результаты были нами получены ранее на никелевых электродах, восстановленных в атмосфере водорода

да /6/. Весьма вероятно, что и в настоящем случае основной причиной такого явления является внедрение атомарного водорода в поверхностный слой исследуемого электрода. Это вызывает некоторое ослабление прочности связи адсорбированного водорода с поверхностными атомами металла и рост перенапряжения. Поляризационные кривые, измеренные после выдерживания кобальтового электрода при сравнительно высоких  $\eta$  состояли, как правило, из двух практически прямолинейных участков, причем наклон нижней части  $\eta, \lg i$ -кривой был всегда больше и имел значение 100-120 мВ, а в верхней части - 85-95 мВ.

Наиболее высокое перенапряжение водорода было получено на электродах, которые перед измерениями были восстановлены в водороде (тип В). Коэффициент наклона  $\eta, \lg i$ -кривых имел значение 90-100 мВ, а экстраполированный ток обмена был порядка  $1 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>. В случае этих электродов, в отличие от электродов типа Б, перенапряжение водорода практически не зависело от условий поляризации.

Исследование влияния концентрации кислоты на величину  $\eta$  было выполнено, в основном, на электродах типа Б. Оказалось, что разбавление кислоты в десять раз увеличивает  $\eta$  не более чем на 15 - 20 мВ.

Емкость исследуемых катодов С определялась по кривым спада перенапряжения после отключения внешней поляризации (КСП). На рис. 2 представлены типичные С,  $\eta$ -кривые, рассчитанные по КСП для электродов разного типа. Из рисунка видно, что в случае электродов типа Б и В на С,  $\eta$ -кривых наблюдается область, где емкость имеет практически постоянное значение  $25 \pm 3$  и  $12 \pm 2$  мкФ/см<sup>2</sup> видимой поверхности, соответственно. Есть все основания полагать, что указанные значения являются емкостью двойного электрического слоя изученных кобальтовых электродов. Весьма вероятно, что электроды типа Б имеют несколько большую шероховатость поверхности по сравнению с электродами типа В, что и

обуславливает различия в значениях емкости. Однако электроды типа В также не характеризуются идеальной гладкостью, поэтому можно предположить, что емкость двойного слоя кобальтового электрода с единичной поверхностью менее  $10 \text{ мкФ/см}^2$ . Такое низкое значение может быть обусловлено несколькими причинами, среди которых можно выделить: а) наличие толстого слоя окисла на поверхности электрода, б) участие только части поверхности в электрохимических процессах, в) особенности строения двойного электрического слоя кобальтового электрода. Наличие окислов на поверхности электрода типа В маловероятно, поскольку при переводе восстановленного в водород электрода в измерительную ячейку он вряд ли успеет покрыться таким окислом, который не восстанавливается при катодной поляризации. Также трудно предположить, что кобальтовый электрод после выдерживания в горячей концентрированной щелочи покрыт таким окислом, который не восстанавливается при катодной поляризации. Нет серьезных доводов и в пользу предположения, что в электрохимических процессах, в том числе и в создании емкости двойного слоя, не участвует значительная часть видимой поверхности электрода. Поэтому весьма вероятно, что низкое значение емкости двойного слоя кобальтового электрода обусловлено особенностями строения двойного электрического слоя. По всей вероятности, основной причиной этого является сравнительно большая гидрофильность поверхности металла. Можно предположить, что при сильной адсорбции молекул воды происходит частичный перенос заряда на металл и существенное изменение диэлектрических свойств прилегающего к электроду слоя воды, что и вызывает снижение емкости двойного слоя (явление, аналогичное влиянию сильной адсорбции галогенидов на емкость металлов группы железа). Частичный перенос заряда неподеленной электронной пары на металл обнаружен при изучении адсорбции воды на железе в щелочной среде /7/.

Практически постоянное значение емкости кобаль-

товых электродов типа Б и В при  $\eta > 0,3$  В указывает на отсутствие изменения заполнения поверхности этих электродов электрохимически активным адсорбированным водородом. В случае электродов типа А емкость не имеет постоянного значения, что может быть вызвано псевдоемкостью, обусловленной ионизацией небольшого количества адсорбированного атомарного водорода при понижении перенапряжения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Муртазаев А. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, с. 1247.
2. Иофа З.А., Вэй Бао-мин. Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 2558.
3. Иофа З.А., Вэй Бао-мин. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 755.
4. Кудряшов И.В., Бурмистров Е.С., Кирлис В.Л. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 737.
5. Peraldo Vicelli L., Romagnani C., Rosania M. J. Electroanalyt. Chem., 1975, v. 63, p. 238.
6. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 3.
7. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Плотников В.Г. Электрохимия, 1978, т. 14; с. 344.

Поступила 06/VII 1979 г.

#### AN INVESTIGATION OF THE SURFACE STATE OF COBALT CATHODES IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

L. Tamm, J. Tamm

#### S u m m a r y

The regularities of cathodic hydrogen evolution on differently pretreated cobalt electrodes have been studied in 0.5 - 0.05 M sulphuric acid solutions. It has

been established that the hydrogen overpotential and the value of Tafel slope essentially depend on the method of preparation of the cobalt electrode. The high values of Tafel slope, obtained on some types of electrodes, are assumed to be caused by an oxide layer on the electrode. The low values of Tafel slope, obtained on the electrodes, which have been boiled in concentrated alkaline solutions or heated in hydrogen atmosphere at  $800^{\circ}\text{C}$ , show that the surface of these electrodes is practically free of oxides. The low values of the electrode capacity, determined on the basis of overpotential decay measurements, may be interpreted as the result of the strong adsorption of water molecules on the cobalt electrode.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ АРМКО

П. Варес, Ю. Тамм

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов на перенапряжение водорода и емкость электродов из железа армко в 0,5 М растворе серной кислоты. Установлено, что перенапряжение водорода увеличивается при добавлении  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов, начиная с концентрации  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  М, соответственно. Галогенид-ионы увеличивают перенапряжение в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , причем наиболее существенный рост перенапряжения наблюдается при невысоких катодных поляризациях. Так, при добавлении 0,1 М галогенида увеличение перенапряжения достигает в случае  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов 30, 40 и 90 мВ, соответственно. Определенная по кривым спада перенапряжения после отключения внешней поляризации или переключения катодного тока на анодный емкость исследуемых электродов при добавлении  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов несколько увеличивается, а в случае  $\text{I}^-$ -ионов - уменьшается.

Влияние галогенид-ионов на перенапряжение ( $\eta$ ) катодного выделения водорода изучалось в ряде работ. Однако в литературе практически нет систематических исследований по влиянию различных галогенидов на  $\eta$ . Поскольку изменение  $\eta$  зависит не только от концентрации галогенида, но и от концентрации /1/ и характера кислоты фона, то количественное сопоставление результатов, полученных в разных работах, не представляется возможным. Только в /2,3/ проведены измерения  $\eta$  при разных концентрациях  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов. Еще меньше изучено влияние галогенид-ионов на емкость железного ка-

тогда. Лишь в /4,5/ определена емкость электрода в присутствии иодид-ионов. В литературе вообще нет данных по систематическому исследованию влияния галогенид-ионов как на перенапряжение водорода, так и на емкость железного катода, которые были бы выполнены в одинаковых условиях.

Целью настоящей работы было исследование влияния  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов как на перенапряжение водорода, так и на емкость электродов из железа армко.

Исследуемые электроды из железа армко перед каждым опытом зачищали тонким кварцевым порошком, кипятили в 10%-ном растворе  $\text{KOH}$  и после ополаскивания тридистиллятом вводили под катодным потенциалом в измерительную ячейку. Затем электрод поляризовали током  $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  в течение 1,5 часов. Исследуемые растворы приготавливали на тридистилляте из дважды перегнанной серной кислоты марки х.ч. и дополнительно очищали на серебряных катодах в течение 40-50 часов. Калиевые соли галогенидов марки ос.ч. прокаливали при  $600-700^\circ\text{C}$  в течение 10-15 часов. Для введения галогенидов в пространство исследуемого электрода применяли специальное приспособление, при помощи которого можно было добавить определенное количество галогенида, так что в одном опыте, на одном и том же электроде можно было провести измерения как в растворе фона ( $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ), так и 3-5 растворах с разной концентрацией галогенида. Добавленный раствор был предварительно насыщен водородом и попадание кислорода в ячейку было исключено. Это позволяло проводить измерения непосредственно после добавления галогенида. Оказалось, что наиболее существенные изменения перенапряжения происходят в течение первых 20-30 минут.

Поляризационные измерения показали, что все исследуемые галогениды ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) увеличивают перенапряжение водорода, особенно в области невысоких плотностей катодного тока, в результате чего наклон полупараметрических поляризационных кривых уменьшается.

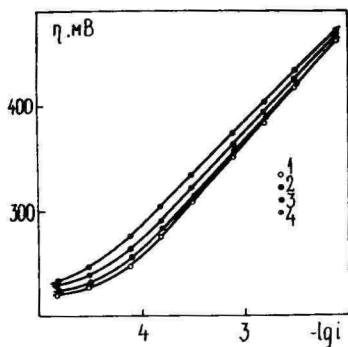


Рис. 1.

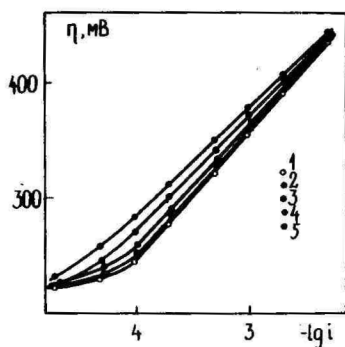


Рис. 2.

Р и с. 1. Поляризационные кривые железа армо для системы  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KCl}$  при значениях  $X$ : 1 - 0; 2 -  $10^{-3}$ ; 3 -  $10^{-2}$ ; 4 -  $10^{-1} \text{ M}$ .

Р и с. 2. Поляризационные кривые железа армо для системы  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KBr}$  при значениях  $X$ : 1 - 0; 2 -  $10^{-4}$ ; 3 -  $10^{-3}$ ; 4 -  $10^{-2}$ ; 5 -  $10^{-1} \text{ M}$ .

На рис. 1-3 представлены поляризационные кривые, измеренные с добавками  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов, соответственно. Влияние галогенид-ионов становится заметным, начиная с концентраций  $10^{-3} \text{ M}$  для хлорида,  $10^{-4} \text{ M}$  для бромида и  $10^{-5} \text{ M}$  для иодида. Близкие результаты были получены в работах /2/ для бромида и /3/ для иодида. В работе /6/ на основе импедансных измерений было сделано заключение о том, что при концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  скорость катодного выделения водорода несколько выше, чем в фоне. Однако наблюдаемый эффект очень мал (порядка 5 мВ по перенапряжению) и не может быть однозначно определен из поляризационных измерений (находится в пределах ошибки опыта).

При проведении серии опытов на одном и том же электроде выявилась любопытная закономерность - увеличение перенапряжения при добавлении галогенида  $\Delta \eta$

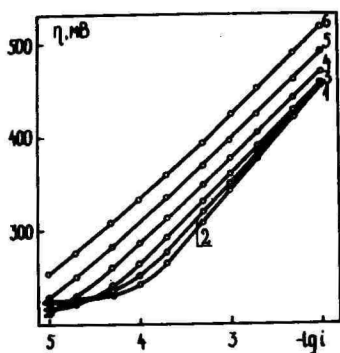


Рис. 3.

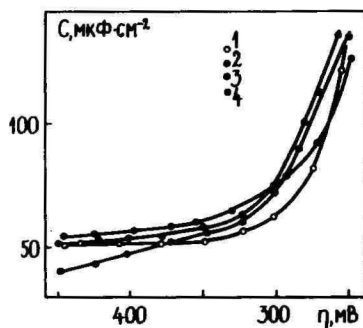


Рис. 4.

Р и с. 3. Поляризационные кривые железа армо для системы  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KI}$  при значениях  $X$ : 1 - 0; 2 -  $10^{-5}$ ; 3 -  $10^{-4}$ ; 4 -  $10^{-3}$ ; 5 -  $10^{-2}$ ; 6 -  $10^{-1} \text{ M}$ .

Р и с. 4.  $C, \eta$  -кривые железа армо в: 1 -  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; 2-4 -  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  с добавками: 2 -  $10^{-1} \text{ M KCl}$ ; 3 -  $10^{-1} \text{ M KBr}$ ; 4 -  $10^{-1} \text{ M KI}$ .

в первых опытах несколько больше, чем в последующих. В ряде опытов для обновления поверхности был снят слой металла толщиной 0,05-0,1 мм, но и это не устраняло полностью указанного эффекта. По-видимому, некоторая часть галогенидов проникает весьма глубоко в электрод. Поэтому анионы исследовались в последовательности  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и на рисунках представлены результаты измерений в первых опытах серии. Поляризационные измерения показали, что исследованные галогенид-ионы увеличивают  $\eta$  в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Так, при добавлении 0,1 M галогенида  $\Delta\eta$  составляет при плотности тока  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , 30, 40 и 90 мВ в случае  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов, соответственно. Увеличение  $\Delta\eta$  с понижением  $\eta$  обусловлено ростом прочной адсорбции галогенида при более положительных зарядах поверхности.

Наличие галогенид-ионов в растворе влияет и на стационарный потенциал железа без внешней поляризации. Наиболее сильное влияние имеют  $I^-$ -ионы, которые смещают стационарный потенциал в положительном направлении тем больше, чем выше концентрация галогенид-ионов. По-видимому, галогенид-ионы тормозят процесс растворения железа сильнее, чем катодное выделение водорода, что и вызывает наблюдаемое смещение стационарного потенциала.

Для определения емкости катодно поляризуемых электродов снимались кривые спада перенапряжения после отключения внешней поляризации (КСП) и кривые переключения катодного тока на анодный (КПТ). Емкость  $C$  рассчитывалась по уравнению

$$C = - (i_t + i_a) / (d\eta/dt),$$

где:  $i_t$  - ток реакции при перенапряжении  $\eta_t$ ;  $i_a$  - включаемый анодный ток (в случае КСП  $i_a = 0$ );  $d\eta/dt$  - скорость изменения  $\eta$  после выключения или переключения тока.

Для определения  $i_t$  наряду с обычными поляризационными кривыми применялись и нестационарные поляризационные кривые, которые строились по КПТ с большей плотности катодного тока на меньшую /7/. Нестационарные поляризационные кривые идут, как правило, несколько ниже стационарных, особенно при наличии в растворе галогенид-ионов, и имеют больший наклон.

В области  $\eta$  от 0,5 до 0,35 В емкость железного электрода в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  имеет практически постоянное значение  $45 \pm 5$  мкФ/см<sup>2</sup> видимой поверхности и это можно считать емкостью двойного слоя /8/. Галогенид-ионы не очень сильно изменяют значение емкости (рис. 4). Влияние галогенид-ионов на  $C$ , которая рассчитана по КСП или КПТ, складывается из нескольких факторов, из которых наиболее существенными являются: 1) уменьшение емкости двойного слоя при прочной адсорбции галогенидов /4/; 2) увеличение емкости

двойного слоя при относительно слабой адсорбции галогенида; 3) псевдоемкость, обусловленная ионизацией атомарного водорода (под влиянием адсорбирующихся галогенидов /9/), десорбирующегося с поверхности катода по мере смещения потенциала электрода в сторону менее отрицательных потенциалов. Из рис. 4 видно, что  $Cl^-$ -ионы сравнительно слабо влияют на емкость,  $Br^-$ -ионы повышают емкость несколько больше. По-видимому, в этом случае наиболее существенное влияние оказывают сравнительно слабо адсорбированные ионы. Иодид-ионы адсорбируются значительно сильнее и на  $C, \eta$ -кривых имеется область, где емкость существенно (приблизительно на  $10 \text{ мкФ/см}^2$ ) меньше по сравнению с емкостью в растворе фона. Некоторый рост емкости вдоль  $C, \eta$ -кривой может быть обусловлен как влиянием адсорбированного галогенида, так и псевдоемкостью, которая вызвана ионизацией атомарного водорода. Из-за сравнительно малой величины этого эффекта сделать выбор между перечисленными причинами весьма трудно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иофа З.А., Медведева Л.А. Докл. АН СССР, 1949, т. 69, с. 213.
2. Ammar I.A., Darwish S., Etman M. *Electrochim. Acta*, 1967, v. 12; p. 485.
3. Ammar I.A., Darwish S., Khalil M.W. *Electrochim. Acta*, 1967, v. 12, p. 657.
4. Лосев В.В. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 499.
5. Алумаа А., Кооритс А., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 56.
6. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. *Электрохимия*, 1976, т. 12, с. 828.
7. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 17.

8. Варес П., Тамм Л., Тамм Ю. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 3.
9. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1975, т. 12, с. 1581.

Поступила 06/VII 1979 г.

## THE INFLUENCE OF HALIDE IONS ON THE HYDROGEN OVERPOTENTIAL ON IRON

P. Vares, J. Tamm

### S u m m a r y

The influence of halide ions on the hydrogen overpotential and capacity has been studied on armco iron electrodes in 0.5 M solution of sulphuric acid. It has been established that the hydrogen overpotential increases in the presence of halide ions in sequence  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  and this effect is more significant in the region of low cathodic polarisation. In the presence of halide ions in the solution at concentrations of 0.1 M the maximal increasing effect is 30 mV for chloride ions, 40 mV for bromide ions and 90 mV for iodide ions. In the presence of chloride and bromide ions in the solution the capacity of an iron electrode, determined on the basis of overpotential decay measurements, is greater and in the case of iodide ions is smaller than in the absence of halide ions.

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИТА

Ю. Эрлих, К. Анни, Т. Эрлих, У. Пальм

Лаборатория электрохимии  
Кафедра неорганической химии

Методом измерения поляризационных кривых изучено состояние поверхности золотого электрода и влияние его на кинетику реакции анодного окисления нитрита в зависимости от pH и температуры. Измерения были проведены на вращающемся дисковом электроде в потенциодинамических и стационарных условиях. Полученные результаты показывают, что при  $\text{pH} > 1$  поверхность электрода характеризуется активными участками малых размеров, расположенных близко друг к другу. Неоднородность поверхности электрода, обусловленная в основном блокирующим действием высших поверхностных окислов золота, увеличивается при повышении pH и температуры раствора. В кислых растворах степень блокировки поверхности электрода незначительна и с повышением температуры практически не изменяется.

Ранее нами было установлено, что электроокисление  $\text{NO}_2^-$  на вращающемся золотом дисковом электроде протекает при относительно низкой скорости вращения электрода ( $n \leq 950$  об/мин) по закономерностям диффузионной кинетики [1-3]. Нарушение линейной зависимости плотности предельного тока  $i_{\text{пр}}$  от корня квадратного угловой скорости вращения  $\omega$  при более высоких  $\omega$  было связано с включением смешанной кинетики. Одновременно было установлено, что в зависимости от pH и температуры раствора состояние поверхности электрода может оказывать существенное влияние на кинетику реакции анодного

окисления  $\text{NO}_2^-$  на золотом электроде /1, 2/. В связи с этим представляет интерес более глубокое изучение характера влияния неоднородности поверхности золотого электрода и роли поверхностных окислов золота на окисление  $\text{NO}_2^-$ . Для этого необходимо провести измерения при различных значениях скорости вращения электрода, pH и температуры раствора, а при анализе полученных данных использовать различные уравнения диффузионной кинетики, характеризующие разные состояния поверхности электрода.

Реакция анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  исследовалась, в основном, методом измерения потенциодинамических поляризационных кривых с помощью потенциостата П-5827М на вращающемся дисковом электроде из золота в 1 N растворах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также в растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавками  $\text{NaNO}_2$  в интервале pH = 0 - 6,4 и температур  $T = 10^{\circ} - 50^{\circ}\text{C}$ . Для варьирования pH слабых растворов использовалась универсальная буферная смесь (буфер Бриттона, содержащий  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ ). Поляризационные кривые были измерены в направлении как повышения, так и понижения температуры. Измерения на вращающемся электроде были проведены также в стационарных условиях, т.е. при фиксированном потенциале электрода E. Электрод полировался карборундовым порошком, размер зерен которого не превышал 1 мкм, и обрабатывался в горячей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость вращения электрода варьировалась в интервале от 350 до 4870 об/мин, изучаемый раствор продувался в ячейке аргоном марки "ос.ч.". Для улучшения воспроизводимости результатов перед измерением проводили циклирование в интервале потенциалов 0,2 ± 1,4 В. Все потенциалы приведены по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду.

В присутствии в растворе  $\text{NO}_2^-$  на анодной ветви поляризационной кривой образуется характерная для электроокисления нитрита анодная волна, в нейтральных растворах при  $E \approx 0,91 \text{ В}$  /1-5/. В отличие от сильноокис-

лой среды, в слабокислых и нейтральных растворах поляризационная волна растянута, а положительнее потенциалов плато предельного тока наблюдается минимум тока, потенциал которого зависит от pH раствора и при увеличении кислотности смещается в сторону положительных потенциалов /1, 2/. В стационарных условиях минимум на  $i, E$ -кривой является более глубоким и предельный ток несколько меньшим, чем в потенциодинамических условиях. Растянutosть поляризационной волны и минимум тока, по-видимому, являются результатом влияния неоднородности поверхности электрода /6-9/. Совпадение потенциала минимума поляризационной кривой окисления нитрита с потенциалом возрастания тока образования поверхностных окислов золота указывает на то, что спад скорости окисления  $\text{NO}_2^-$  на золоте при более положительных потенциалах обусловлен, в основном, высшими окислами золота /1/. На неоднородный характер поверхности электрода указывает также некоторая зависимость значений тока окисления  $\text{NO}_2^-$  от скорости развертки потенциала  $E$  - при  $v = 2$  мВ/с предельный ток несколько ниже, чем при  $v = 10$  мВ/с /1/.

При протекании реакции, лимитированной медленной диффузией реагирующих частиц к электроду, на однородной поверхности электрода следует использовать основное уравнение вращающегося дискового электрода

$$i_{\text{пр}} = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c_0, \quad (1)$$

где  $i_{\text{пр}}$  - плотность предельного диффузионного тока,  $n$  - количество электронов,  $F$  - число Фарадея,  $D$  - коэффициент диффузии  $\text{NO}_2^-$ ,  $v$  - кинематическая вязкость раствора и  $\omega$  - угловая скорость вращения электрода. Если реакция анодного окисления нитрита протекает на неоднородной поверхности, то при анализе процесса следует применить уравнения для дискового электрода, учитывающие неоднородный характер поверхности электрода /6-8/:

$$\frac{1}{i_{\text{пр}}} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{nF^{2/3} c_o \omega^{1/2}} \left( 1 + \frac{|\Sigma A_n|}{nFDc_o} \right), \quad (2)$$

$$i_{\text{пр}} = \frac{nFD^{2/3} c_o \omega^{1/2}}{1,61 \nu^{1/6} (1 + |\Sigma A_n| X_n / r_2)}, \quad (3)$$

где  $|\Sigma A_n|$  - функция Бесселя, зависящая от соотношения радиусов активных мест  $r_1$  к половине расстояния между их центрами  $r_2$ ;  $X_n$  - нулевое значение функции Бесселя первого порядка.

Чтобы выяснить, протекает ли реакция при потенциале максимальных токов на однородной или частично заблокированной поверхности, необходимо провести анализ характера зависимости  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  и температуры  $T$  на основе уравнений (1)-(3). По уравнению (1) зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  должна быть прямой и пройти через начало координат. Первый член уравнения (2) совпадает с формулой (1) для однородной поверхности, а второй не зависящий от  $\omega$ , определяется числом активных мест. Согласно уравнению (2), зависимость  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  должна быть линейной, наклон которой определяется значением коэффициента диффузии и вязкостью раствора. Если в соответствии с уравнением (1)  $i_{\text{пр}}^{-1}$ ,  $\omega^{-1/2}$ -прямая проходит через начало координат, то по уравнению (2) данная зависимость смещена в сторону более высоких  $i_{\text{пр}}^{-1}$  и отсекает на оси ординат отрезок  $|\Sigma A_n| / nFDc_o$ . Уравнение (2) справедливо для электрода, где  $r_2$  заметно меньше толщины диффузионного слоя  $\delta$ , т.е. для частично заблокированной поверхности электрода с малыми размерами активных мест. Если  $r_2 > \delta$ , то  $i_{\text{пр}}$  определяется уравнением (3) и зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  является прямой, проходящей через начало координат, однако с меньшим значением наклона, чем предполагает формула (1). Уравнение (3) может быть применено и в случае электрода с крупными активными местами. Переход от условия  $r_2 > \delta$  к  $r_2 < \delta$

может произойти из-за деления крупных активных мест на более мелкие. Следует отметить, что при высокой  $\omega$  ( $m > 950$  об/мин) в случае окисления  $\text{NO}_2^-$  на гладком золотом электроде ввиду вероятного включения закономерностей смешанной кинетики для анализа уравнений (1) - (3) правильнее использовать линейный участок зависимости  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$ .

#### а) Влияние pH раствора.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  для анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  при различных pH. Если в растворе с pH = 0 зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  при экстраполяции линейного участка на  $\omega = 0$  проходит через начало координат (рис. 1), то в слабокислых растворах эта зависимость становится аномальной. Это по-видимому, связано с неоднородностью поверхности электрода. При повышенных температурах на оси ординат отсекается отрезок, величина которого возрастает с повышением pH.

Анализ зависимости  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  в области  $m \leq 950$  об/мин показывает также, что характер неоднородности поверхности золотого электрода при потенциалах окисления  $\text{NO}_2^-$  существенно зависит от pH раствора. Если в кислых растворах зависимость  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  линейна и при экстраполяции на бесконечную скорость вращения проходит через начало координат (рис. 3), то в слабокислых и нейтральных растворах (рис. 4) эта зависимость является также линейной, однако не проходит через начало координат, что удовлетворяет условию уравнения (2). Следовательно при  $\text{pH} \leq 1$  значение  $i_{\text{пр}}$  определяется уравнением (1) или (3). В последнем случае выполняется условие  $r_2 > \delta$  и, по-видимому, на поверхности электрода имеются относительно крупные активные участки, т.е. неоднородность поверхности электрода выражена слабо.

При понижении кислотности раствора происходит деление крупных активных мест на более мелкие и на по-

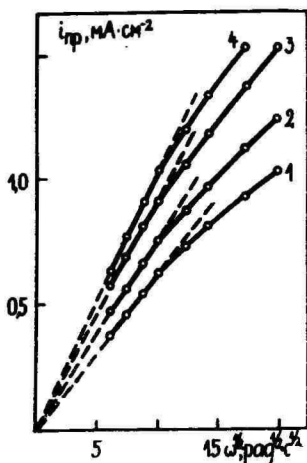


Рис. 1.

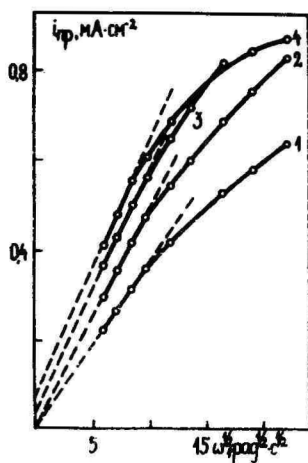


Рис. 2.

Р и с. 1. Зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\omega^{1/2}$  для вращающегося золотого электрода при  $v = 10$  мВ/с и  $\text{pH} = 0$  в растворе  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $6 \cdot 10^{-4}$  N  $\text{NaNO}_2$  при температурах: 1 -  $14^\circ$ ; 2 -  $20^\circ$ ; 3 -  $30^\circ$ ; 4 -  $40^\circ$ С.

Р и с. 2. Зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\omega^{1/2}$  для вращающегося дискового электрода при  $v = 10$  мВ/с и  $\text{pH} = 4,1$  в 1 N растворе  $\text{NaNO}_3$  с добавкой  $3,4 \cdot 10^{-4}$  N  $\text{NaNO}_2$  при температурах: 1 -  $11,5^\circ$ ; 2 -  $20^\circ$ ; 3 -  $30^\circ$ ; 4 -  $40^\circ$ С.

верхности золотого электрода выполняется условие  $\tau_2 < \delta$ . В этом случае  $i_{\text{пр}}$  определяется уравнением (2), степень блокировки поверхности электрода же больше, чем в кислых растворах, и увеличивается при повышении  $\text{pH}$ . В стационарных условиях неоднородность электрода выражена несколько сильнее. Близкие к теоретическим значениям  $i_{\text{пр}}$  на электроде с частично заблокированной поверхностью обусловлены, по-видимому, тем, что в случае неоднородной поверхности условие равноступности нарушено и плотность предельного тока на активных участках электрода больше, чем на электроде с однородной

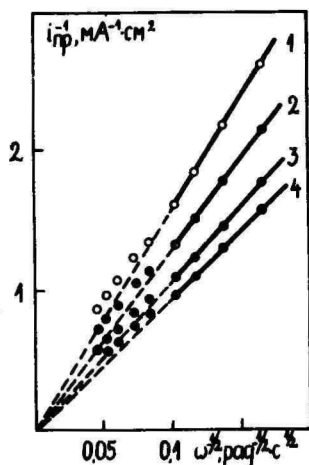


Рис. 3.

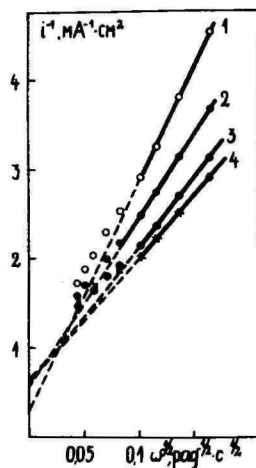


Рис. 4.

Р и с. 3. Зависимость  $i_{пр}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  для вращающегося золотого электрода при  $v = 10$  МВ/с и  $pH = 0$  в растворе  $HNO_3$  с добавкой  $6 \cdot 10^{-4}$  N  $NaNO_2$  при температурах: 1 -  $14^\circ$ ; 2 -  $20^\circ$ ; 3 -  $30^\circ$ ; 4 -  $40^\circ$ С.

Р и с. 4. Зависимость  $i_{пр}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  для вращающегося золотого электрода при  $v = 10$  МВ/с и  $pH = 6,4$  в 1 N растворе  $NaNO_3$  с добавкой  $3,4 \cdot 10^{-4}$  N  $NaNO_2$  при температурах: 1 -  $11,5^\circ$ ; 2 -  $20^\circ$ ; 3 -  $30^\circ$ ; 4 -  $40^\circ$ С.

поверхностью /6, 13/. Влияние неоднородности поверхности золотого электрода на окисление  $NO_2^-$ , по всей вероятности, главным образом обусловлено поверхностными окислами золота /1/ и в первую очередь связано с образованием высших окислов (преимущественно  $AuO$ ) /14/, способных экранировать металл от раствора и частично блокировать активную поверхность электрода /15/. Если предположить, что окисление протекает через активный поверхностный кислород  $AuOH$ , то появление неоднородности связано с переходом окисла в менее активную форму  $AuO$  /1/. В кислых растворах  $pH \leq 1$  область об-

разования высших поверхностных окислов золота расположена на 150-200 мВ положительнее  $E_{1/2}$  поляризационной волны окисления нитрита и неоднородность поверхности незначительна. При уменьшении кислотности область высших окислов смещается в сторону отрицательных потенциалов /1/ и блокирующее действие  $AuO$  тем больше, чем выше рН раствора. Возможно, что в слабокислых растворах определенный вклад в неоднородность вносят адсорбированные на поверхности электрода компоненты, входящие в состав буферной смеси и затрудняющие перескок электрона.

Ранее был сделан вывод о том, что заметное отклонение  $i_{пр}$ ,  $\sqrt{\omega}$ -зависимости от прямой при  $n > 950$  об/мин связано с включением закономерностей смешанной кинетики /1/. С другой стороны, как показывает анализ уравнения (2), такое же явление может иметь место и при неоднородной поверхности электрода, если  $r_2 < \delta$  /9, 10, 16/. Однако против последнего вывода говорят следующие факты. Во-первых, степень блокировки поверхности в значительной мере зависит от рН, а нарушение линейности зависимости  $i_{пр}$  от  $\sqrt{\omega}$  имеет место при всех значениях рН при одном и том же значении  $n$ . Во-вторых, зависимость  $i_{пр}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$ , согласно уравнениям (2) и (3), линейна. Нарушение линейности может иметь место, если при повышении  $\omega$  в результате уменьшения  $\delta$  реализуется условие  $r_2 \geq \delta$ , т.е. при каком-то значении  $\omega$  и выше этого вместо (2) будет правильное уравнение (3). В этом случае при экстраполяции на бесконечную скорость вращения зависимость  $i_{пр}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$ , согласно формуле (3), проходит через начало координат. Однако из рис. 3 и 4 видно, что при окислении  $NO_2^-$  на золоте отклонение от прямой происходит в противоположную сторону. Это может быть связано только с включением закономерностей смешанной кинетики.

### 3) Влияние температуры.

Следует отметить, что наряду с неоднородностью по-

верхности зависимость  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  не проходит через начало координат также в случае медленной химической реакции в объеме раствора или гетерогенной реакции на поверхности электрода. Для окончательного решения этого вопроса, а также для выяснения влияния температуры на неоднородность поверхности, нами проведено изучение температурной зависимости кинетики процесса анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  при различных значениях  $\omega$  и pH.

Анализ уравнения, полученного из формулы (2)

$$\frac{\partial(\ln i)}{\partial(I/T)} = -\frac{4A_D + A_V}{6R} - \frac{1}{\delta} \frac{\partial(|\Sigma A_n|)}{\partial(I/T)} - \frac{2A_D - A_V}{6R} \frac{|\Sigma A_n|}{\delta}, (4)^*$$

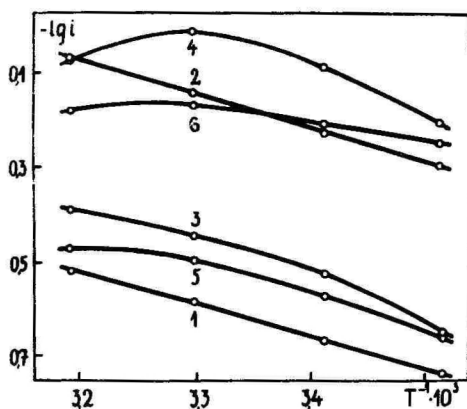
показывает, что в случае электрода с неоднородной поверхностью зависимость  $\ln i$  от  $T^{-1}$  в общем случае нелинейна и вследствие изменения  $\delta$  зависит от  $\omega/12$ . Если степень блокировки поверхности не меняется с температурой, т.е. если  $\partial(|\Sigma A_n|)/\partial(I/T) = 0$ , то наклон зависимости  $\ln i$  от  $T^{-1}$  лишь незначительно возрастает при увеличении  $\omega$ , так как вклад последнего члена уравнения (4) незначителен. Энергия активации предельного тока  $A_{\text{пр}}$  по формуле (4) лишь на несколько процентов превышает это значение для однородной поверхности, полученное из формулы

$$A_{\text{пр}} = (4A_D + A_V)/6. \quad (5)$$

В случае изменения степени блокировки с температурой величина  $A_{\text{пр}}$  заметно зависит от  $\omega/12$ . При уменьшении степени блокировки поверхности электрода по мере повышения температуры величины  $\partial(|\Sigma A_n|)/\partial(I/T) > 0$  и  $A_{\text{пр}}$  заметно превышают соответствующие значения для однородной поверхности. Если степень блокировки при повышении температуры возрастает, то  $\partial(|\Sigma A_n|)/\partial(I/T) < 0$ , и получаемая величина  $A_{\text{пр}}$  мень-

\* В уравнении (4)  $A_D$  и  $A_V$  - активационные энергии диффузии и вязкого потока;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

ше рассчитанной по соотношению (5). На неоднородность поверхности электрода однозначно указывает зависимость  $A_{пр}$  от  $\omega$ , а также заниженное значение энергии активации.



Р и с. 5. Зависимость  $lgi$  от  $T^{-1}$  для вращающегося золотого электрода в растворах  $NaNO_3$  и  $HNO_3$  с добавкой  $3,4 \cdot 10^{-4}$  N  $NaNO_2$ : 1,2 - pH = 1,0; 3,4 - pH = 4,1; 5,6 - pH = 6,4; 1-3 -  $m = 340$ ; 2,4,6 -  $m = 2860$  об/мин.

На рис. 5 приведены зависимости  $lgi$  от  $T^{-1}$ , полученные при возрастании температуры для разных pH и  $\omega$ . Если при pH = 0 и 1 зависимость  $lgi$  от  $T^{-1}$  является практически линейной и рассчитанные значения  $A_{пр}$  (14,6 и 13,0 кДж/моль, соответственно) практически от  $\omega$  не зависят, то при pH = 4,1 и 6,4 эти зависимости, аналогично данным работы /17/, нелинейны (рис. 5) и наклон прямых, проведенных через экспериментальные точки, и значения  $A_{пр}$  существенно меняются при повышении  $\omega$  (таблица 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, в кислых растворах степень блокировки поверхности электрода незначительна и практически от темпе-

Таблица 1

Энергия активации реакции окисления  $\text{NO}_2^-$  при различных значениях  $\omega$  и pH раствора

n, об/мин	$A_{\text{пр}}$ , кДж/моль			
	pH	0	1	4,1
350	14,6	13,0	13,4	10,9
1410	15,0	13,0	11,7	8,0
4860	-	13,0	8,4	3,8
3670	15,0	-	-	-

ратуры не зависит. Однако существенное изменение значения  $A_{\text{пр}}$  при повышении  $\omega$  в слабокислых и нейтральных растворах указывает на то, что блокировка поверхности электрода в этом случае выражена сильнее и по мере возрастания температуры существенно увеличивается. К такому же выводу приводит и анализ зависимостей  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$  и  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  (рис. 1-4). Как видно из таблицы 1, этот эффект усиливается при повышении pH. Вышеприведенные результаты подтверждают связь аномальной зависимости  $i_{\text{пр}}$  от  $\omega$  (рис. 2) в слабокислых растворах с неоднородностью поверхности электрода.

Как выше было показано, неоднородность золотого электрода в области потенциалов окисления нитрита связана, в основном, с высшими поверхностными окислами золота. Поскольку изменение  $T$  оказывает существенное влияние на образование высших поверхностных окислов [2], вполне понятно увеличение неоднородности поверхности электрода по мере повышения температуры. В случае анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  коэффициент смещения потенциала полуволны  $(\partial E_{1/2} / \partial T)_{\text{pH}}$  не превышает  $-0,5 \div -0,7$  мВ/град, а при формировании поверхностных окислов золота  $(\partial E_{\text{ок.}} / \partial T)_{\text{pH}=6,4} \approx -2,6$  мВ/град. Следовательно, в слабокислых растворах область образования окислов золота при повышении температуры продвигается ближе к по-

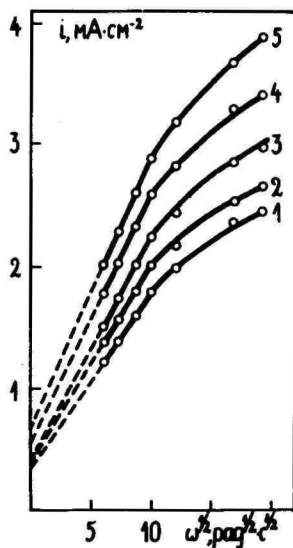
тенциалам возникновения поляризационной волны окисления  $\text{NO}_2^-$ . При высокой  $T$  область образования поверхностных окислов почти совпадает с  $E_{1/2}$  и это приводит к увеличению блокировки поверхности. При  $\text{pH} = 0$  такого влияния температуры нет, так как в этом случае область образования высших поверхностных окислов по сравнению с  $E_{1/2}$  поляризационной волны окисления  $\text{NO}_2^-$  настолько смещена в сторону положительных потенциалов, что даже при высокой температуре ( $40-50^\circ\text{C}$ ) степень блокировки электрода поверхностными окислами незначительна.

Следует отметить, что при снятии  $i, E$ -кривых в направлении уменьшения температуры (начиная от  $50^\circ\text{C}$ ) результаты несколько отличаются от приведенных выше. Если при  $\text{pH} = 0$  значения  $i_{\text{пр}}$  отличаются незначительно, то в слабокислых растворах они на 15-20 % ниже, чем в случае  $i, E$ -кривых, снятых в сторону повышения температуры, аномальная форма  $i_{\text{пр}}, \sqrt{\omega}$ -кривых выражена ярче. Усредненные значения  $A_{\text{пр}}$  в слабокислых растворах на  $3 \pm 6$  кДж/моль ниже, чем полученные при постепенном повышении температуры. Из этих результатов следует, что степень блокировки поверхности в таких условиях несколько выше. Возможно, что в слабокислых растворах при высоких  $E$  и  $T$  становится вероятным образование на части поверхности электрода окислов типа  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , и поскольку разложение этих окислов происходит относительно медленно, то блокировка поверхности усиливается при понижении температуры.

#### в) Стационарные условия.

Измерения в стационарных условиях (при постоянном потенциале) проведены в нейтральной среде (1 N раствор  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) на гладком и позолоченном электродах. Следует отметить, что в стационарных условиях воспроизводимость результатов несколько хуже, чем в потенциодинамических, и зависит от предварительной под-

готовки электрода. Например, на предварительно неактивированном гладком электроде  $i_{пр}$  в нейтральной среде почти не зависит от  $\omega$ . Если при помощи анодно-катодной поляризации провести предварительную активацию электрода, то зависимости  $i_{пр}$  от  $\omega$  и  $i_{пр}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  приобретают такой же вид, как в случае потенциодинамических кривых в слабосильных растворах (рис. 6), т.е. соответствуют уравнению (2). Однако, как видно из рис. 6, неоднородность электрода в этом случае несколько сильнее выражена, так как образование окислов золота протекает относительно медленно. Если, например, при снятии потенциодинамической  $i, E$ -кривой фиксировать в области окисления  $NO_2^-$  потенциал электрода, то происходит некоторое уменьшение  $i_{пр}$  во времени.



Р и с. 6. Зависимость  $i_{пр}$  от  $\omega^{1/2}$  для вращающегося дискового электрода в стационарных условиях в 1 N растворе  $NaNO_3$  с добавкой  $2,4 \cdot 10^{-3}$  N  $NaNO_2$  при температурах: 1 - 14,5°; 2 - 20,5°; 3 - 29,8°; 4 - 39,3°; 5 - 49,6°С.

Значение  $i_{пр}$  стремится к определенной предельной величине. Это явление связано с уменьшением фонового тока, обусловленного образованием поверхностных окислов, а также с падением величины тока окисления  $NO_2^-$ .

из-за повышения степени блокировки поверхности электрода. Как показывает анализ зависимости  $\lg i$  от  $T^{-1}$ , характер влияния температуры на окисление  $\text{NO}_2^-$  в стационарных несколько отличается от такового в потенциодинамических условиях. В нейтральных растворах в стационарных условиях зависимость  $\lg i$  от  $T^{-1}$  близка к линейной и, в отличие от потенциодинамических кривых, мало зависит от  $\omega$ . Значение  $A_{\text{пр}}$  составляет 10,5 кДж/моль. Можно предположить, что такой результат связан с тем, что в стационарных условиях степень блокировки поверхности золотого электрода при комнатной температуре заметно больше, чем в потенциодинамическом режиме и неоднородность поверхности при повышении температуры существенно не увеличивается. На позолоченном электроде зависимости  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$  аналогичны гладкому электроду, а значение  $A_{\text{пр}}$  несколько больше (11,13 кДж/моль при  $m = 350$  об/мин) и зависимость  $A_{\text{пр}}$  от  $\omega$  заметнее. Это указывает на более активный характер поверхности позолоченного электрода, но зависимость степени блокировки поверхности от температуры выражена сильнее.

#### г) Оценка величины коэффициента диффузии.

Из экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии  $\text{NO}_2^-$ . В случае слабокислых и нейтральных растворов они рассчитаны на основе уравнения (2) из линейных участков зависимости  $i_{\text{пр}}^{-1}$  от  $\omega^{-1/2}$ . Для кислых растворов использовались основное уравнение вращающегося дискового электрода (1) и линейные участки зависимости  $i_{\text{пр}}$  от  $\sqrt{\omega}$ . Расчеты были выполнены по двухэлектронному механизму окисления  $\text{NO}_2^-$ . Полученные результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, значения коэффициентов диффузии при различных значениях pH близки и закономерно увеличиваются по мере повышения температуры. Приведенное в литературе значение  $D$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $1,9 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [5]. Следует отметить, что в кислых растворах

Таблица 2

Величина диффузионного коэффициента  $\text{NO}_2^-$  при различной температуре и pH раствора

pH \ T <sup>o</sup> C	$D \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$			
	11,5	20	30	40
6,4	1,04	1,55	1,95	2,2
4,15	1,05	1,7	2,15	2,5
0	1,05	1,5	2,0	2,4

несмотря на продувание через исследуемый раствор инертного газа, происходит небольшое уменьшение концентрации  $\text{NO}_2^-$  в растворе. При помощи реактива Грисса фотокolorиметрическим методом было определено изменение концентрации  $\text{NO}_2^-$  в исследуемом растворе (pH = 0) во времени. Основное уменьшение концентрации происходит после подкисления раствора в течение первых 10-20 минут. Затем скорость разложения  $\text{NO}_2^-$  падает и не превышает нескольких процентов в час. Для расчета коэффициентов диффузии при pH = 0 в таблице 2 использованы действительные концентрации  $\text{NO}_2^-$ , т.е. учтено уменьшение концентрации нитрита во времени. Как видно из таблицы 2, результаты, полученные на основе уравнения (1) при pH = 0, мало отличаются от данных, рассчитанных по (3) для pH = 4,1 и 6,4. Это указывает на то, что поверхность золотого электрода в области потенциалов анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  при pH < 1 действительно близка к однородной и степень блокировки поверхности является незначительной. В нейтральном растворе в стационарных условиях значения D уступают рассчитанным из потенциодинамических кривых, в зависимости от температуры от  $0,15 \cdot 10^{-5}$  до  $0,4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$ . Это может быть связано с тем, что в стационарных условиях концентрация  $\text{NO}_2^-$  в растворе была существенно выше ( $2,4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ). Полученные значения D подтверждают, что при окислении  $\text{NO}_2^-$  в слабокислых растворах

справедливо уравнение (2), а в кислых можно использовать даже формулу (1).

В заключение отметим, что на реакцию анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  на золотом электроде, особенно в слабокислых и нейтральных растворах, заметное влияние оказывает состояние поверхности электрода, обусловленное преимущественно блокирующим действием высших поверхностных окислов золота. В слабокислых и нейтральных растворах, вероятно, поверхность электрода характеризуется активными участками малых размеров, расположенных близко друг к другу, т.е.  $r_2 < \delta$ . В условиях диффузионного контроля реакция анодного окисления  $\text{NO}_2^-$  протекает преимущественно на активных участках поверхности электрода. Роль неактивных участков заключается в том, что от них направляются дополнительные потоки реагирующего вещества на активные места, увеличивая плотность предельного тока на них. В кислых растворах активные участки электрода являются крупными ( $r_2 > \delta$ ) и поверхность электрода близка к однородной. Полученные результаты показывают, что при анодном окислении  $\text{NO}_2^-$  на золоте следует учесть влияние неоднородности поверхности электрода на кинетические закономерности этой реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эрлих Ю.И., Анни К.Л., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1858.
2. Анни К.Л., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У.Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 16.
3. Пальм У.В., Анни К.Л., Эрлих Ю.И. VII всесоюзное совещание по полярографии. Тезисы докладов, Тбилиси, 1978, с. 100.

4. Guidelli R., Pergola F., Raspi G. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 745.
5. Tanaka N., Kato K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, v. 29, p. 837.
6. Landsberg R., Thiele R. Electrochim. Acta, 1966, v. 11, p. 1243.
7. Scheller F., Landsberg R., Müller S. J. Electroanal. Chem., 1969, v. 20, p. 375.
8. Scheller F., Landsberg R., Wolf H. Electrochim. Acta, 1970, v. 15, p. 525.
9. Поваров Ю.М., Трухан А.М., Луковцев П.Д. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1704.
10. Трухан А.М., Поваров Ю.М., Луковцев П.Д. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 425.
11. Поваров Ю.М., Трухан А.М., Луковцев П.Д. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 602.
12. Поваров Ю.М., Луковцев П.Д. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1715.
13. Scheller F., Müller S., Landsberg R., Spitzen H. J. Electroanal. Chem., 1968, v. 19, p. 187.
14. Гольдштейн М.Д., Залкинд Ц.И., Веселовский В.И. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 606.
15. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1229, 1384.
16. Барабашева И.Е., Поваров Ю.М., Луковцев П.Д. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 175.
17. Чижов А.В., Поваров Ю.М., Луковцев П.Д., Пирожков С.Д. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1089.

Поступила 12/1 1980 г.

# THE INFLUENCE OF THE SURFACE STATE OF GOLD ELECTRODE ON THE ANODIC OXIDATION OF NITRITE

J. Ehrlich, K. Anni, T. Ehrlich, U. Palm

## S u m m a r y

The dependence of the anodic oxidation kinetics of nitrite ions on surface properties, pH and temperature of the solution were studied on a gold electrode by means of the polarization curves measurements. The experiments were carried out on a rotating disc electrode in potentiodynamic and stationary conditions. It was established that the activation energy of the electrooxidation of  $\text{NO}_2^-$  ions in weakly acidic and neutral solutions depends upon the velocity of rotating. The results obtained in this work showed that at  $\text{pH} > 1$  the electrodes have small active sites which are situated close together. Surface heterogeneity of the electrode mainly caused by the blockage of surface by oxides increases by raising pH and temperature of the solution. In acidic solutions the blockage of the surface is insignificant and does not depend upon temperature.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
МАГНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА И  
СОСТАВА РАСТВОРА**

**П. Пальмисте, А. Туйр, Г. Весман, В. Лоодмаа**

**Кафедра неорганической химии**

Магниевый электрод в 0,5 М растворах галогенидов натрия, NaOH и в буферных растворах со значениями pH 7,9 и 11 изучался в основном потенциодинамическим методом. Форма потенциодинамических кривых зависела от времени и потенциала предварительной поляризации электрода, скорости развертки потенциала и состава раствора. Состояние поверхности электрода в растворе NaOH отличается от состояния в других использованных растворах. Стабильность пассивирующей окисной пленки на поверхности электрода в растворе NaOH немного уменьшается, а в буферных растворах растет с увеличением катодной поляризации.

В большинстве имеющихся в литературе работ электрохимические исследования магниевого электрода связаны с анодным растворением магния в растворах хлоридов. Исследованию электрохимических свойств магния в растворах некоторых солей и буферных растворах посвящено незначительное число работ /1, 2/. В щелочной среде, где магний находится в пассивном состоянии, была обнаружена его активация при высоких катодных поляризациях /3/. Усовершенствованная диаграмма системы магний-вода приведена в /4/.

Для подробного описания электрохимических свойств магниевого электрода необходимо иметь данные о его поведении в различных растворах в широкой области по-

тенциалов. Нами ранее было проведено изучение магниевого катода в растворах KOH /5/. В настоящей работе будут изложены результаты опытов в растворах галогенидов и в некоторых буферных растворах как при катодной, так и при анодной поляризации электрода.

Измерения проводились на впрысочном в фторопласт торцевом магниевом электроде в стеклянной электрохимической ячейке в атмосфере водорода. Электрод погружался в раствор как под катодным током, так и без этого. Потенциодинамические и потенциостатические измерения проводились при помощи потенциостата П-5827 М. Использовались скорости развертки потенциала  $v$  от 0,2 до 20 мВ/с. Методика проведения гальваностатических измерений описана нами ранее в /5/.

Использовались 0,5 М растворы NaOH, NaCl, NaBr и NaI, смесь 0,25 М NaOH + 0,25 М NaCl и буферные растворы со значениями pH 11, 9 и 7. Буферные растворы были приготовлены на базе универсальной буферной смеси (смесь фосфорной, уксусной и борной кислот с раствором NaOH).

Перед измерениями электрод поляризовался при плотности катодного тока  $1 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> при пропускании водорода через раствор в течение одного часа. Первыми регистрировались катодные гальваностатические и потенциодинамические кривые, а затем анодные потенциодинамические и потенциостатические кривые. Потенциал измерялся и приводится в работе по отношению к насыщенный каломельному электроду.

Результаты опытов показали, что электрохимическое поведение магниевого электрода в 0,5 М растворе NaOH существенно отличается от поведения в других исследованных растворах. О таком различии свидетельствуют уже значения потенциалов неполяризованного электрода, которые в 0,5 М растворе NaOH были неустойчивыми и колебались в пределах  $-1,10 \pm 0,15$  В. В других использованных растворах значения потенциала электрода при отсутствии внешней поляризации были стабильными и име-

ли следующие значения: в 0,5 М растворах NaCl и NaBr - 1,61 В, в 0,5 М растворе NaI - 1,70 В, в буферных растворах со значениями pH 7, 9 и 11 -, соответственно, -1,83, -1,79 и - 1,31 В. Прибавление к буферным растворам и раствору NaOH хлористого натрия (0,25 моль/л) смещает вышеприведенные значения потенциалов лишь на 0,01-0,02 В к более отрицательным значениям.

Катодные гальваностатические поляризационные кривые являлись как правило крутыми. Наклон поляризационной кривой, равный 0,12-0,13 В, удалось получить только в растворе NaOH после предварительной поляризации электрода при высоких плотностях катодного тока. В растворах нейтральных солей и в буферных растворах потенциал электрода при малых поляризациях практически не зависит от плотности тока, что связано с саморастворением электрода.

О пассивном поведении магниевого катода свидетельствуют и полученные данные дифференциальной емкости, рассчитанные по кривым спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока. Емкость электрода в 0,5 М растворе NaOH не превышала  $16-24 \text{ мкФ/см}^2$ , а в 0,5 М растворе NaCl достигла до  $200 \text{ мкФ/см}^2$ . Следовательно, на катоде в растворе NaCl протекают фарадеевские процессы, pseudоемкость которых и измерялось. Основным процессом здесь, по нашему мнению, является растворение электрода.

Для характеристики состояния поверхности магниевого электрода в широкой области потенциалов во всех используемых растворах измерялись потенциодинамические и потенциостатические поляризационные кривые. Форма потенциодинамических  $i, E$ -кривых зависела от времени и значения потенциала предварительной поляризации, скорости развертки потенциала и состава раствора.

Некоторые потенциодинамические кривые приведены на рис. 1. Кривые сняты после предварительной катодной поляризации электрода в течение 30 мин при потенциале -1,8 В. Из рисунка видно, что значения по-

тенциалов, при которых ток превращается в нуль, на анодной и катодной ветвях кривых расходятся тем больше, чем выше скорость развертки потенциала и pH раствора. Максимальное расхождение названных потенциалов получено в 0,5 М растворе NaOH при  $v = 20$  мВ/с и равнялось 146 мВ.

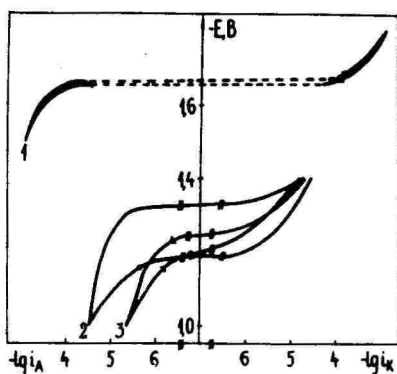


Рис. 1.

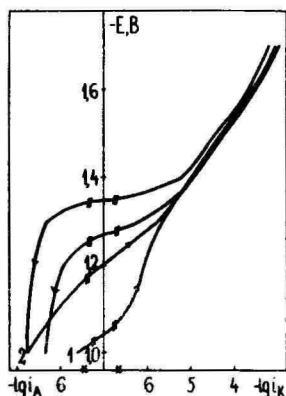


Рис. 2.

Р и с. 1. Потенциодинамические кривые магниевого электрода: 1 - pH раствора 9, скорость развертки 10 мВ/с; 2 и 3 в 0,5 М растворе NaOH, скорость развертки потенциала 20 и 0,2 мВ/с, соответственно.

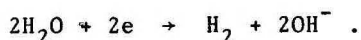
Р и с. 2. Потенциодинамические кривые магниевого электрода в 0,5 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 10 мВ/с: 1 - после предварительной поляризации при -1,0 В; 2 - после предварительной поляризации при -1,7 В.

Ход потенциодинамической  $i, E$ -кривой в 0,5 М растворе NaOH при катодных поляризациях, однако, мало зависит от длительности и потенциала предварительной поляризации (рис. 2).

На основе полученных данных можно предположить, что магниевый электрод в изученной области потенциалов во всех исследованных растворах покрыт пассивирующей

окисно-гидроокисной пленкой. При катодной поляризации магниевое электрод в растворах щелочи толщина пленки уменьшается и электрод становится более активным. При анодной поляризации в тех же растворах происходит утолщение слоя, однако, эта часть слоя быстро снимается и не влияет на состояние поверхности электрода при следующей катодной поляризации (рис. 2).

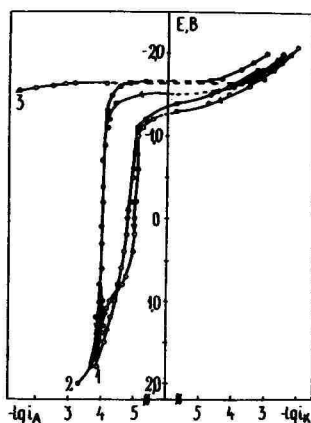
В щелочных растворах, содержащих какую-либо соль, магниевые электроды являются более активными, чем в растворах NaOH. Об этом свидетельствуют  $i, E$ -кривые на рис. 1, а также гальваностатические поляризационные кривые. Катодная поляризация в этих растворах пассивирует электрод - поляризационные кривые при довольно отрицательных потенциалах сближаются. Это явление можно объяснить тем, что при довольно высоких отрицательных потенциалах адсорбция анионов на поверхности электрода становится невозможной, гидроксильные ионы, однако, генерируются на поверхности постоянно при катодном восстановлении водорода из молекул воды:



Под действием этих  $\text{OH}^-$ -ионов и растет слой  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхности электрода.

Из полученных анодных потенциостатических кривых (рис. 3) выясняется, что заметного растворения магния в транспассивной области в растворе 0,5 М NaOH и в буферном растворе со значением  $\text{pH} = 11$  до высоких анодных поляризаций не наблюдалось (рис. 3). Небольшое увеличение анодного тока происходит в 0,5 М растворе NaOH при потенциале +1,0 В, что может быть связано с некоторой перестройкой защитного слоя. В 0,5 М растворе NaCl магниевый электрод находится при анодной поляризации в транспассивном состоянии и интенсивно растворяется (кривая 3, рис. 3), что согласуется с ранее известными данными /6/.

Р и с. 3. Потенциостатические кривые магниевого электрода: 1 - в 0,5 М растворе NaOH; 2 - в буферном растворе со значением рН = 11; 3 - в 0,5 М растворе NaCl.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hoey G.R., Cohen M. J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 245.
2. Hoey G.R., Cohen M. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 776.
3. Барелко Е.В., Кабанов Б.Н. Докл. АН СССР, 1953, т. 90, с. 1059.
4. Perrault G.G. J. Electroanalyt. Chem., 1974, v. 51, p. 107.
5. Тюрр А., Лоодмаа В., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 13.
6. Иванов Е.Г., Алесковский В.Л. Сб. работ по хим. ист. тока, вып. 1, Л.: Энергия, 1966, с. 132.

Поступила 30/XII 1977 г.

THE DEPENDENCE OF SURFACE STATE OF MAGNESIUM  
ELECTRODE ON POTENTIAL AND  
MEDIUM COMPOSITION

P. Palmiste, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa

S u m m a r y

The electrochemical behaviour of magnesium electrode in 0.5 M solution of sodium hydroxide and buffer solutions with pH-value 7,9 and 11 has been studied mainly by means of the potentiodynamic method. The surface state in the solution of sodium hydroxide and buffer-solutions is essentially different. Surface oxides were stabilized by cathodic polarization of the electrode in the buffer-solutions but not in the solution of sodium hydroxide.

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

А. Тьюр, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Проведено потенциодинамическое исследование алюминиевого электрода в системе вода-органический растворитель-хлористый натрий. Органическими растворителями были метанол, этанол, диметилформамид и ацетон. Все растворители понижали скорость анодных и катодных процессов на электроде, что объясняется в основном хемосорбцией на поверхности. Эффекты изменения активности воды и сольватной оболочки  $Cl^-$ -ионов являются менее значительными.

Широкое использование органических растворителей в процессах обработки поверхности металлов и в химических источниках тока определяет возросший интерес к изучению закономерностей электрохимического поведения металлов в этих средах. Некоторыми из наиболее важных для практики металлов являются алюминий и его сплавы. Однако специфические особенности электрохимических процессов на поверхности алюминия в органических электролитах изучены еще недостаточно.

В водных растворах галогенидных солей состояние поверхности алюминиевого электрода, в основном, определяется соотношением адсорбированного кислорода из молекул воды (пассиватора) и галогенид-ионов (активатора) на поверхности. Уменьшение активности воды достигается прибавлением к раствору органических растворителей. При этом влияние органического растворителя зависит главным образом от его адсорбционной способнос-

ти, влияния на сольватацию галогенид-ионов и легкости отдачи протона /1/.

Данная работа посвящена исследованию алюминия АВ-000 в водно-органических растворах NaCl в широкой области потенциалов. В качестве органических растворителей были выбраны метанол, этанол, диметилформамид (ДМФ) и ацетон. Концентрация органического растворителя была равной 0, 20, 40, 60 и 80 объемным процентам, по отношению к NaCl растворы были 0,1-молярными. Изменение концентрации хлористого натрия от 0,01 до 1,0-молярной проводилось при концентрации органического растворителя, равной 20 объемным процентам. Измерения проводились в стеклянной электрохимической ячейке в атмосфере водорода. Применялся впрыснутый в фторопласт торцевой электрод. Потенциодинамические  $i, E$ -кривые снимались при скорости развертки потенциала от 5 до 80 мВ/с.

Потенциалы неполяризованных электродов во всех растворах в течение часа (время насыщения системы водородом) стабилизировались на  $-1,3 (\pm 0,1)$  В (по отношению к водному насыщенному каломельному электроду). После того был установлен потенциал электрода при помощи потенциостата на  $-1,3$  В и приступили к снятию катодных поляризационных кривых со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с.

Поляризационные кривые в смесях воды со всеми использованными органическими растворителями были довольно похожими. В качестве примера на рис. 1 приведены  $E, \lg i$ -кривые в смеси вода-ацетон. Приходится отметить, что тафелевский наклон поляризационной кривой (0,12 В) удалось получить только в промежутке значений потенциалов от  $-1,8$  до  $-2,0$  В в водных растворах с 20 %-ным содержанием этанола и ацетона. В случае более высокого содержания в растворах органических растворителей кривые были крутыми.

Более детально влияние органических растворителей на скорость катодных процессов иллюстрируется на

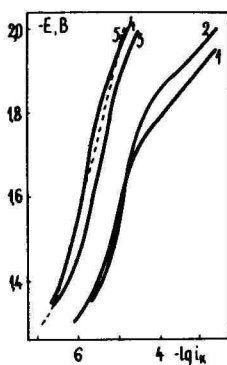


Рис. 1.

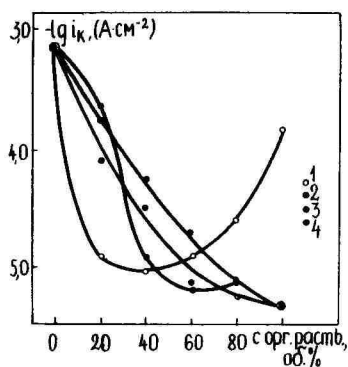


Рис. 2.

Р и с. 1. Катодные потенциодинамические кривые алюминия в смеси вода-ацетон. Электролит 0,1 М NaCl,  $v = 5$  мВ/с. Содержание ацетона в смеси: 1 - 0, 2 - 20, 3 - 40, 4 - 60, 5 - 80 объемных процентов.

Р и с. 2. Зависимость скорости катодного процесса ( $\lg i_k$ ) в 0,1 М растворе NaCl от содержания органического растворителя в смеси с водой при потенциале алюминиевого электрода -1,9 В: 1 - метанол, 2 - этанол, 3 - ДМФ, 4 - ацетон.

рис. 2. Как видно из приведенного рисунка, влияние ДМФ усиливается практически монотонно с повышением концентрации. В случае остальных изученных растворителей имеются зависимости с более или менее отчетливо выраженными минимумами.

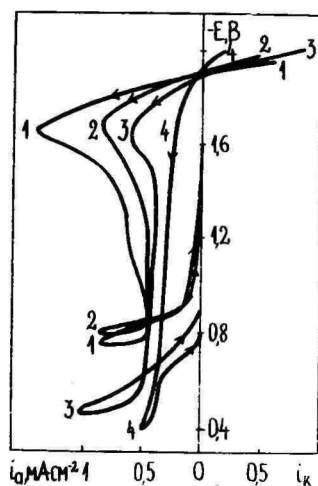
Можно предполагать, что при столь отрицательных потенциалах адсорбция хлорид-иона на поверхности и его влияние на электрохимические характеристики алюминия должны быть ничтожно малыми. Следовательно, влияние растворителей в этой области потенциалов не должно зависеть от их сольватирующих свойств. Основными характерными величинами растворителей в этом случае являются их адсорбционные и протон-донорные свойства.

Два из использованных растворителей - метанол и этанол - были протоно-донорными. По сравнению с водой они имеют несколько пониженную электрофильность /2/. При этом метанол в сравнении с этанолом имеет более высокое значение электрофильности и низкую адсорбируемость /1/. Это объясняет факт более заметного и монотонного понижения скорости катодных процессов этанолом. Влияние метанола максимально при средних концентрациях. При высоком содержании его основным катодным процессом становится восстановление протона из молекулы метанола, что и объясняет повышение плотности катодного тока (рис. 2, кривая 2).

При 20 %-ном содержании в растворе органические растворители не имеют заметного влияния на поведение электрода. На этом основании можно предполагать, что столь низкая концентрация их недостаточна для заметного вытеснения молекул воды с поверхности алюминия.

Системы с содержанием воды ниже 20 объемных процентов нами пока не исследовались ввиду неопределенности диффузионного потенциала и низкой растворимости хлористого натрия в этом случае. Содержание 20 % воды, однако, достаточно для того, чтобы разряд протонов из ее молекул являлся основным катодным процессом, и потому заметного различия в влиянии апротонных растворителей ДМФ и ацетона не наблюдалось.

После снятия катодной потенциодинамической поляризационной кривой электроды поляризовались в течение 30 мин при  $-2,0$  В. С этого исходного потенциала потом снимались потенциодинамические  $i, E$ -кривые до потенциала пробоя (в водных растворах  $-0,7$  В) и обратно. Некоторые полученные кривые приведены на рис. 3. Они свидетельствуют о том, что превращение катодного тока в анодный во всех растворах протекает около  $-1,9$  В. При перемещении потенциала электрода к менее отрицательным значениям анодный ток достигает максимума - около  $-1,7$  В. Некоторые значения максимума тока  $i_M$  и соответствующего потенциала  $E_M$  приведены в таблице. При



Р и с. 3. Потенциодинамические кривые алюминия в 0,1 М растворе NaCl в различных растворителях: 1 - вода, 2 - 20 % этанола, 3 - 60 % метанола, 4 - 60 % ацетона,  $v = 80$  мВ/с.

дальнейшем перемещении потенциала в положительную сторону анодный ток стабилизируется на предельное значение  $i_{\text{п}}$ , а при достижении потенциала пробоя  $E_{\text{пр}}$  значение тока резко повышается. Некоторые значения тока также приведены в таблице. Кривые на рис. 3 сняты при скорости наложения потенциалов  $v = 80$  мВ/с, а данные в таблице рассчитаны с кривых, снятых при  $v = 40$  мВ/с. Концентрация NaCl равнялась 0,1 М. Изменение  $v$  от 20 до 80 мВ/с в 3-4 раза увеличивает значения  $i_{\text{м}}$  и  $i_{\text{п}}$ , но однозначного влияния на  $E_{\text{м}}$  и  $E_{\text{пр}}$  не имеет. Увеличение концентрации NaCl от 0,01 до 1,0 М повышает  $i_{\text{м}}$  и  $i_{\text{п}}$  в среднем в 1,5 раза и смещает  $E_{\text{пр}}$  к несколько более отрицательным значениям.

Из приведенных данных выясняется, что использованные органические растворители имеют значительное влияние на анодное поведение алюминия уже при низком содержании их в водном растворе. В первую очередь их влияние состоит в уменьшении тока максимума пассивации  $i_{\text{м}}$  и в смещении потенциала пробоя  $E_{\text{пр}}$  к более положительным значениям. При этом приходится отметить, что

смещение  $E_{пр}$  под действием этанола и ацетона монотонное, а в случае метанола и ДМФ имеет минимум при средних концентрациях органического растворителя. Первые два растворителя подавляют значительно  $i_M$ , что позволяет сделать вывод об их более сильном взаимодействии с поверхностью алюминия.

Таблица

Органический растворитель	Содержание орг. растворителя, об. %	$E_M, В$	$i_M, \text{мА/см}^2$	$i_{II}, \text{мА/см}^2$	$E_{пр}, В$
-	0	-1,71	0,74	0,25	-0,73
Метанол	20	-1,69	0,74	0,25	-0,50
	40	-1,65	0,46	0,28	-0,45
	60	-	-	0,24	-0,51
	80	-	-	0,11	-0,70
Этанол	20	-1,72	0,55	0,20	-0,76
	40	-1,74	0,42	0,20	-0,65
	60	-1,75	0,26	0,20	-0,25
	80	-	-	0,21	-
ДМФ	20	-1,77	0,51	0,27	-0,52
	40	-1,74	0,57	0,21	-0,40
	60	-	-	0,17	-0,61
	80	-	-	0,10	-0,73
Ацетон	20	-1,76	0,30	0,20	-0,54
	40	-1,80	0,22	0,20	-0,57
	60	-	-	0,18	-0,53
	80	-	-	0,28	-0,39

Сходство влияния этанола и ацетона с одной и метанола и ДМФ с другой стороны трудно объяснить исходя из характерных констант этих растворителей /2,3/. По-

лярность по Кирквууду у этанола и ацетона меньше, чем у остальных растворителей /2/, и их донорное число также ниже, чем у ДМФ и воды. Следовательно, они менее склонны к взаимодействию с ионами как хлора, так и алюминия. Предположительно несольватированный хлорид-ион должен вызывать энергичное разрушение окисного слоя на поверхности, этого, однако, не наблюдается. В подобном случае основным здесь гипотетически является специфичное сильное взаимодействие этанола и ацетона с поверхностью алюминия. В ходе катодной поляризации, вероятно, происходит хемосорбция этанола и ацетона с образованием металлорганического поверхностного соединения, - явление для ряда металлов известное /4/.

На основе представлений о взаимодействии частиц растворенного вещества /2/ можно сказать, что вода, этанол и ацетон имеют одинаковый тип сольватации хлорид-иона в силу линейности их влияния (например, на  $E_{пр}$ ). В случае смесей метанола и ДМФ с водой имеются зависимости с экстремумом, что можно объяснить нерегулярностью изменения структуры бинарных жидкостей с концентрацией /2/.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.В., Гонтмахер Н.М., Боженко Л.Г., Нечаева О.Н. Ингибирование и пассивирование металлов. Изд. Ростовского ун-та, 1976, с. 53.
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, 359 с.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971, 224 с.
4. Прогресс электрохимии органических соединений. М.: Наука, 1969, с. 208.

Поступила 22/III 1979 г.

## THE INFLUENCE OF ORGANIC SOLVENTS ON ELECTROCHEMICAL QUALITIES OF ALUMINIUM

A. Tüür, V. Loodmaa

### S u m m a r y

The behaviour of aluminium electrode in water-organic solvent mixtures has been studied by means of potentiodynamic method. The solvents used were methanol, ethanol, dimethyl formamide and acetone, electrolyte was NaCl. The results of measurements showed that all solvents decreased the velocities of cathodic and anodic processes on the electrode. The effect of ethanol and acetone was more pronounced than the effect of the other solvents. The results are mainly explained by the adsorption of organic solvent molecules on the electrode. The effects of diminution of water activity and chloride ions solvation are less considerable.

## О МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ГАЗОВ

Х. Кейс, А. Прукс, Т. Сильк

Кафедра неорганической химии

Лаборатория электрохимии

Теоретически рассмотрено влияние некоторых параметров полимерной мембраны (коэффициенты диффузии и растворимости газа, толщина) и прослойки раствора между индикаторным электродом и мембраной на величину стационарного выходного тока амперометрических датчиков газов. Выведена уточненная формула для выходного тока датчика с учетом всех параметров диффузионного слоя и оценена погрешность широко используемого упрощенного уравнения, учитывающего только коэффициент проницаемости и толщину мембраны. В случае измерений в жидкостях показано, что для получения достоверных результатов необходимо движение измеряемой среды со скоростью, зависящей как от толщины мембраны так и от коэффициента распределения.

При определении концентрации различных газов широкое применение нашли электрохимические методы анализа. Во многих случаях с успехом пользуются амперометрическими установками, представляющими собой в общем случае трехэлектродные электрохимические системы. Индикаторному электроду потенциалоопределяющим вспомогательным электродом (двуэлектродная система) или с помощью внешнего источника сообщается потенциал, при котором протекает электродная реакция с участием определяемого компонента в режиме предельного диффузионного тока. Селективность датчика достигается выбором материала индикаторного электрода, состава электролита и

величиной потенциала. Разработаны также амперометрические датчики концентрации различных газов, в которых индикаторный электрод отделен от исследуемой среды полупроницаемой полимерной мембраной для стабилизации толщины диффузионного слоя на границе индикаторный электрод / исследуемая среда. Диффузионный слой в таком случае состоит из двух частей: из пленки полимера толщиной  $\delta_m$  и прослойки раствора электролита толщиной  $\delta_p$ . В настоящем сообщении будут рассмотрены датчики именно такого типа.

Всестороннее постижение работы амперометрических датчиков предполагает выявление всех факторов, влияющих как на динамические (время отклика, время установления стабильного выходного тока), так и на статические (чувствительность) характеристики. Динамические характеристики связаны с установлением стационарного режима диффузии. Главная роль здесь принадлежит коэффициенту диффузии. В установившемся стационарном состоянии выходной ток датчика определяется, в основном, коэффициентом газопроницаемости мембраны.

Под временем отклика мы понимаем промежуток времени от момента введения датчика в исследуемую среду до появления тока электродной реакции (окисления или восстановления) определяемого компонента. Запаздывание сигнала обусловлено медленностью движения фронта диффузии через диффузионный слой к поверхности электрода и при постоянной температуре является величиной, пропорциональной толщине мембраны.

Присутствие прослойки электролита между электродом и пленкой здесь сколько-либо существенно не сказывается. Повышение температуры ускоряет процесс диффузии и тем самым сокращает время отклика. Учитывая, что энергия активации процесса диффузии газов в полимерах составляет 5 - 10 ккал/моль, при повышении температуры на  $10^{\circ}$  коэффициент диффузии, соответственно, увеличивается в 1,3 - 1,8 раза.

Скорость установления стационарного диффузионного

режима связана со скоростью насыщения диффузионного слоя. Последняя величина характеризуется обычно постоянной времени  $\tau$ , определяемой соотношением

$$\tau = \Delta^2/D,$$

где  $\Delta$  - толщина диффузионного слоя,  $D$  - коэффициент диффузии определяемого компонента в диффузионном слое. Учитывая, что коэффициенты диффузии газа в растворе  $D_p$  и в полимере  $D_m$  различаются в среднем на 1 - 2 порядка ( $D_p > D_m$ ), а соответствующие толщины слоев  $\delta_p$  и  $\delta_m$  являются величинами одного порядка, получается, что насыщение мембраны требует значительно больше времени. Следовательно, основная часть инерционности датчика обусловлена наличием полимерной пленки и по этой причине обычно при расчетах пренебрегают толщиной прослойки раствора. Разными авторами выведено множество уравнений, описывающих установление стационарного выходного тока во времени [1-4]. Соответствующие уравнения получены решением II закона Фика при различных начальных и граничных условиях. В [2] в конечном счете учтены и параметры прослойки раствора и показано, что увеличение толщины прослойки раствора приводит к ухудшению динамических характеристик и уменьшению выходного тока. Поскольку чувствительность определена величиной тока на единицу концентрации, то увеличение  $\delta_p$  приводит также к уменьшению чувствительности датчика. Датчики с покрытой полимерной мембраной индикаторным электродом успешно могут быть использованы для измерения как в газах, так и в жидкостях.

Экспериментально установлено отсутствие в газовой фазе зависимости тока датчика от скорости движения среды, в то время как в технических характеристиках датчиков, предназначенных для работы в жидкостях, часто указывается, что для получения правильных результатов необходимо движение жидкости по отношению к датчику со скоростью, превышающей 10 - 20 см/с.

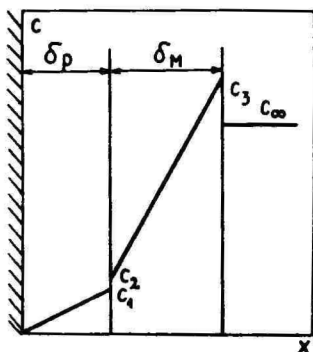
В настоящей работе рассматривается строение диф-

фузионного слоя и его влияние на характеристики датчика при измерениях в газовой и жидкой фазах в случае, если датчик работает в диффузионном режиме. В таком случае величина предельного диффузионного тока датчика определяется уравнением

$$I = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0}, \quad (1)$$

где:  $n$  - число участвующих в электродной реакции электронов,  $F$  - число Фарадея,  $A$  - площадь электрода,  $(\partial c / \partial x)_{x \rightarrow 0}$  - градиент концентрации в приэлектродном слое.

В первом приближении рассмотрим диффузионный слой как состоящий из мембраны и прослойки электролита между мембраной и электродом. Такому случаю соответствует распределение концентрации в диффузионном слое, изображенное на рис. 1.



Р и с. 1. Профиль концентрации в диффузионном слое при отсутствии перепада концентрации в среде:  $x$  - расстояние от поверхности электрода,  $\delta_p$  - толщина прослойки электролита,  $\delta_m$  - толщина полимерной мембраны.

В стационарном режиме диффузии потоки газа через мембрану и прослойку раствора должны быть равными, следовательно, в режиме предельного диффузионного тока

$$D_p c_1 / \delta_p = D_m (c_3 - c_2) / \delta_m. \quad (2)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} c_3 &= K_{MP} \cdot c_\infty \\ c_1 &= c_2 \cdot K_{MP}^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c_{\infty}$  - концентрация в глубине среды,  $K_{MP}$  - коэффициент распределения газа между полимером и электролитом или внешней средой, численно равный отношению растворимостей в соответствующих средах, мы получаем

$$D_p c_2 / K_{MP} \delta_p = D_M (K_{MP} \cdot c_{\infty} - c_2) / \delta_M \quad (4)$$

Из (4) получаем выражение для  $c_2$ :

$$c_2 = K_{MP} (1 + \delta_M D_p / \delta_p D_M K_{MP})^{-1} \cdot c_{\infty} \quad (5)$$

и окончательное выражение для  $c_1$ :

$$c_1 = (1 + \delta_M D_p / \delta_p D_M K_{MP})^{-1} \cdot c_{\infty} \quad (6)$$

Градиент концентрации, определяющий величину тока в стационарном режиме

$$(\partial c / \partial x)_{x \rightarrow 0} = c_1 / \delta_p = (1 + \delta_M D_p / \delta_p D_M K_{MP})^{-1} \cdot c_{\infty} / \delta_p \quad (7)$$

Принимая теперь во внимание уравнение для предельного диффузионного тока (1), мы получаем окончательное выражение для выходного тока:

$$I = nFAD_p (\delta_p + \delta_M D_p / D_M K_{MP})^{-1} \cdot c_{\infty} \quad (8)$$

Учитывая, что коэффициенты распределения газа между мембраной и электролитом  $K_{MP}$  отличаются от коэффициента  $K_{MC}$ , соответствующего распределению между мембраной и внешней средой, мы получаем уравнение для выходного тока следующего вида:

$$I = nFAD_p (K_{MC} / K_{MP}) \cdot (\delta_p + \delta_M D_p / D_M K_{MP})^{-1} \cdot c_{\infty} \quad (8^a)$$

Аналогичный вывод уравнения для диффузионного потока через систему полимерная мембрана - прослойка раствора выполнен в /6/. Однако авторы /6/ не учли различия в концентрациях газа во внешней среде и в мембране, а исходили из предположения, что  $c_3 = c_{\infty}$ . Обычно в литературе /1, 4, 5, 7/ для выходного тока датчика приводится следующее уравнение

$$I = nFA(P_M / \delta_M) \cdot c_{\infty} \quad (9)$$

или

$$I = nFA(P_M / \delta_M) \cdot p, \quad (9^a)$$

где  $p$  - парциальное давление газа во внешней среде.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что строгим является лишь уравнение (9<sup>a</sup>), поскольку при измерениях в газовой среде  $p$  равно парциальному давлению определяемого компонента. В случае измерений в растворах  $p$  равно эквивалентному парциальному давлению, связанному с концентрацией  $c$  помощью коэффициента растворимости  $S_p$

$$p = c_{\infty} / S_p. \quad (10)$$

В уравнении (9)  $P_M$  обозначает коэффициент проницаемости полимерной пленки по отношению к данному газу, равный произведению коэффициентов диффузии и растворимости и выраженный в моль/см<sup>3</sup>·атм газа в полимере. Сравнение уравнений (8) и (9<sup>a</sup>) показывает, что (8) переходит в (9<sup>a</sup>) лишь при выполнении условия

$$\delta_p \ll \delta_M D_p / D_M K_{MP}. \quad (11)$$

Таким образом, точность уравнения (9<sup>a</sup>) зависит от соблюдения условия (11). Чем меньше  $\delta_p$  по сравнению с первой частью условия (11), тем лучше уравнение (9<sup>a</sup>) описывает истинное положение.

Оценка величин  $D_p$ ,  $D_M$ ,  $K_{MP}$  для различных газов и полимеров показывает, что вполне вероятно такое сочетание параметров, где произведение  $D_p / D_M K_{MP}$  близко к единице или даже меньше 1. Растворимость газов в полимерах и жидкостях - величины одного и того же порядка и в случае микропористых, а также высокоэластичных полимеров (кремнеорганические каучуки и т.п.) коэффициент диффузии может достигнуть величины порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с/8/. В таком случае определяющим становится соотношение между  $\delta_p$  и  $\delta_M$ . Разумно предположить, что при прочих равных условиях величина  $\delta_p$  не должна значительно зависеть от толщины мембраны. Следовательно, при использовании более тонких пленок в качестве полупроницаемой

мембраны можно ожидать и более существенных различий между выходными токами  $I_1$  и  $I_2$ , рассчитанными по уравнениям (8) и (9<sup>a</sup>), соответственно.

$$I_1/I_2 = (1 + K_{MP} D_M S_p / D_p \delta_M)^{-1} \quad (12)$$

Для примера предположим, что  $D_p = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $K_{MP} = 1$ ,  $\delta_p = 5 \cdot 10^{-3}$  см и вычислим соотношение  $I_1/I_2$  при различных значениях  $D_M$  и  $\delta_M$ . Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

$\delta_M, \text{см}$	$I_1/I_2$			
	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$
$D_M, \text{см}^2/\text{с}$				
$10^{-7}$	0,952	0,976	0,990	0,995
$10^{-6}$	0,667	0,800	0,909	0,952
$10^{-5}$	0,267	0,286	0,500	0,667

При скачкообразном изменении содержания определяемого компонента во внешней среде от  $c = c_\infty$  до  $c = 0$  выходной ток датчика изменяется от стационарной величины  $I_\infty$  до нуля. Длительность переходного процесса зависит от количества газа, находящегося в диффузионном слое (прослойка раствора и мембрана). Часть газа, растворенного в мембране, диффундирует обратно во внешнюю среду, другая часть - в прослойку. Доля газа, прибавляющая из мембраны в прослойку и препятствующая уменьшению градиента, пропорциональна содержанию газа в мембране. Отношение содержания газа в мембране и в прослойке ( $c_M/c_p$ ) можно рассчитывать исходя из рис. 1 и уравнений (3), (5) и (6).

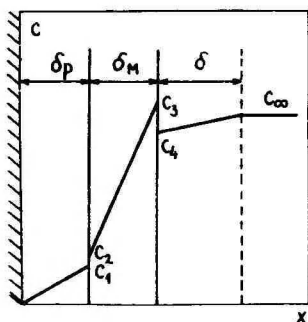
$$c_M/c_p = 2\delta_M K_{MP} / \delta_p + \delta_M^2 D_p / \delta_p^2 D_M \quad (13)$$

В уравнении (13) основное значение имеет второй член, следовательно, чем больше величина  $D_M$  по сравнению с

$D_p$ , тем меньше влияет на динамические характеристики датчика находящийся в мембране газ. С другой стороны, количество газа в прослойке электролита пропорционально  $K_{MP}^{-1}$ . Отсюда вытекает, что наилучшие инерционные характеристики и чувствительность должны наблюдаться при применении мембраны, для которой значения  $D_p/D_M$  и  $K_{MP}^{-1}$  минимальны.

Приведенная выше модель не способна объяснить результаты измерений в растворах, где величина выходного сигнала датчика в большей или меньшей степени зависит от скорости движения среды по отношению к датчику.

Р и с. 2. Профиль концентрации в диффузионном слое при наличии перепада концентрации в среде:  $x$  - расстояние от поверхности электрода,  $\delta_p$  - толщина прослойки электролита,  $\delta_M$  - толщина полимерной мембраны,  $\delta$  - толщина диффузионного слоя в среде (зависящая от скорости движения среды).



Рассмотрим теперь более общий случай, когда в среде, которая движется с некоторой скоростью  $v$ , возникает диффузионный слой, т.е. вблизи мембраны образуется перепад концентрации. Соответствующий случай изображен на рис. 2. Естественно, что толщина диффузионного слоя в среде  $\delta$ , а соответственно и величина перепада концентрации зависит от характера и скорости течения раствора. Из-за наличия перепада концентрации содержание газа в непосредственной близости от мембраны  $c_4 < c_\infty$  и соответственно уменьшается выходной ток. Для оценки влияния дополнительного диффузионного слоя можно выписать выражения для диффузионных потоков в стационарном режиме для мембраны и слоя раствора вне датчика:

$$D_M(c_3 - c_2)/\delta_M = D_P(c_\infty - c_4)/\delta, \quad (14)$$

откуда

$$(c_3 - c_2)/(c_\infty - c_4) = D_P \delta_M / D_M \delta. \quad (15)$$

При отсутствии диффузионного слоя в среде ( $\delta = 0$ ) перепад концентрации в мембране имеет максимальное значение  $(c_3 - c_2)_{\max}$ . В условиях  $\delta \neq 0$ ,  $K_{MP} = K_{MS}$  можно показать, что

$$(c_3 - c_2)/c_3 - c_2)_{\max} = [1 + \delta/(\delta_P + \delta_M D_P/D_M K_{MP})]^{-1}. \quad (16)$$

Поскольку выходной ток датчика пропорционален любому градиенту концентрации в общем диффузионном слое  $(\delta_P + \delta_M + \delta)$ , то уравнение (16) показывает, какую долю максимального выходного тока  $I_{\max}$  мы получаем при данном режиме движения среды, т.е. при определенном значении  $\delta$ .

Для выполнения расчетов по уравнению (16) необходимо установить зависимость  $\delta$  от скорости движения жидкости в глубине среды  $v_\infty$ . Такой расчет наиболее просто выполняется в случае продольного обтекания цилиндрического электрода. Если индикаторный электрод находится на некотором расстоянии от передней части корпуса датчика (рис. 3) и длина цилиндрического корпуса не очень велика, то развитие динамического пограничного слоя не отличается от соответствующего развития на плоской пластине /9/. Таким образом, в случае ламинарного движения жидкости толщина пограничного диффузионного слоя выражается уравнением (17):

$$\delta = 3x^{1/2} v_\infty^{-1/2} \nu^{1/6} D_P^{1/3}, \quad (17)$$

где  $x$  - координата по движению потока, отсчитываемая от начала цилиндра,  $\nu$  - кинематическая вязкость /10/. Схематически соответствующий случай изображен на рис. 3. Поскольку толщина диффузионного слоя зависит от координаты  $x^{1/2}$ , соответствующая средняя координата  $\bar{x}^{1/2}$  равна

$$\bar{x}^{1/2} = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{x} dx / (x_2 - x_1) . \quad (18)$$

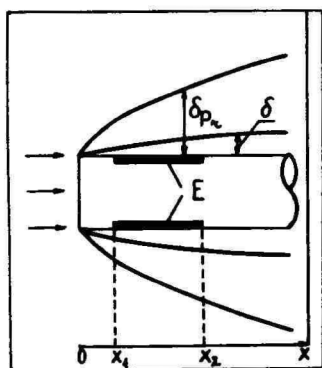


Рис. 3.

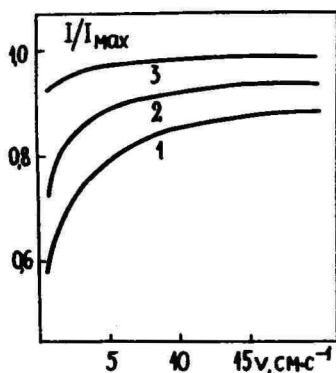


Рис. 4.

Р и с. 3. Схема строения пограничного слоя при продольном обтекании цилиндрического датчика:  $\delta_{pГ}$  - толщина слоя, в котором изменяется скорость среды,  $\delta$  - толщина слоя, в котором изменяется концентрация,  $x$  - расстояние от торца датчика,  $E$  - индикаторный электрод.

Р и с. 4. Зависимость соотношения выходного тока датчика в данном режиме к максимально возможному от скорости набегающего раствора при различной толщине мембраны: 1 -  $10^{-3}$ , 2 -  $2 \cdot 10^{-3}$ , 3 -  $10^{-2}$  см.

В качестве модели полагаем, что индикаторный электрод длиной 3 см расположен в двух сантиметрах от передней части корпуса. В нашем случае  $\bar{x}^{1/2} = 1,856 \text{ см}^{1/2}$ . Далее принимаем, что  $\nu = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_p = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_M = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\delta_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ,  $K_{MC} = K_{MP} = 1$  и вычисляем по (16) соотношения токов для различных  $\delta_M$  в зависимости от скорости набегающего раствора. Результаты расчета представлены на рис. 4.

Варьированием других членов уравнения (16) можно выявить основные параметры, влияющие на величину выходного тока в данных условиях. Оказывается, что толщина прослойки раствора  $\delta_p$  не оказывает существен-

ного влияния на величину  $I/I_{\max}$ . Крайне важен коэффициент распределения  $K_{\text{MP}}$ : если  $K_{\text{MP}} > 1$ , то  $I/I_{\max}$  при данной  $v_{\infty}$  сильно зависит от  $\delta_p$  и  $D_M$ . Проиллюстрируем вышесказанное таблицей 2, где приведены соотношения  $I/I_{\max}$  при  $\delta_M = 10^{-2}$  см.

Таблица 2

$D_M, \text{ см}^2/\text{с}$	$10^{-7}$			$10^{-6}$		
	$K_{\text{MP}}$					
$\delta_p, \text{ см}$	0,1	1	10	0,1	1	10
$v_{\infty} = 1 \text{ см/с}$						
$2 \cdot 10^{-3}$	0,993	0,936	0,600	0,936	0,600	0,150
$5 \cdot 10^{-3}$	0,993	0,937	0,607	0,937	0,607	0,181
$10^{-2}$	0,993	0,937	0,618	0,937	0,618	0,227
$v_{\infty} = 10 \text{ см/с}$						
$2 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,980	0,829	0,980	0,829	0,364
$5 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,980	0,833	0,980	0,833	0,417
$10^{-2}$	0,998	0,980	0,840	0,980	0,840	0,488

Принимая во внимание все полученные результаты, можно заключить, что улучшение динамических характеристик и чувствительности датчика путем увеличения газопроницаемости мембраны приводит также к значительной зависимости выходного тока от скорости движения жидкости.

При работе датчика в газовой среде мы практически не наблюдаем зависимости тока от скорости движения газа, так как благодаря величинам  $D$  ( $D_{\text{газ}} \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ ) и  $\nu$  ( $\nu_{\text{газ}} \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ) диффузионный и динамический пограничный слой совпадают и относительный перепад концентрации в газе имеет по уравнению (16) порядки  $10^{-4} - 10^{-5} \%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mancy K.H., Okun D.A., Reilley C.N. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1962, v. 4, p. 65.
2. Aiba S., Huang S.Y. *Chem. Eng. Sci.*, 1969, v. 24, p. 1149.
3. Benedek A.A., Heidegger W.J. *Water Res.*, 1970, v. 4, p. 627.
4. McCallum C., Pletcher D. *Electrochim. Acta*, 1975, v. 20, p. 811.
5. Lucero D.P. *Anal. Chem.*, 1968, v. 40, p. 707.
6. Berkenbosch A., Riedstra J.W. *Acta Physiol. Pharmacol. Neerl.*, 1963, v. 12, p. 144.
7. Конник Э.И., Кузьмин А.А., Альперин В.З. *Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях*. М.: Химия, 1975, 182 с.
8. Рейтлингер С.А. *Проницаемость полимерных материалов*. М.: Химия, 1976, 269 с.
9. Лойцянский Л.Г. *Ламинарный пограничный слой*. М.: Физматгиз, 1962, 480 с.
10. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия, 1967, 856 с.

Поступила 30/V 1978 г.

## ON MODELS OF AMPEROMETRIC GAS SENSORS

H. Keis, A. Pruks, T. Silk

### S u m m a r y

The paper discusses theoretically the influence of the parametres of polymeric membrane and solution layer on the output current of the gas sensor under stationary regime. The exact formula of the output current has been worked out taking into account all the parametres of the diffusion layer. When using the sensor in liquids, the

movement of the environment with a certain speed is necessary for getting reliable data, the speed depending on both the thickness of the membrane and the distribution coefficient of the gas between the membrane and the electrolyte.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

Х. Кейс, А. Прукс, Т. Сильк

Лаборатория электрохимии  
Кафедра неорганической химии

Применением покрытого тонкой полимерной мембраной индикаторного электрода определены коэффициенты диффузии  $H_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$  и  $Br_2$  в полимерах различного типа при условии протекания электродной реакции в режиме установления предельного диффузионного тока. Сравнение полученных результатов с данными других авторов в случае полиэтилена вследствие различий в свойствах примененных полимеров выявляет совпадения лишь в первом приближении. Зная значение коэффициента диффузии, мы с помощью уравнения для стационарного тока электродной реакции в данных условиях можем оценить и значение коэффициента растворимости газа в полимере.

Знание коэффициента диффузии газа в полимере имеет большое значение в связи с широким применением полимерных пленок в народном хозяйстве. Значение коэффициента диффузии  $D_M$  наряду с коэффициентом растворения  $S_M$  определяет проницаемость полимера в отношении данного газа. Коэффициент газопроницаемости  $P_M$  определяется формулой

$$P_M = D_M \cdot S_M \quad (1)$$

и обычно выражается в  $см^3 \cdot см \cdot см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot атм^{-1}$ . Газопроницаемость полимера изменяется в зависимости от структуры полимера и свойств газа в широких пределах: от  $10^{-10}$  до  $10^{-7} см^3 \cdot см \cdot см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot атм^{-1}$ .

Для определения коэффициентов диффузии газа в по-

лимерах предложено несколько методов, основанных главным образом на изменении давления, массы или объема во времени. Коэффициенты диффузии газов в полимерах можно определить, зная скорость поглощения газа полимером, послонное распределение концентрации, скорость движения границы постоянной концентрации или изменение концентрации в заданном месте образца /1/. Все эти методы требуют весьма чувствительной и сложной аппаратуры.

Электрохимическими методами определены коэффициенты диффузии водорода в металлах /2/. Для полимеров соответствующие измерения впервые выполнены путем использования полярографического метода /3/. Определены коэффициенты проницаемости и диффузии кислорода в полиэтилене и в полиуретане. Интерес представляют работы /4, 5/, авторами которых  $D_M$  кислорода в полимерах определен с помощью гальванического датчика. Основой использованного в /4/ метода служит предложенная Дейнесом /6/ и развитая Беррером /7-9/ методика, которая изложена реферативно в /10/. Сущность метода заключается в следующем. Если измерять скорость потока через полимерную мембрану, то можно обнаружить, что с момента соприкосновения мембраны с газом до установления стационарного потока проходит определенное время. Решением дифференциальной формы второго закона Фика при соответствующих начальных и граничных условиях можно показать, что зависимость общего количества продиффундированного газа от времени  $t$  приближается асимптотически к прямой, пересекающей ось  $t$  в точке

$$\theta = (c_2 \delta_M^2 / 6D_M + c_1 \delta_M^2 / 3D_M - c_0 \delta_M^2 / 2D_M) / (c_2 - c_1), \quad (2)$$

где:  $\delta_M$  - толщина мембраны,  $c_0$  - начальная концентрация газа в мембране,  $c_1$  - концентрация газа на обратной стороне,  $c_2$  - концентрация газа на передней, диффузионной стороне мембраны.

Если электрохимическая реакция с участием газа протекает на покрытом полимерной мембраной электроде в режиме предельного диффузионного тока  $c_2 \gg c_1$ . При по-

мещении датчика в исследуемую среду в начальный момент  $c_0 = 0$ . Таким образом можно с достаточной точностью принять, что

$$\theta = \delta_M^2 / 6D_M \quad (3)$$

Скорость электрохимической реакции,  $a$ , следовательно, и ток пропорциональны диффузионному потоку газа через полимер. Отсюда общее количество газа  $Q$  (в электрических единицах), продиффундированное через мембрану за время  $t$ , равно интегралу

$$Q = \int_0^t I dt, \quad (4)$$

где  $I$  - величина тока электродной реакции.

Значение интеграла равно заштрихованной площади на рис. 1. Время  $\theta$ , названное временем отставания, определяется по зависимости  $Q$  от  $t$ , схематически представленной на рис. 2. В /4/ предложено еще одно уравнение для определения  $D_M$ :

$$D_M = \delta_M^2 I_\infty / 6 (I_\infty t_\infty - \int_0^{t_\infty} I dt), \quad (5)$$

где  $I_\infty$  величина  $I$  в стационарном режиме диффузии и  $t_\infty$  - время установления стационарного режима.

Вышеописанным методом определен также коэффициент диффузии водорода в палладиевой фольге /11/. Точность этого метода зависит главным образом от точности определения толщины пленки.

Для определения коэффициентов диффузии газов по времени отставания необходимо выяснить условия протекания реакции электрохимического окисления или восстановления определяемого газа в режиме предельного диффузионного тока. Нами проведены соответствующие исследования для водорода, окиси углерода, двуокиси серы, хлора и брома, а также выявлены условия (область потенциалов, состав электролита и материал электрода), в которых скорость этих процессов лимитируется диффузией. Коэффициент диффузии определялся для полиэтилена, фторопласта, микропористого фторопласта и двух кремнеор-

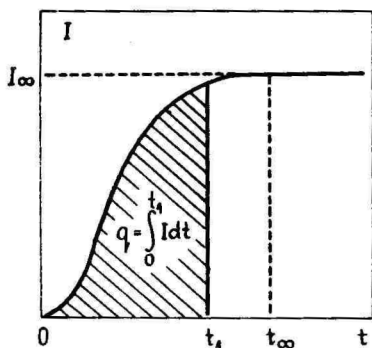


Рис. 1.

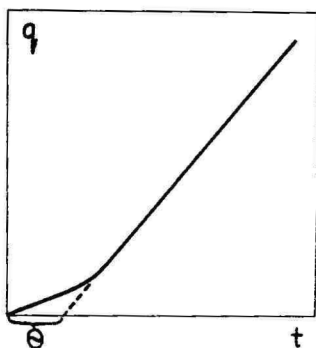


Рис. 2.

Р и с. 1. Определение продиффундированного через пленку количества газа по кривой установления предельного диффузионного тока.

Р и с. 2. Зависимость продиффундированного количества газа от времени:  $\Theta$  - время отставания.

ганических полимеров под условными названиями "Сигма ГМ" и "Силар". Последние полимеры были нам предоставлены ВНИИСКом им. Лебедева. Толщина полимерных пленок колебалась в пределах от 25-80 мкм (полиэтилен) до 400 мкм (микропористый фторопласт).

Коэффициент диффузии рассчитывался по уравнениям (3) и (5), совпадение результатов было в пределах 5 %, причем определение по уравнению (3) в большинстве случаев приводило к большему значению. В таблице представлены полученные нами средние значения  $D_M$ , рассчитанные по уравнению (3).

Таблица 1

Газ	$D_M, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$				
	полиэтилен	фторопласт	микропор. фторопласт	"Сигма ГМ"	"Силар"
1	2	3	4	5	6
$\text{H}_2$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
$\text{CO}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$	-

1	2	3	4	5	6
SO <sub>2</sub>	9,0.10 <sup>-8</sup>	8,6.10 <sup>-9</sup>	-	1,2.10 <sup>-6</sup>	-
Cl <sub>2</sub>	6,3.10 <sup>-8</sup>	-	6,3.10 <sup>-6</sup>	-	1,1.10 <sup>-7</sup>
Br <sub>2</sub>	4,0.10 <sup>-8</sup>	-	7,1.10 <sup>-6</sup>	-	-

Сравнение полученных нами значений с соответствующими данными других авторов несколько затруднено, в силу известного влияния на  $D_M$  структуры и степени кристалличности полимера. Следует также обратить внимание на малое число данных по коэффициентам диффузии по сравнению с коэффициентами проницаемости. В таблице 2 приведены некоторые данные других авторов, а также рассчитанные по различным эмпирическим уравнениям, предложенным в /12, 13/ величины  $D_M$  для полиэтилена.

Таблица 2

Газ	$D_M, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			
	/12/	/13/	/14/	/15/
Ис-точник				
H <sub>2</sub>	7,33.10 <sup>-7</sup>	2,22.10 <sup>-6</sup>	-	-
CO	1,94.10 <sup>-7</sup>	1,47.10 <sup>-7</sup>	-	-
SO <sub>2</sub>	-	3,07.10 <sup>-8</sup>	1,8.10 <sup>-7</sup>	1,17.10 <sup>-7</sup>

Согласно данным таблиц 1 и 2, совпадение наблюдается лишь при первом приближении. Величина тока электродной реакции в установившемся режиме диффузии пропорциональна коэффициенту проницаемости, согласно уравнению:

$$I = nFA \frac{P_M}{\delta_M} p, \quad (6)$$

где:  $n$  - число электронов, участвующих в электродной реакции,  $F$  - число Фарадея,  $A$  - площадь электрода,  $p$  - парциальное давление определяемого газа во внешней среде.

В /16/ нами предложено уточненное уравнение (7), учитывающее реальную структуру диффузионного слоя

$$I = nFA \frac{D_p S_p}{\delta_p + \delta_m D_p S_p / D_m S_m} \cdot p, \quad (7)$$

где индексы  $p$  относятся к величинам, характеризующим прослойку раствора между электродом и мембраной, а индексы  $m$  относятся к мембране. Из величины стационарного тока датчика, в котором на индикаторном электроде протекает реакция электроокисления ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ) или восстановления ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ), на основе уравнений (6) или (7) можно рассчитать коэффициент растворимости газа в полимере, зная независимым методом определенный  $D_m$  и принимая для  $D_p$  и  $S_p$  приведенные в литературе данные. Точное значение  $\delta_p$  неизвестно, но, как показывает анализ уравнения (7), в большинстве случаев величина  $\delta_p$  оказывает незначительное влияние на  $S_m$  (изменение величины  $\delta_p$  на один порядок изменяет  $S_m$  всего на 30-40 %). В первом приближении можно принять, что  $\delta_p = 10^{-2}$  см. Отношение величин растворимостей, определенных по уравнениям (6) и (7), выражается уравнением

$$(S_m)_6 / (S_m)_7 = I - \frac{I}{p} \cdot \frac{\delta_p}{nFAD_p S_p} \quad (8)$$

С уменьшением толщины мембраны при прочих равных условиях ток электродной реакции и, соответственно, разница в величинах определенных по уравнениям (6) и (7) коэффициентов растворимости увеличивается. Поэтому целесообразно проведение измерений с более толстыми пленками, что позволяет использовать уравнение (6).

Оценка ошибки определения  $S_m$  для  $CO$ ,  $H_2$  и  $SO_2$  по уравнению (8) при  $\delta_m = 8 \cdot 10^{-3}$  см показывает, что разница в величинах  $S_m$  не превышает 6 %.

В таблице 3 приведены определенные нами коэффициенты растворимости в моль  $см^{-3} атм^{-1}$ , данные других авторов, а также теоретические значения, рассчитанные по предложенным в /13, 17/ формулам.

Таблица 3

Газ	$S_M$ , моль·см <sup>-3</sup> ·атм <sup>-1</sup>			
	полиэтилен эксп.	полиэтилен теор.	фторопласт	"Сигма ГМ"
H <sub>2</sub>	4,9·10 <sup>-6*</sup>	6,2·10 <sup>-7</sup> /13/		
	1,3-6,88·10 <sup>-6</sup> /16/	2,2·10 <sup>-6</sup> /17/		
CO	2,0·10 <sup>-6*</sup>	3,4·10 <sup>-6</sup> /13/	5,6·10 <sup>-6*</sup>	4·10 <sup>-7*</sup>
		3,6·10 <sup>-6</sup> /17/		
SO <sub>2</sub>	1,33·10 <sup>-4*</sup>	5,5·10 <sup>-4</sup> /13/	3,6·10 <sup>-5*</sup>	3,4·10 <sup>-4*</sup>
	1,6·10 <sup>-3</sup> /14/	5,2·10 <sup>-4</sup> /17/		
	6,3·10 <sup>-5</sup> /15/			
Cl <sub>2</sub>	2,6·10 <sup>-4*</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup> /13/		
		2,3·10 <sup>-4</sup> /17/		
Br <sub>2</sub>	7,5·10 <sup>-4*</sup>	7,4·10 <sup>-3</sup> /13/		
		2,1·10 <sup>-2</sup> /17/		

\* Результаты настоящей работы.

Суммируя результаты настоящей работы, можно сказать, что использованная методика позволяет быстро и относительно точно определять важные характеристики полимерных материалов. Если для одного газа условия протекания электродной реакции в диффузионном режиме установлены, то, заменяя полимеры, мы получаем величины  $D_M$  и  $S_M$  для различных пленок. Электрохимическое определение  $D_M$  и  $S_M$  не требует сложной аппаратуры и благодаря простой методике может найти широкое распространение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1975, 269 с.
2. Züchner H., Boes N. Berichte d. Bunsenges., 1972, Bd. 76, S. 783.
3. Шаповал Г.С., Липатова Г.Э., Иванчева И.П. Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 201.
4. Aiba S., Ohashi M., Huang S.-I. Ind. Eng. Chem. Fund., 1968, v. 7, p. 497.
5. McCallum C., Pletcher D. Electrochim. Acta, 1975, v. 20, p. 811.
6. Daynes H. Proc. Roy. Soc. 1920, v. 97A, p. 286.
7. Barrer R. Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, p. 628, p. 644.
8. Barrer R. Phil. Mag., 1939, v. 28, p. 148.
9. Barrer R. Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, p. 1235.
10. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, 504 с.
11. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. Proc. Roy. Soc., 1962, v. A 270, p. 92.
12. Kwei N.K., Arnheim W.M. J. Polym. Sci., 1964, v. A 2, p. 957.

13. Ван Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 414 с.
14. Jordan S. Staub-Reinhalt. Luft, 1973, Bd. 33, S. 36.
15. Davis E.G., Rooney M.L. Kolloid Z. u. Z. Polym., 1972, Bd. 249, S. 1043.
16. Кейс Х., Прукс А., Сильк Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 128.
17. Stern S.A., Mullhaupt J.T., Gareis P.J. AIChE Journal, 1969, v. 15, p. 64.
18. Dole M., Land M.E. Am. Chem. Soc. Polymer Prep., 1976, v. 17; p. 396.

Поступила 30/V 1978 г.

**DETERMINING THE DIFFUSION COEFFICIENT OF SOME  
GASES IN POLYMERS USING THE  
ELECTROCHEMICAL METHOD**

**H. Keis, A. Pruks, T. Silk**

**S u m m a r y**

The diffusion coefficients of hydrogen, carbon monoxide, sulphur dioxide, chlorine and bromine were determined in several polymers using the regime of limiting diffusion current of an indicator electrode coated with a thin polymeric film. The comparison of these results with the data found in literature is complicated due to different properties of plastics of different firms. Knowing the diffusion coefficient, the expression of stationary current can also be used for evaluating the solubility coefficient of the given gas in the polymer.

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АМПЕРО-  
МЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ КОНЦЕНТРАЦИИ  
КИСЛОРОДА В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ**

**Т. Тенно, И. Раудсепп, В. Паст**

**Кафедра неорганической химии**

Изучены диффузионные процессы амперометрического датчика типа Кларка. Приведено уточненное уравнение тока амперометрического датчика, находящегося в жидкой фазе.

Концентрация растворенного кислорода является одним из важнейших (особенно с точки зрения биологических процессов) свойств, характеризующих окружающую среду. Протекание многих процессов в природе невозможно без присутствия кислорода и скорость протекания таких процессов часто зависит от его концентрации. Важность кислорода в природе обуславливает большой интерес к методам определения его концентрации, среди этих методов наиболее перспективными являются амперометрические.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию амперометрических анализаторов, нет еще единого мнения о том, какой именно параметр измеряет чувствительный элемент (датчик) анализатора. Известно, что при постоянной температуре имеется прямолинейная зависимость тока мембранного датчика от концентрации кислорода. Поэтому многими авторами высказано предположение, что датчик измеряет концентрацию кислорода в среде /1-7/. Другие авторы предполагают, что мембранный датчик измеряет парциальное давление кислорода как в газах, так и в жидкой фазе /8,9/. Имеются некоторые ссылки на то, что в растворах электролитов датчик оп-

ределяет активность растворенного газа /4, 10/. С целью уточнения вопроса о том, какой параметр непосредственно определяет выходной сигнал датчика, предпринято более детальное исследование работы амперометрического датчика концентрации кислорода.

Амперометрические датчики типа Кларка /1, 11/ основаны на измерении тока электрохимической реакции газа на индикаторном электроде, покрытом снаружи полимерной мембраной. Потенциал индикаторного электрода выбран таким образом, что при любом содержании кислорода в исследуемой среде электродный процесс протекает в области предельного тока диффузии кислорода. В этом случае лимитирующей стадией электродного процесса является медленная диффузия газа к поверхности электрода. Поскольку слой электролита между рабочей поверхностью индикаторного электрода и полимерной мембраной имеет обычно малую толщину, а подвижность кислорода в нем сравнительно высока, то скорость подвода вещества к индикаторному электроду, а, следовательно, и скорость процесса в целом определяется в первом приближении скоростью диффузии газа через полимерную мембрану.

Рассмотрим амперометрический датчик, находящийся в газовой фазе. Согласно первому уравнению Фика предельный диффузионный ток амперометрического датчика описывается в условиях стационарной диффузии следующим уравнением /1, 12/:

$$I_d = nFA \frac{D_m}{l} \cdot c_p, \quad (1)$$

где:  $n$  - число электронов, участвующих в элементарном акте реакции;  $F$  - число Фарадея;  $A$  - величина поверхности индикаторного электрода;  $l$  - толщина полимерной мембраны;  $D_m$  - коэффициент диффузии;  $c_p$  - концентрация газа, растворенного в полимере, у границы его с внешней средой (газом).

При умеренных давлениях растворимость газа в полимере подчиняется закону Генри /12/

$$c_p = \sigma p_g, \quad (2)$$

где:  $p_g$  - парциальное давление газа и  $\sigma$  - коэффициент растворимости газа в полимере, зависящий от температуры. Значение коэффициента растворимости  $\sigma$  определяется свойствами газа и характеризует бинарную систему полимер - газ.

Рассмотрим равновесие газа, растворенного в поверхностном слое полимера с газовой фазой при постоянной температуре и давлении. Условием равновесия является равенство парциальных молярных энергий Гиббса растворенного газа в полимере  $\bar{G}_p$  и в газовой фазе  $\bar{G}_g$ :

$$\bar{G}_p = \bar{G}_g. \quad (3)$$

Энергия Гиббса данного компонента в газовой фазе определяется уравнением:

$$\bar{G}_g = \bar{G}_g^0 + RT \ln p_g, \quad (4)$$

где:  $\bar{G}_g^0$  - парциальная молярная гиббсовская энергия газа в его стандартном состоянии;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура.

Поскольку растворимость кислорода и ряда других газов в полимерах достаточно мала, то парциальная гиббсовская энергия газа в полимере выражается уравнением

$$\bar{G}_p = \bar{G}_p^0 + RT \ln c_p, \quad (5)$$

где:  $\bar{G}_p^0$  - стандартная парциальная молярная гиббсовская энергия газа в полимере.

Объединив уравнения (3, 4 и 5), получаем:

$$\sigma = c_p/p_g = \exp [(\bar{G}_g^0 - \bar{G}_p^0)/RT]. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что коэффициент растворимости  $\sigma$  является функцией разности стандартных энергий Гиббса растворенного газа в полимере и в газовой фазе. Заменяя  $c_p$  в уравнении (1) по выражению (6), получим:

$$I_d = nF \frac{A}{l} D_m \exp[(G_g^0 - G_p^0)/RT] = nF \frac{A}{l} D_m \sigma p_g . \quad (7)$$

Это уравнение показывает, что в газовой фазе величина тока датчика зависит от парциального давления (или концентрации) газа и что процессы диффузии и растворимости газа в полимере характеризуются коэффициентами  $D_m$  и  $\sigma$ .

С целью получения аналогичного уравнения для диффузионного тока амперометрического датчика, находящегося в жидкой фазе, мы исходим из условия равновесия растворенного газа в жидкой фазе и в полимере, что выражается равенством парциальных молярных энергий Гиббса в обеих фазах:

$$\bar{G}_p = \bar{G}_s . \quad (8)$$

Напишем выражения для  $\bar{G}_p$  и  $\bar{G}_s$  через соответствующие равновесные концентрации растворенного газа  $c_p$  и  $c_s$ :

$$\bar{G}_p = \bar{G}_p^0 + RT \ln c_p , \quad (9)$$

$$\bar{G}_s = \bar{G}_s^0 + RT \ln c_s . \quad (10)$$

По уравнениям (8-10) мы получим выражение для коэффициента распределения газа  $\sigma'$  между жидкостью и полимером

$$\sigma' = c_p/c_s = \exp[(\bar{G}_s^0 - \bar{G}_p^0)/RT] . \quad (11)$$

Вставляя  $c_p$  из уравнения (11) в уравнение (1), мы выводим выражения для предельного диффузионного тока амперометрического датчика в жидкости:

$$I_d = nF \frac{A}{l} \cdot D_m \cdot \exp[(\bar{G}_s^0 - \bar{G}_p^0)/RT] \cdot c_s . \quad (12)$$

Если растворимость данного газа в жидкости подчиняется закону Генри, то коэффициент растворимости газа в жидкости выражается через

$$\sigma'' = c_s/p_g = \exp[(\bar{G}_g^0 - \bar{G}_s^0)/RT] . \quad (13)$$

Вставив значение  $c_s$  из уравнения (13) в уравнение (12), получим:

$$I_d = nF \frac{A}{l} \cdot D_m \cdot \exp[(\bar{G}_s^0 - \bar{G}_p^0)/RT] \cdot \exp[(\bar{G}_g^0 - \bar{G}_s^0)/RT] p_g. \quad (14)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (14) после простых преобразований совпадает с уравнением (7). Следовательно, выходные сигналы двух совершенно одинаковых датчиков, один из которых находится в газовой среде, а другой в насыщенной газами жидкости, должны при данной температуре совпасть. Такой вывод нашел подтверждение в измерениях тока датчика кислорода в воздухе и в насыщенной кислородом жидкости (вода, органические растворители) при одинаковой температуре.

Сравнение уравнений (7) и (14) показывает, что коэффициент растворимости газа в полимере  $\sigma$  равняется

$$\sigma = \exp[(\bar{G}_s^0 - \bar{G}_p^0)/RT] \cdot \exp[(\bar{G}_p^0 - \bar{G}_s^0)/RT] = \sigma' \cdot \sigma''. \quad (15)$$

Из уравнения (12) с учетом (15), можно получить еще одно выражение для диффузионного тока датчика, находящегося в жидкости:

$$I_d = nF \frac{A}{l} D_m \frac{\sigma}{\sigma''} \cdot c_s. \quad (16)$$

Вводим коэффициент Генри  $K_H$

$$K_H = 1/\sigma'' = [\exp(\bar{G}_s^0 - \bar{G}_g^0)/RT] \quad (17)$$

в уравнение (16)

$$I_d = nF \frac{A}{l} D_m \cdot \sigma K_H \cdot c_s. \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что выражение для предельного диффузионного тока амперометрического мембранного датчика кислорода должно, при использовании коэффициента растворимости газа в полимере из газовой фазы, содержать кроме концентрации газа в жидкости, еще и коэффициент Генри  $K_H$ , который характеризует состояние растворенного газа. При постоянной температуре  $K_H$  является постоянной величиной и ток зависит пря-

молинейно от концентрации кислорода в жидкости. При изменении температуры датчик реагирует не только на изменение концентрации растворенного газа, но и на изменение свободной энергии молекул газа в жидкости, что характеризуется изменением коэффициента Генри.

На основе изложенного можно сделать вывод о том, что амперометрический мембранный датчик измеряет произведение концентрации газа, растворенного в жидкости, на коэффициент Генри. Это произведение может быть названо эффективной концентрацией растворенного газа. При равновесии между жидкой и газовой фазами произведение  $c_s$  на  $K_H$  численно равно парциальному давлению газа над жидкостью.

Уравнение (18) можно использовать также для определения коэффициента проницаемости мембраны  $p_M$ , которая выражается /11/:

$$p_M = D_m \cdot \sigma. \quad (19)$$

Определяя коэффициент диффузии  $D_m$  из кривых установления выходного сигнала датчика при скачкообразном изменении концентрации кислорода /13, 14/, можно из уравнения (19) найти коэффициент растворимости газа в полимере  $\sigma$ .

Использование уравнения тока амперометрического мембранного датчика (18) позволяет рассчитать энергию активации  $E$  процесса проникновения кислорода через полимерную мембрану. Проницаемость газа  $p_M$  через мембрану зависит от температуры по следующему уравнению /12, 15/:

$$p_M = p_M^0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (20)$$

где  $p_M^0$  - стандартный коэффициент проницаемости.

Подставляя выражения (19) и (20) в (18), мы получим

$$I_d = nFAK_H c_s (p_M^0/1) \cdot \exp(-E/RT). \quad (21)$$

Если иметь ввиду, что в предэкспоненциальном члене правой части уравнения (21) от температуры зависят

только  $c_s$  и  $K_H$ , то с целью определения энергии активации можно уравнение (21) переписать в виде:

$$\ln(I_d/K_H c_s) = \text{const} - E/RT, \quad (22)$$

где  $\text{const} = \ln(nFAp_m^0/1)$ .

Рассчитанные на основе  $\ln(I_d/K_H c_s), 1/T$  - кривых величины энергии активации процесса проникновения кислорода через полимерную мембрану датчика, находящегося в воде, составляет  $5,5 \pm 0,5$  ккал/моль для фторопластовой мембраны и  $9,0 \pm 0,5$  ккал/моль - для полиэтиленовой. Эти значения в пределах погрешности эксперимента совпадают с ранее полученными значениями  $E$  для полимерной мембраны амперометрического датчика, находящегося в газовой фазе /16, 17/.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mancy K.H., Okun D.A., Reilley C.N. J. Electroanalyt. Chem., 1962, v. 4, p. 65.
2. Mancy K.H., Westgarth W.C. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1962, v. 34, p. 1037.
3. Schmid M., Mancy K.H., Schweiz. Z. Hydrosol., 1970, Bd. 32, S. 328.
4. Конник Э.И., Кузьмин А.А. Ж. анал. химии, 1969, т. 24, с. 1571.
5. Кузьмин А.А., Смирнов Д.Н. Труды Института ВОДГЕО, 1969, с. 75.
6. Флис Б.И., Гаврилова Л.П., Мухин Н.Н. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, с. 41.
7. Хамракулов Т.К., Агасян П.К., Нежинский В.В., Абрамова В.В. Зав. лаб., 1976, т. 42, с. 8.
8. Марвет Р. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 80.
9. Fatt I. J. Physiol., 1964, v. 19, p. 550.
10. Конник Э.И., Кузьмин А.А., Смирнов Д.Н. Труды Института ВОДГЕО, 1974, с. 83.

11. Clark L.C., Wold R.C., Granger D., Taylor Z. J. Appl. Phys., 1953, v. 6, p. 189.
12. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 12.
13. Aiba S., Ohashi M., Huang S.Y. Ind. Eng. Chem. Fund., 1968, v. 7, p. 497.
14. Aiba S., Huang S.Y. Chem. Eng. Sci., 1969, v. 24, p. 1149.
15. Иолланов Ю.М. Физические и механические свойства полиэтилена и полипропилена. М.: Знание, 1966, с. 219.
16. Тенно Т., Тамм Л., Бергманн К., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 102.
17. Тенно Т., Бергманн К., Тамм Л., Раудсепп И., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 108.

Поступила 27/IX 1980 г.

## ON THE CHARACTERISTICS OF AMPEROMETRIC CONCENTRATION SENSORS

T. Tenno, J. Raudsepp, V. Past

### S u m m a r y

The basic characteristics of an amperometric sensor of the electrochemically active gaseous component in liquids have been studied thermodynamically. The linear dependence of the output current of the sensor on the effective concentration of electrochemically active component has been shown. The effective concentration has been found to be equal to the product of analytical concentration of the dissolved gas on the Henry coefficient of the gas.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ТОКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КИСЛОРОДА

Т. Тенно, А. Маширин

Кафедра неорганической химии

Рассматривается температурная компенсация тока амперометрического датчика кислорода с помощью терморезисторов. Даются формулы расчета температурной компенсации.

Температурная компенсация тока амперометрического датчика кислорода с помощью полупроводниковых терморезисторов (ТР) широко применяется, начиная с наиболее ранних работ в этой области за рубежом /1-3/ и в СССР /5, 6/. Большинство применявшихся схем температурной компенсации тока амперометрического датчика с помощью ТР можно свести к нескольким основным вариантам. Простейшей схемой температурной компенсации является включение ТР в качестве нагрузки в цепь тока амперометрического датчика кислорода /1, 3, 4, 6, 7, 8/.

Температурная компенсация тока амперометрического датчика  $I$  в такой схеме (рис. 1) основана на обратном характере известных зависимостей от температуры  $T$  сопротивления полупроводникового ТР  $R_t$  (1) и тока амперометрического датчика  $I$  (2).

$$R_t = R_0 \exp [B(T_0 - T)/TT_0] , \quad (1)$$

где:  $R_0$  - сопротивление ТР при температуре  $T = T_0$ ;  $B$  - температурная постоянная ТР.

$$I = I_0 \exp [W(T - T_0)/TT_0] , \quad (2)$$

где:  $I_0$  - ток датчика при температуре  $T = T_0$ ;  $W$  - температурная постоянная датчика Э.

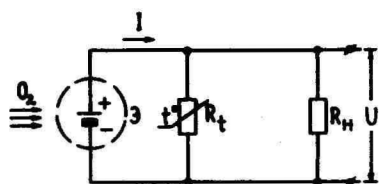


Рис. 1.

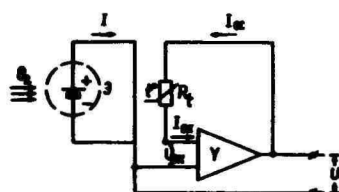


Рис. 2.

Р и с. 1. Простейшая схема температурной компенсации.

Р и с. 2. Схема температурной компенсации с операционным повторителем тока.

Выходное напряжение  $U$  схемы (рис. 1) при  $R_H \gg \gg R_t$  выражается уравнением (3) и при  $W = B$  не зависит от температуры.

$$U = U_0 k_p(T), \quad (3)$$

где:  $U_0 = I_0 R_0$  - выходное напряжение схемы при температуре

$T = T_0$ ;  $k_p(T) = \exp[(W - B)(T - T_0)/T_0]$  - передаточная функция схемы (рис. 1).

Значительные преимущества имеет схема температурной компенсации амперометрического датчика кислорода при помощи операционного повторителя тока с ТР в отрицательной обратной связи /9/.

Выходное напряжение  $U$  схемы (рис. 2) выражается уравнением (4)

$$U = U_{вх} + I_{ос} R_t, \quad (4)$$

где:  $U_{вх} = U/k_y$  - входное напряжение усилителя  $Y$ ;  $k_y$  - коэффициент усилителя  $Y$ ;  $I_{ос} = I_{вх} + I$  - ток обратной связи усилителя  $Y$ ;  $I_{вх}$  - входной ток усилителя  $Y$ .

При достаточно большом коэффициенте усиления  $k_y$   $U_{вх} \ll U$  и при достаточно малом  $I_{вх}$   $I_{ос} = I$ , тогда уравнение (4) приводится к виду (3).

Существенным отличием схемы температурной компен-

сации с операционным повторителем тока (рис. 2) от простейшей схемы (рис. 1) является отсутствие влияния нагрузки на характеристику температурной компенсации и снижение напряжения поляризации датчика Э, равного в схеме (рис. 2) напряжению входа усилителя  $U_{вх}$ .

Возможен также вариант схемы температурной компенсации амперометрического датчика кислорода при помощи операционного усилителя напряжения с ТР в цепи обратной связи /5/.

Выходное напряжение  $U$  схемы (рис. 3) при  $R \gg \gg R_{OC}$  выражается уравнением, аналогичным уравнению (3), где:  $U_0 = R_O R_H / R_{OC}$ ;  $R_H$  - сопротивление нагрузки датчика Э;  $R_{OC}$  - сопротивление в цепи обратной связи усилителя  $Y$ .

Таким образом, в большинстве схем температурной компенсации тока амперометрического датчика с помощью одного ТР (рис. 1-3) применяется единый принцип, основанный на обратной зависимости сопротивления ТР от температуры по отношению к температурной зависимости тока датчика. Реализация этого принципа температурной компенсации с достаточной точностью затруднена из-за неравенства температурных постоянных датчика и ТР, т.е.  $W \neq B$ , а также в связи с погрешностью выражений температурных зависимостей тока датчика и ТР (1, 2). Для вариантов схем (рис. 1, 3) температурная компенсация усложняется влиянием сопротивления нагрузки  $R_H$ .

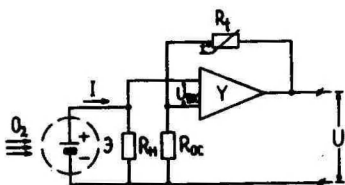


Рис. 3.

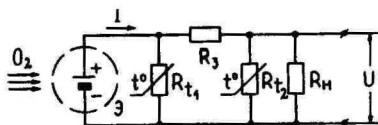


Рис. 4.

Р и с. 3. Схема температурной компенсации с операционным усилителем напряжения.

Р и с. 4. Схема температурной компенсации с П-образным включением двух ТР.

Реализация изложенного принципа температурной компенсации тока амперометрического датчика с помощью одного ТР исключена в случае, когда температурная постоянная датчика намного больше температурной постоянной ТР, т.е.  $W > B$  (например,  $W = 1,5 \div 2 B$ ). В связи с этим, начиная с наиболее ранних работ в области температурной компенсации тока амперометрических датчиков кислорода с большой температурной постоянной /10/, применяются также варианты схем компенсации с помощью двух ТР. Наиболее простой схемой температурной компенсации тока амперометрического датчика с помощью двух ТР является схема их параллельного П-образного включения /10/. Для такой схемы (рис. 4), при  $R_H \gg R_{t_2}$ ,  $R_3 \gg R_{t_2}$  и  $R_3 \gg R_{t_1}$ , передаточная функция  $k_p(T)$  имеет вид (5).

$$k_p(T) = \exp[(W - B_1 - B_2)(T - T_0)/TT_0], \quad (5)$$

где:  $B_1$  - температурная постоянная  $R_{t_1}$ ;  $B_2$  - температурная постоянная  $R_{t_2}$ .

В разработке Гартуского государственного университета (ТГУ) применялась также схема температурной компенсации, сочетающая схему температурной компенсации с операционным усилителем тока (рис. 2) с дополнительным делителем напряжения на ТР. Для такой схемы (рис. 5), при  $R_H \gg R_{t_2}$  и  $R_3 \gg R_{t_2}$ , передаточная функция имеет тот же вид (5), что и для схемы (рис. 4).

Существенным отличием схемы температурной компенсации на двух ТР с операционным усилителем тока (рис. 5) от схемы с П-образным включением двух ТР (рис. 4) является отсутствие влияния делителя напряжения  $R_3$ ,  $R_{t_2}$  на первичную цепь температурной компенсации  $R_{t_1}$  и снижение напряжения поляризации датчика Э, равного напряжению входа усилителя  $U_{вх}$ .

Применялся также вариант схемы температурной компенсации тока амперометрического датчика кислорода при помощи сочетания операционного усилителя напряжения с ТР в цепи обратной связи (рис. 3) с включенной на входе усилителя простейшей схемой температурной компенса-

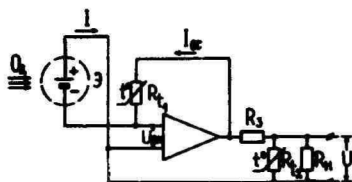


Рис. 5.

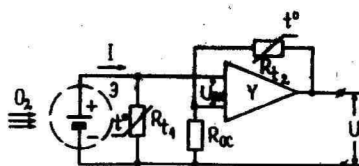


Рис. 6.

Р и с. 5. Схема температурной компенсации на двух ТР с операционным усилителем тока и делителем напряжения.

Р и с. 6. Схема температурной компенсации на двух ТР с операционным усилителем напряжения.

ции /11/. Передаточная функция для такой схемы (рис. 6) выражается так же, как и для схем (рис. 4, 5), т.е. в форме (5).

Таким образом, в большинстве схем температурной компенсации тока амперометрического датчика с большой температурной постоянной  $W$  с помощью двух ТР с малыми температурными постоянными  $B_1$  и  $B_2$  (рис. 4-6) применяется единый принцип умножения температурных характеристик двух ТР, при котором их температурные постоянные  $B_1$  и  $B_2$  суммируются до необходимого уровня, соответствующего температурной постоянной датчика  $W$ , т.е. до  $B_1 + B_2 \approx W$ .

Реализация этого принципа температурной компенсации с достаточной точностью также затруднена из-за неравенства температурной постоянной датчика  $W$  сумме температурных постоянных ТР  $B_1 + B_2$ , а также в связи с погрешностью выражений температурных зависимостей тока датчика и ТР (1,2). Температурная компенсация усложняется также влиянием сопротивлений  $R_3$ ,  $R_n$  и  $R_{oc}$ .

Данные температурной компенсации тока амперометрического датчика в большинстве известных источников имеют эмпирический характер и, за редкими исключениями

/5/, не содержат методики расчета температурной компенсации. Отсутствие методик расчета температурной компенсации тока амперометрического датчика, обеспечивающих выбор элементов схемы компенсации и определение их параметров с точностью, достаточной для практических целей, также в значительной степени объясняется недостаточной точностью исходных данных о температурной зависимости элементов схемы компенсации, т.е. датчика и ТР.

В связи с этим в ТГУ была проведена работа по уточнению формулы температурной зависимости тока амперометрического датчика /12/, в результате которой было найдено выражение (6), воспроизводящее температурную зависимость тока амперометрического датчика с погрешностью  $\pm 1\%$  (вместо  $\pm 5\%$  погрешности для известного выражения (2)).

$$I = I_0 \exp [W_\theta (T - T_0) / (T_0 - \theta_1) (T - \theta_1)] , \quad (6)$$

где:  $W_\theta$  - температурная постоянная амперометрического датчика и  $\theta_1$  - температурный сдвиг амперометрического датчика.

Такое уточненное выражение температурной зависимости тока амперометрического датчика (6) аналогично уточненному выражению температурной зависимости ТР /13/, также учитывающему некоторый сдвиг начала координат по температуре (7):

$$R_t = R_0 \exp [B_\theta (T_0 - T) / (T_0 + \theta_R) (T + \theta_R)] , \quad (7)$$

где:  $B_\theta$  - температурная постоянная ТР и  $\theta_R$  - температурный сдвиг ТР.

Выражения передаточных функций простейших схем температурной компенсации с одним ТР (рис. 1)  $K'_p(T)$  и с двумя ТР (рис. 4)  $K''_p(T)$  приобретает вид (8, 9), удобный для аналитического исследования:

$$K'_p(T) = \exp [W_\theta (T - T_0) / (T_0 - \theta_1) (T - \theta_1) - B_\theta (T - T_0) / (T_0 + \theta_R) (T + \theta_R)] ; \quad (8)$$

$$k_p''(T) = \exp \left[ W_{\theta}(T - T_0)/(T_0 - \theta_i)(T - \theta_i) - \right. \\ \left. - B_{\theta_1}(T - T_0)/(T_0 + \theta_{R_1})(T + \theta_{R_1}) - \right. \\ \left. - B_{\theta_2}(T - T_0)/(T_0 + \theta_{R_2})(T + \theta_{R_2}) \right], \quad (9)$$

где:  $B_{\theta_1}$  - температурная постоянная ТР  $R_{t_1}$ ;  $B_{\theta_2}$  - температурная постоянная ТР  $R_{t_2}$ ;  $\theta_{R_1}$  - температурный сдвиг ТР  $R_{t_1}$  и  $\theta_{R_2}$  - температурный сдвиг ТР  $R_{t_2}$ .

В настоящей работе экспериментально было установлено, что зона температурной компенсации, т.е. наименьшей зависимости выходного напряжения  $U$  от температуры  $T$ , имеет характерную форму (рис. 7) максимума функции  $U = f(T)$  при  $T = T_0$  в некотором интервале температур от  $T = T_{\min}$  до  $T = T_{\max}$ .

Аналитическим условием существования такого максимума, а, следовательно, и зоны температурной компенсации является равенство нулю первой производной от функции  $U = f(T)$  при  $T = T_0$  (10):

$$(dU/dT)_{T=T_0} = 0. \quad (10)$$

Условие (10) для простейшей схемы температурной компенсации с одним ТР имеет вид (11):

$$W'_{\theta} - B'_{\theta} = 0, \quad (11)$$

где:  $W'_{\theta} = W_{\theta}/(T_0 - \theta_i)^2$  - коэффициент первой производной от функции (6) при  $T = T_0$ ;

$B'_{\theta} = B_{\theta}/(T_0 + \theta_R)^2$  - коэффициент первой производной от функции (7) при  $T = T_0$ .

Условие (10) для простейшей схемы температурной компенсации с двумя ТР приобретает форму (12):

$$W'_{\theta} - B'_{\theta_1} - B'_{\theta_2} = 0, \quad (12)$$

где:  $B'_{\theta_1} = B_{\theta_1}/(T_0 + \theta_{R_1})^2$  - коэффициент первой производной для функции  $R_{t_1} = f(T)$  при  $T = T_0$ ;

$$B'_{\theta_2} = B_{\theta_2} / (T_0 + \theta_{R_2})^2 - \text{коэффициент первой производной для функции } R_{t_2} = f(T) \text{ при } T = T_0.$$

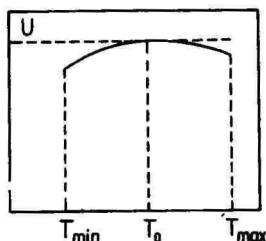


Рис. 7.

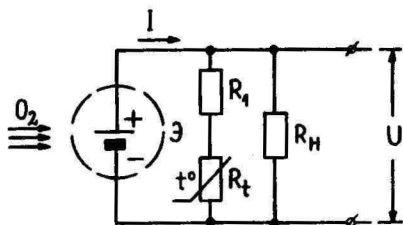


Рис. 8.

Р и с. 7. Зона температурной компенсации.

Р и с. 8. Схема температурной компенсации с одним ТР и подстроечным элементом.

Условия существования зоны термокомпенсации простейших схем (11) и (12) не выполнимы при произвольно заданных параметрах датчика  $W'_{\theta}$  и ТР  $B'_{\theta}$  (или  $B'_{\theta_1}$ ,  $B'_{\theta_2}$ ). Для выполнения условий существования зоны температурной компенсации (11) в простейшую схему температурной компенсации с одним ТР (рис. 1) вводится подстроечный элемент  $R_1$  и схема приобретает вид, изображенный на рис. 8. Условие существования зоны термокомпенсации (10) для схемы (рис. 8) при  $R_H \gg R_t$  приобретает вид (13), более общий по отношению к виду (11):

$$W'_{\theta} - B'_{\theta} R_0 / (R_1 + R_0) = 0. \quad (13)$$

Из условия (13) при заданных параметрах датчика  $W'_{\theta}$  и ТР  $B'_{\theta}$  можно определить необходимую величину сопротивления подстроечного резистора  $R_1$  в схеме (рис. 8) по формуле (14):

$$R_1 = R_0 (m - 1), \quad (14)$$

где:  $m = B'_{\theta} / W'_{\theta}$ .

В случае, когда условие  $R_H \gg R_t$  не выполняется и необходим учет влияния сопротивления нагрузки  $R_H$  в схеме с одним ТР (рис. 8), условие существования зоны

температурной компенсации (10) получает форму (15), более общую по отношению к (13):

$$W_{\theta}^i - B_{\theta}^i R_O / (R_1 + R_O) \cdot [1 + (R_1 + R_O) / R_H] = 0 \quad (15)$$

Величина сопротивления подстроечного резистора  $R_1$  в схеме (рис. 8) с учетом влияния сопротивления нагрузки  $R_H$  определяется из уравнения (15) по формуле (16):

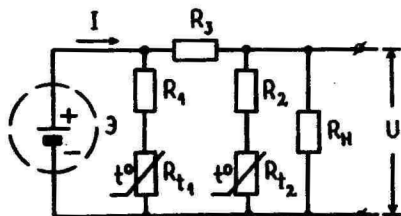
$$R_1 = R_O (m - 1) \quad (16)$$

где:  $m$  - корень уравнения

$$m^2 R_O / R_H + m - B_{\theta}^i / W_{\theta}^i = 0$$

Для выполнения условия существования зоны температурной компенсации (10) в простейшую схему температурной компенсации с двумя ТР (рис. 4) вводятся подстроечные элементы  $R_1$  и  $R_2$ , и схема имеет вид, изображенный на рис. 9.

Р и с. 9. Схема температурной компенсации с двумя ТР и подстроечными элементами.



Условие существования зоны температурной компенсации (10) для схемы (рис. 9) при  $R_H \gg R_{t1}$ ,  $R_3 \gg R_{t2}$  и  $R_3 \gg R_{t1}$  приобретает форму (17), обобщенную по отношению к форме (12).

$$W_{\theta}^i - B_{\theta 1}^i R_{O1} / (R_1 + R_{O1}) - B_{\theta 2}^i R_{O2} / (R_2 + R_{O2}) = 0 \quad (17)$$

где:  $R_{O1}$  - сопротивление  $R_{t1}$  при  $T = T_0$ ;  $R_{O2}$  - сопротивление  $R_{t2}$  при  $T = T_0$ .

Из выражения (17) при заданных параметрах датчика  $W_{\theta}^i$  и ТР  $B_{\theta 1}^i$ ,  $B_{\theta 2}^i$ ,  $R_{O1}$  и  $R_{O2}$  можно определить величину сопротивления подстроечных резисторов  $R_1$  и  $R_2$  в схеме (рис. 9) при  $R_1 / R_{O1} = R_2 / R_{O2}$  по формулам (18) и (19):

$$R_1 = R_{01}(m - 1) , \quad (18)$$

$$R_2 = R_{02}(m - 1) , \quad (19)$$

где  $m = (B'_{\theta_1} + B'_{\theta_2})/W'_\theta$  .

В случае, когда не выполняется условие  $R_3 \gg R_{t_1}$  и необходим учет влияния сопротивления связи  $R_3$  в схеме с двумя ТР (рис. 9), условие (10) приобретает вид (20):

$$\begin{aligned} W'_\theta - B'_{\theta_1} R_{01} R_3 / (R_1 + R_{01})(R_1 + R_{01} + R_3) - \\ - B'_{\theta_2} R_{02} / (R_2 + R_{02}) = 0 , \end{aligned} \quad (20)$$

где  $R_3$  - сопротивление резистора связи  $R_3$  .

Из условия (20) при заданных параметрах датчика и ТР и заданных величинах  $R_1$  и  $R_2$  можно определить величину сопротивления резистора связи  $R_3$  в схеме (рис. 9) по формуле (21)

$$R_3 = R_{01} B'_{\theta_1} / M - (R_1 + R_{01}) , \quad (21)$$

где:  $M = B'_{\theta_1} R_{01} / (R_1 + R_{01}) + B'_{\theta_2} R_{02} / (R_2 + R_{02}) - W'_\theta$  .

Из формулы (20), при заданных параметрах датчика, ТР и величине сопротивления  $R_3$ , можно также определить необходимую величину сопротивления подстроечных резисторов  $R_1$  и  $R_2$  в схеме (рис. 9).

В случае, когда не выполняются условия  $R_3 \gg R_{t_1}$  и  $R_3 \gg R_{t_2}$ , но выполняется условие  $R_H \gg R_{t_2}$ , т.е. можно пренебрегать только влиянием сопротивления нагрузки  $R_H$  в схеме с двумя ТР (рис. 9), условие (10) приобретает вид (22):

$$\begin{aligned} W'_\theta - B'_{\theta_1} R_{01} (R_2 + R_{02} + R_3) / (R_1 + R_{01})(R_1 + R_{01} + \\ + R_2 + R_{02} + R_3) - B'_{\theta_2} R_{02} (R_1 + R_{01} + R_3) / (R_2 + \\ + R_{02})(R_1 + R_{01} + R_2 + R_{02} + R_3) = 0 . \end{aligned} \quad (22)$$

Из выражения (22) при заданных параметрах датчика и ТР и заданных величинах  $R_1$  и  $R_2$  можно определить величину сопротивления резистора связи  $R_3$  в схеме (рис. 9) по формуле (23):

$$R_3 = (R_{01}B'_{\theta_1} + R_{02}B'_{\theta_2})/M - (R_1 + R_{01} + R_2 + R_{02}). \quad (23)$$

Из выражения (22), при заданных параметрах датчика, ТР и  $R_3$ , можно также определить величину сопротивления подстроечных резисторов  $R_1$  и  $R_2$  в схеме (рис. 9).

В случае, когда не выполняются условия  $R_3 \gg R_{t_1}$ ,  $R_3 \gg R_{t_2}$  и  $R_H \gg R_{t_2}$ , т.е. когда нельзя пренебрегать и влиянием сопротивления нагрузки  $R_H$  в схеме с двумя ТР (рис. 9), условие существования зоны температурной компенсации (10) приобретает вид (24), наиболее общий по отношению ко всем аналогичным формулам.

$$\begin{aligned} W'_{\theta} - B'_{\theta_1} R_{01} [R_2 + R_{02} + R_3 + R_3(R_2 + R_{02})/R_H] / (R_1 + \\ + R_{01}) [R_1 + R_{01} + R_2 + R_{02} + R_3 + (R_2 + \\ + R_{02})(R_1 + R_{01} + R_3)/R_H] - B'_{\theta_2} R_{02} (R_1 + R_{01} + \\ + R_3) (R_2 + R_{02}) [R_1 + R_{01} + R_2 + R_{02} + R_3 + (R_2 + \\ + R_{02})(R_1 + R_{01} + R_3)/R_H] = 0. \quad (24) \end{aligned}$$

Из условия (24) при заданных параметрах датчика, ТР, резисторов  $R_1$  и  $R_2$  и нагрузки  $R_H$  можно определить необходимую величину сопротивления резистора связи  $R_3$  в схеме (рис. 9) по формуле (25), также общей по отношению ко всем аналогичным формулам.

$$\begin{aligned} R_3 = \{ B'_{\theta_1} R_{01} [(R_2 + R_{02})/R_H + 1] + B'_{\theta_2} R_{02} [(R_1 + \\ + R_{01})/R_H + 1] \} / \{ M [(R_2 + R_{02})/R_H + 1] - B'_{\theta_2} R_{02}/R_H \} - \\ - [R_1 + R_{01} + R_2 + R_{02} + (R_1 + R_{01})(R_2 + R_{02})/R_H] / \{ 1 + \\ + [R_2 + R_{02}(1 - B'_{\theta_2}/M)]/R_H \}. \quad (25) \end{aligned}$$

Из условия (24) при заданных параметрах датчика, терморезисторов, резистора связи  $R_3$  и нагрузки  $R_H$  можно также определить величину сопротивления подстроечных резисторов  $R_1$  и  $R_2$  в схеме (рис. 9).

Представляет интерес также частный случай уравнений для схемы (рис. 5). Выходное напряжение  $U$  такой схемы при учете влияния нагрузки  $R_H$  и резистора  $R_3$ , являющегося элементом настройки, выражается уравнением (26):

$$U = IR_{t_1} R_{t_2} / [R_3(R_{t_2}/R_H + 1) + R_{t_2}]. \quad (26)$$

Условие существования зоны температурной компенсации (10) для функции  $U = f(T)$  вида (26) приобретает вид (27), частный по отношению к уравнению (24):

$$W'_\theta - B'_{\theta_1} - B'_{\theta_2} R_3 / [R_{02} + R_3(R_{02}/R_H + 1)] = 0. \quad (27)$$

Величина сопротивления настроенного резистора  $R_3$  определяется из уравнения (27) по формуле (28), частной по отношению к (25):

$$R_3 = B'_{\theta_2} R_{02} / [(R_{02}/R_H + 1)(B'_{\theta_1} + B'_{\theta_2} - W'_\theta) - B'_{\theta_2} R_{02}/R_H] - R_{02} / \{1 + R_{02} [1 - B'_{\theta_2} / (B'_{\theta_1} + B'_{\theta_2} - W'_\theta)] / R_H\} = R_{02} / [B'_{\theta_2} / (W'_\theta - B'_{\theta_1}) - (R_{02}/R_H + 1)]. \quad (28)$$

Если условие существования зоны температурной компенсации (10) при заданных параметрах электрохимического датчика, ТР и других элементов данной схемы удовлетворяется только при отрицательных или мнимых значениях сопротивления подстроечных резисторов, определенных по приведенным выше формулам, то это свидетельствует о недостаточности того или иного исходного параметра для решения задачи формирования зоны температурной компенсации в виде (рис. 7) с характерным перегибом при  $T = T_0$ . Удовлетворение условию существования температурной компенсации (10) при действи-

тельных положительных значениях сопротивлений подстроечных резисторов, определенных по приведенным выше формулам, свидетельствует о принципиальной возможности формирования зоны температурной компенсации в виде (рис. 7) при заданных параметрах датчика, ТР и других элементах данной схемы. Эта принципиальная возможность может быть реализована в некотором диапазоне значений сопротивлений подстроечных резисторов схемы, обеспечивающих выходное напряжение  $U$  не ниже некоторого минимального значения, заданного техническими условиями на электрохимический датчик.

Полученные формулы являются обобщенным выражением условий формирования зон температурной компенсации для ряда типовых схем температурной компенсации тока амперометрического датчика кислорода с помощью ТР. На основании полученных зависимостей между параметрами датчика, ТР и дополнительных элементов схемы температурной компенсации можно решать конструктивные задачи как по определению параметров дополнительных регулировочных элементов схемы, так и по выбору типа датчика, типа ТР, типа схемы включения.

Предлагаемая форма анализа схем температурной компенсации тока амперометрического датчика может быть использована для выявления других характеристик температурной компенсации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Briggs R., Dyke G.V., Knowles G. *Analyst*, 1958, v. 83, p. 304.
2. Carritt D.E., Kanwischer J.W. *J. Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 5.
3. Ambühl H. *Schweizerische z. Hydrologie*, 1960, Bd. 22, S. 23.
4. Кузьмин А.А., Смирнов Д.Н. Очистка производственных сточных вод, 1969, т. 4, с. 200.

5. Пономарева Е.М. Исследование и разработка электрохимического метода автоматического контроля содержания кислорода применительно к шахтным условиям. Канд. диссерт., М., 1971.
6. Briggs R., Mason W.H. Laboratory Pract., 1962, v. 11, p. 36.
7. Gealt A.E., Metarko R.P. Adv. Instrum., 1970, v. 25, p. 746.
8. Дебердеев И.Х., Венкова М.Д., Меркурова М.С. Электрохимические методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1972, с. 139.
9. Meredith W.D. Instrum. Control and Automat. Waste-Water Treat. Syst. (Progr. Water Technol.), 1974, v. 6, p. 184.
10. Bramer H.C., Walsch M.J. ISA Journal, 1962, v. 9, p. 96.
11. Белоусов А.П., Страдомский В.Б., Могутин А.И. Гидрохимические материалы, Новочеркасск, 1976, т. 63, с. 139.
12. Тенно Т., Маширин А., Раудсепп И., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 138.
13. Малиновский А. Изв. Геофиз. ин-т Бълг. АН, 1961, т. 2, с. 249.

Поступила 13/XII 1980 г.

## THE TEMPERATURE COMPENSATION OF THE CURRENT OF AN AMPEROMETRIC SENSOR OF OXYGEN

T. Tenno, A. Mashirin

### S u m m a r y

With the help of thermoresistors the temperature compensation of the current of an amperometric sensor of oxygen is being investigated. The formulas of calculation of temperature compensation have been presented.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ МАССООБМЕНА ПРИ РАСТВОРЕНИИ  
КИСЛОРОДА В ВОДЕ В АБСОРБЕРЕ**

**Р.Ш. Вайнберг, Р. Пуллеритс,  
А.Л. Сатановский, Т. Тенно**

**Кафедра неорганической химии  
Институт технической теплофизики АН УССР**

Изучалась кинетика растворения кислорода в воде при давлениях  $5 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>. Установлено, что метод электрохимической диагностики состава двухфазной смеси в сочетании с отбором проб, обеспечивающим идентичность термодинамических условий в объекте и пробе, наиболее пригоден для исследования массообмена при растворении газа в жидкости в условиях повышенных давлений.

Большие резервы повышения эффективности и экономичности теплообменного оборудования выявляются при эксплуатации их на оптимальных режимах. Отсутствие надежного метода расчета устройств, в которых протекают физико-химические процессы в гетерогенных системах, делает необходимым проведение большого объема экспериментальных работ для определения основных характеристик аппаратов и оптимальных условий их работы.

На созданном в ИТТФ АН УССР стенде изучалось взаимодействие жидкости с диспергированными в ней пузырьками газа с целью выбора режимов работы абсорберов, работающих при повышенных давлениях (до  $5 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>), которые входят в состав аэрационных установок. Экспериментальный стенд и методика исследования подробно описаны в /1/. Особенность работы установки заключалась в

том, что не все ее элементы находились в одинаковых термодинамических условиях - собственно абсорбер работал под давлением, образуемая в нем водо-воздушная смесь поступала в сообщающийся с атмосферой резервуар, в котором происходила релаксация давления от повышенного до барометрического. В таком случае сведения можно получить, сопоставляя режимы работы абсорбера с параметрами конечного продукта и главным образом с концентрацией растворенного в воде кислорода в объеме резервуара, постоянно находившегося под атмосферным давлением.

При решении рассматриваемой в этой работе задачи под оптимальными режимами можно понимать режимы, при которых достигается либо максимальное значение концентрации кислорода в среде, поступающей в резервуар, либо наибольшие значения коэффициентов массообмена в абсорбере, и из сопоставительного анализа оптимальных условий работы отдельных элементов можно выявить наиболее выгодные эксплуатационные режимы установки в целом.

В опытах варьировались давление в абсорбере, расходы компонентов, направление движения и поверхность контакта обеих фаз. Температура водо-воздушной смеси в течение опыта повышалась по линейному закону, ее немоделируемый рост обусловлен диссипацией энергии при прокачивании среды по тракту установки и выделением теплоты при растворении газа в жидкости.

Определение интенсивности массообменных процессов в абсорбере может быть достоверно произведено, если известны значения концентраций растворенного кислорода на входе и выходе из аппарата. Существующий химический метод определения кислородосодержания в воде - метод Винклера, рассчитан на относительно небольшие значения концентрации кислорода, соответствующие атмосферному давлению, и по этой причине его нельзя применить в настоящем исследовании.

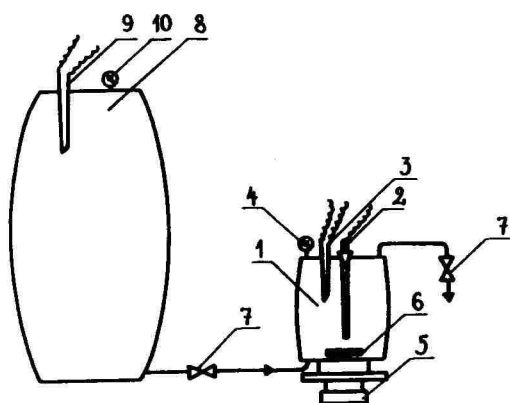
Способ определения содержания газа в анализируе-

мой жидкости путем ее разбавления жидкостью известной концентрации газа и последующего химического анализа получаемой разбавленной смеси /2/ является косвенным и требует больших затрат времени, что исключает его применение для исследования нестационарных процессов и управления ими. Помимо того определение концентрации кислорода  $c_{O_2}$  не может быть произведено достаточно корректно из-за погрешностей, вносимых при промежуточных операциях: при измерениях  $c_{O_2}$  в добавке до смешивания, количества реактивов и концентрации газа в смеси после разбавления, а также при последующих расчетах для определения искомой величины.

Дополнительные трудности возникают при отборе проб двухфазной смеси жидкость-газ из аппарата, работающего при повышенных давлениях, поскольку при отсутствии специальных приспособлений происходит мгновенная релаксация давления, сопровождающаяся выделением избытка газа в окружающую среду, что является прямым следствием закона Генри.

В связи с этим исследованиям массообмена в абсорбере при растворении кислорода в воде в условиях повышенных давлений необходимо было обеспечить специфические условия, позволяющие достаточно точно и быстро получить требуемую информацию. Наиболее пригодными для этой цели оказываются электрохимические методы диагностики состава, когда выходной электрический сигнал измерительного устройства находится в прямой зависимости от содержания исследуемого компонента в смеси.

В качестве основного прибора для измерения концентрации кислорода использовался электрохимический анализатор растворенного в воде кислорода, разработанный в Тартуском университете /3/. Конструкция анализатора обеспечивает селективность датчика только по отношению к  $O_2$ , продолжительность измерений в диапазоне  $(2 \div 5,5) \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup> не превышает трех минут при погрешности  $\pm 0,15$  мг/л.

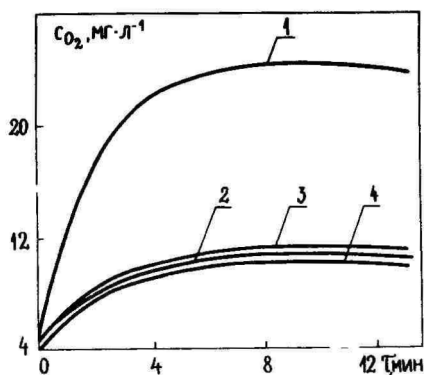


Р и с. 1. Схема подключения пробоотборника к абсорберу: 1 - пробоотборник; 2 - анализатор растворенного кислорода; 3 - контрольная термопара; 4 - контрольный манометр; 5 - магнитная мешалка; 6 - элемент мешалки; 7 - краны; 8 - абсорбер; 9 - термопара; 10 - манометр.

Для обеспечения достоверности и точности измерений электрохимический анализатор помещался в специально созданный пробоотборник, - толстостенный герметичный сосуд цилиндрической формы, в верхнюю крышку которого вмонтированы датчик анализатора, а также контрольные термопара и манометр (рис. 1). Пробоотборник подсоединялся к массообменному аппарату с помощью шлангов, одетых на два штуцера, с запорными кранами, предназначенных для отбора и удаления пробы. Измерения осуществлялись после промывки пробоотборника и 100%-го заполнения его порцией анализируемой среды. Во время измерений кран на штуцере для отбора пробы был открыт. Тарировка измерительной системы показала, что величины давления и температура среды в аппарате и в пробоотборнике совпадают. Ввиду стабильности объема пробоотборника три параметра - температура, давление и объем - полностью определяют термодинамическое состояние смеси жидкость-газ, что обеспечивает достоверность определения искомой концентрации  $O_2$  в смеси.

Чтобы измеряемый ток характеризовал концентрацию кислорода в объеме, необходимо перемешивать отобранную массу, поскольку диффузия кислорода через пленку датчика уменьшает его концентрацию на поверхности измерительного элемента. С увеличением интенсивности перемешивания ток возрастает до определенного предела и в этом случае концентрация  $O_2$  в объеме равна концентрации на поверхности раздела мембрана - анализируемая среда. Для этой цели пробоотборники устанавливались на магнитных мешалках, которые непрерывно работали в течение опыта. Применение мешалок исключало расслоение пробы на жидкую и газообразную составляющие.

Применение электрохимической диагностики состава двухфазной смеси  $H_2O-O_2$  в сочетании с отбором пробы, обеспечивающим идентичность термодинамических условий в пробоотборнике и массообменном аппарате, позволило определить массообменные характеристики и удельные энергетические показатели четырех вариантов промышленных абсорберов, работающих при давлениях  $(2; 5,5) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ .



Р и с. 2. Сравнение измерений концентрации растворенного кислорода в абсорбере электрохимическим методом и методом Винклера. Электрохимический метод: 1 - выход из аппарата, 2 - вход. Метод Винклера: 3 - выход из аппарата, 4 - вход.

На рис. 2 результаты измерений концентрации  $O_2$  на входе и выходе из абсорбера, выполненных по изложенной методике, сравниваются с измерениями по методу Винклера. Максимальные расхождения составляют 12 мг/л, и относятся, главным образом, к значениям концентрации на выходе из аппарата. Такое сравнение подтверждает неприемлемость использования метода Винклера для определения концентрации кислорода в воде при повышенных давлениях, так как измеренный таким методом перепад концентраций  $\Delta c_{O_2}$  не отражает истинных возможностей аппарата.

Для расчета эффективности работы аппаратов, предназначенных для обогащения воды кислородом, необходимо располагать информацией и о кинетике процесса при начальных условиях  $c_{O_2} \rightarrow 0$ , что соответствует, например, предзаморным и заморным периодам в рыбоводных водоемах.

В лабораторных экспериментах эту ситуацию зачастую моделируют добавлением в воду  $Na_2SO_3$  и изучают процесс растворения кислорода при аэрации образованного раствора. На рис. 3 показана кривая изменения кислородосодержания водного раствора  $Na_2SO_3$  и чистой воды при непрерывной подаче газа в жидкость. Видно, что скорость насыщения и максимально достигаемая величина концентрации кислорода гораздо выше для чистой воды, чем для раствора. Кроме количественных расхождений, обусловленных тем, что растворимость газов в растворе ниже, чем в однородной жидкости (закон Сеченова), наблюдается качественное отличие кривых кинетики растворения  $O_2$  в растворе  $Na_2SO_3$  и в чистой воде.

Добавление  $Na_2SO_3$  приводит к тому, что после короткого интервала ( $\sim 50$  с) в течение некоторого времени подача кислорода вообще не вызывает изменения  $c_{O_2}$ , и лишь после такого периода квазистационарного состояния происходит дальнейшее увеличение концентрации вплоть до выхода на установившийся режим. Эти результаты качественно согласуются с данными, приведенными

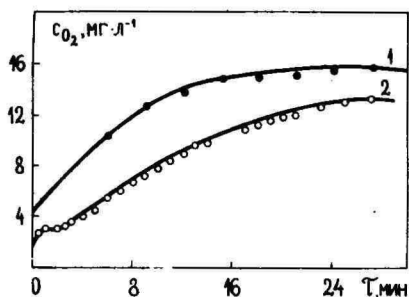


Рис. 3.

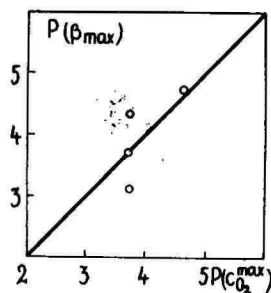


Рис. 4.

Р и с. 3. Кинетика растворения кислорода в воде (1) и растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2).

Р и с. 4. К выбору оптимальных режимов работы аэрационных установок.

в /4/, где изучалось сопротивление массопереносу в растворе, в который подавался газ.

На рис. 4 для четырех типов абсорберов выполнено сравнение режимов, при которых достигается максимальная величина коэффициента массообмена, с режимами, характеризующими максимальное значение кислородосодержания в резервуаре, сообщаемся с атмосферой. Видно, что область таких режимов сосредоточена вокруг биссектрисы координатного угла, что свидетельствует о практически совпадающих значениях давления в абсорбере, при котором работа каждого элемента установки протекает в оптимальных условиях. Этот экспериментальный результат, полученный с применением электрохимической диагностики состава двухфазной смеси жидкость-газ, позволил разработать экспресс-метод определения наиболее выгоднейших режимов эксплуатации различных установок, содержащих абсорбер, работающий при повышенных давлениях, и резервуар, сообщающийся с атмосферой /5/.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сатановский А.Л., Вайнберг Р.Ш., Пуллеритс Р.Я., Вовчук А.П. В кн.: Фазовые и химические превращения при взаимодействии тел с потоком газа. Минск, Изд. ИТМО АН БССР, 1975, с. 70.
2. Исаев П.П., Ситняковский Я.И., Антоновский Е.Я., Илинец Е.Е., Жачек В.П., Дементьев А.Ф. Способ отбора проб жидкости для определения содержания газа, Авт. св. СССР, № 388209.
3. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 94.
4. Nouland G. Prog. Wat. Tech., 1979, v. 11, p. 237.
5. Сатановский А.Л., Вайнберг Р.Ш. Пром. теплотехника, 1980, т. 2, с. 21.

Поступила 20/X 1981 г.

### THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL DIAGNOSTICS FOR MASS TRANSFER INVESTIGATION OF OXYGEN DISSOLVING IN WATER IN AN ABSORBER

R.Vainberg, R. Pullerits, A. Satanovsky, T. Tenno

#### S u m m a r y

The kinetics of oxygen dissolving in water under pressure up to  $5 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup> has been studied. The method of electrochemical diagnostics of a two-phase mixture composition in combination with the sampling which provides identity of thermodynamic conditions in the sample and object has been found to be most suitable for mass transfer investigation while dissolving gas in liquids at elevated pressures.

ПОГЛОЩЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА  
ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

В. Бреховских, Н. Золотарева,  
А. Кооритс, И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии  
Институт водных проблем АН СССР

Исследовалось поглощение растворенного кислорода донными отложениями эвтрофного озера. Выявлены температурная и сезонная зависимости.

Донные отложения могут играть существенную роль в формировании качества воды в водоеме или водотоке, что обусловлено целым рядом причин и в первую очередь - поглощением растворенного кислорода из придонных слоев воды. Доля поглощенного дном кислорода может достигать 45-50 % от общего количества потребленного в системе кислорода /1, 2/. Процесс поглощения может быть результатом действия нескольких факторов, таких как взмучивание, поглощение кислорода растворимыми продуктами деструкции, диффундирующими в слой воды, или газами, образующимися при анаэробном разложении веществ и поднимающимися со дна, адсорбция и химические реакции в самом иле /2/. Однако основная роль здесь отводится биологическим процессам в верхнем слое донных отложений, в частности, дыханию аэробных гетеротрофных бактерий /3/. Так, в работе /4/ было показано, что поглощение кислорода дном уменьшается на 91 % при снижении численности гетеротрофных бактерий на 99,9 %, а в работе /5/ доля потребленного бактериями кислорода оценивается в 75 %. Определенная кор-

реляция между количеством бактерий и скоростью поглощения кислорода была отмечена также в работах /6, 7, 8/, хотя в них указывается меньшая доля биологического поглощения (примерно 40 %). В работе /9/ анализировались данные по поглощению кислорода донными отложениями в литоральной и профундальной частях озера и было обнаружено, что в случае глубинных илов коэффициент корреляции между количеством бактерий и скоростью поглощения кислорода равен 0,4, а для мелководья он достигает 0,8. Это означает, что в первом случае заметную роль играют и другие процессы, в частности, чисто химическое окисление. В среднем, на его долю приходится от 30 до 50 % потребленного кислорода. При наличии в составе бентоса заметного количества макробеспозвоночных на их долю приходится 52-55 % кислорода, а на долю бактерий - 48-45 % /10/. В другой работе /11/ для беспозвоночных получено близкое значение - 40 %.

На интенсивность поглощения может оказывать влияние ряд физико-химических факторов: скорость движения воды над грунтом, характер потока (ламинарный или турбулентный), температура, содержание растворенного кислорода в воде. В некоторых работах было показано, что перемешивание может привести к увеличению поглощения в 2-6 раз /5, 12, 13/, причем особенно заметное возрастание наблюдается в процессе взмучивания ила.

Температура является важным параметром, регулирующим скорость протекания биохимических процессов, и ее влияние на скорость потребления кислорода в донных отложениях очевидно. В некоторых работах наблюдалась зависимость, описываемая формулой Аррениуса, которая характеризует скорость реакции 1-го порядка /10, 11/. В ряде случаев же было показано, что в диапазоне температур 10-20<sup>0</sup>С действует правило Вант-Гоффа об удваивании скорости реакции при повышении температуры на 10<sup>0</sup>, однако скорость поглощения растет быстрее при более низких температурах и медленнее при более высоких

(соответствующие величины  $Q_{10}$  равны 3, 4 и 1,5) /17/.

Зависимость скорости поглощения от концентрации растворенного кислорода в воде описывается обычно степенной функцией /10, 11/. Однако некоторые исследователи пришли к выводу, что поглощение не зависит от концентрации кислорода по крайней мере до величин 2-3 мг/л /5/, либо зависимость носит линейный характер /8/. Нужно отметить также, что не найдена корреляция между скоростью поглощения и содержанием органики в грунте.

Для оценки величины скорости поглощения были разработаны различные лабораторные и полевые методы исследований. Лабораторные опыты проводятся обычно в цилиндрических сосудах - пробоотборниках с использованием различных систем перемешивания воды над грунтом. В полевых условиях для измерений используются погружные камеры различного типа в сочетании с электрохимическим анализатором кислорода, устанавливаемым непосредственно на дне водоема или водотока. В работе /12/ дан анализ различных методов измерения поглощения кислорода донными отложениями. Показано, что при проведении исследований на водоемах лабораторные методы дают хорошее согласие с натурными измерениями в камере и с данными, полученными расчетным путем балансовым методом, хотя камерный метод дает слегка завышенные результаты за счет взмучивания ила, неизбежного при установке камеры на дне.

Из приведенного выше краткого обзора следует, что при изучении кислородного режима водоемов и водотоков пренебрежение донной составляющей баланса может привести к грубой ошибке. Очевидно также, что для получения наиболее полной информации о протекании деструкционных процессов в донных отложениях необходимо провести целый комплекс исследований в широком диапазоне измерений различных физико-химических параметров.

В данной работе приводятся результаты, полученные при исследовании поглощения кислорода донными отложениями эвтрофного озера Белое. Исследования прово-

дидись в связи с расчетом кислородного баланса этого озера, которое подвергается интенсивному антропогенному воздействию и на дне которого имеются мощные отложения ила. Содержание растворенного в воде кислорода определяется с помощью переносного электрохимического анализатора кислорода, разработанного в Тартуском государственном университете.

Конструкция датчика аналогична описанной выше /14/, однако в качестве материала индикаторного электрода (катада) взят сплав на основе никеля /15/.

В первой серии лабораторных опытов изучалось влияние температуры на скорость поглощения кислорода грунтами, взятыми на различных глубинах в осенний период. Грунт отбирался с помощью дночерпателя Петерсена на максимальной глубине (13 м) и на глубине 1,5 м вблизи от берега. Глубинный грунт представлял собой черный ил с содержанием в нем органики, определенным по прокаленному остатку и равным 52 %. В мелководном грунте преобладали остатки макрофитов, потери при прокаливании составляли 43 %.

В ходе опыта контролировался качественный и количественный состав планктона в воде. В исходной воде общая численность планктона достигала 22 тыс.орг/мл (при числе видов 10) с заметным преобладанием водорослей. К первому циклу измерения численность сократилась до 6-8 тыс.орг/мл (число видов - до 3-4) и практически сохранилась на этом уровне до конца опыта (число видов сократилось до двух), причем водоросли полностью исчезли, а среди двух оставшихся видов доминировали нитчатые бактерии (до 5 тыс./мл). Как видно из сказанного выше, в аквариуме сложился определенный биоценоз, постоянство численности и состава которого свидетельствует о стабильности условий. При этом растворенный кислород не является лимитирующим фактором в опыте, поскольку, как показали измерения, его содержание не опускалось ниже 2-3 мг/л в аквариумах и ниже 7-8 мг/л в водоеме при 5°C.

Поскольку поверхность воды в аквариумах находится в контакте с атмосферой, кислородный баланс системы будет складываться из следующих элементов: потребление кислорода в столбе воды и донными отложениями и его поступление за счет атмосферной аэрации. Предварительные опыты с водой показали, что величина ее БПК невелика и составляет 1-2 мг  $O_2$ /л. Тогда, даже если считать, что убыль кислорода в объеме воды равняется 0,5 мг/л, в условиях данного опыта это составит  $0,05 \text{ г/м}^2$  в сутки. Поскольку расход кислорода определяется за промежуток времени, равный 17 часам, можно пренебречь поглощением кислорода водой и считать, что единственным его потребителем является грунт.

Небольшая высота слоя воды в опыте (0,1 м) позволила считать, что растворенный кислород распределен равномерно по всему объему и что градиент концентрации отсутствует. Это подтвердили и измерения с помощью неподвижного датчика. В таком случае изменение концентрации растворенного кислорода в воде можно описать уравнением

$$\frac{dD}{dt} + K_2 D = \frac{B}{h}, \quad (1)$$

где:  $D = c_s - c$  - дефицит растворенного кислорода;  $c_s$  и  $c$  - равновесная и измеренная концентрации кислорода;  $K_2$  - коэффициент атмосферной аэрации;  $h$  - высота столба воды;  $B$  - удельная скорость поглощения кислорода грунтом;  $t$  - время.

Решение этого уравнения имеет вид:

$$D = D_0 + \frac{B}{K_2 h} (1 - e^{-K_2 t}). \quad (2)$$

Отсюда легко найти искомую величину

$$B = (D - D_0) K_2 h / (1 - e^{-K_2 t}) \text{ г } O_2 / \text{м}^2 \text{ в сутки.} \quad (3)$$

Коэффициент аэрации можно принять равным его величине для непроточных водоемов  $K_2 = 0,35$  (с основанием "e") при температуре  $20^\circ\text{C} / 18/$ . Для условий опыта пересчет производится по формуле

$$K_2(T) = K_2(20^{\circ}\text{C}) \cdot 1,016^{T-20}, \quad (4)$$

где  $T$  - температура.

Окончательно мы получаем  $K_2 = 0,3$  и  $0,28 \text{ сут}^{-1}$  для температур 18 и  $3^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

Рассчитанные по формуле (3) значения величины  $V$  (при  $t = 0,71$  сут. и указанных выше значениях коэффициента аэрации) приведены в таблице 1. Каждая цифра представляет собой среднее арифметическое результатов трех измерений.

Таблица 1

Скорость поглощения кислорода донными отложениями ( $\text{г O}_2/\text{м}^2\text{.сут.}$ )

№ аквариума	Тип грунта	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
1	ил с остатками макрофитов	18	$0,50 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,06$
3	то же	3	$0,49 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$
2	черный ил	18	$0,67 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,08$	$0,61 \pm 0,05$
4	то же	3	$0,72 \pm 0,07$	$0,36 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,03$

Как видно из таблицы 1, в начальной стадии опыта зависимость скорости поглощения от температуры практически не наблюдалась, причем глубинный ил в обоих случаях характеризовался более высокой скоростью. В дальнейшем картина заметно изменилась: в аквариуме с глубинным илом при  $3^{\circ}\text{C}$  поглощение резко уменьшилось по сравнению с первоначальным, как и по сравнению с тем же грунтом при  $18^{\circ}\text{C}$ . Более того, скорость поглощения здесь стала даже ниже, чем в случае грунта из остатков макрофитов, у которого температурная зависимость проя-

вилась лишь на последней стадии опыта.

Для температурного коэффициента, определяемого как

$$K_c = \frac{1}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_2}{B_1}, \quad (5)$$

где  $B_1$  и  $B_2$  - скорости поглощения при соответствующих значениях температуры  $T_1$  и  $T_2$ , были получены следующие значения: 0,042 - мелководный грунт, 0,057 и 0,089 - глубинный.

Вторая серия опытов проводилась в июле. Грунт отбирался в разных точках озера (на глубине и в мелководной зоне), помещался в трехлитровые стеклянные сосуды и заливался озерной водой (грунт занимал примерно половину сосуда). После выдержки в течение суток вода в сосудах аэрировалась путем прокачивания воздуха с помощью микрокомпрессора до достижения уровня содержания кислорода 90-95 % от равновесного. Затем сосуды герметически закупоривались и выдерживались в темноте при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Каждые 3 часа в них с помощью электрохимического анализатора измерялось содержание кислорода (опыт длился 10-12 часов). Затем, по истечении суток, вся процедура повторялась еще раз. Как и в первой серии опытов, контролировались состав и общая численность планктона. Потребление кислорода водой за соответствующий промежуток времени определялось в отдельном опыте. Зная эту величину и количество кислорода, расходуемого всей системой, мы находим долю, приходящуюся на грунт. Временная зависимость количества потребленного кислорода во всех случаях носила линейный характер, т.е. скорость поглощения была постоянной и не зависела от концентрации растворенного кислорода. Полученные значения скорости поглощения кислорода грунтом приведены в таблице 2.

Поскольку постоянное перемешивание воды в опытах отсутствовало (за исключением моментов снятия показаний кислородного датчика), вполне естественно, что полученные данные заметно отличаются по абсолютной величине от приводимых в других работах, где перемешивание

Таблица 2

Глубина, м	Тип грунта	Скорость поглощ., г O <sub>2</sub> /м <sup>2</sup> сут.
1,5	Ил с остатками макрофитов	0,58±0,04
4,0	Песчанистый ил	0,40±0,02
5,0	Переходный ил	0,32±0,06
11,5	Черный ил	1,03±0,02

было одним из неперенных условий опыта /5, 8, 10, 11, 12/. Однако здесь следует учитывать то обстоятельство, что в водоемах, особенно непроточных, направленное движение воды в придонных слоях, в частности, на большой глубине, наблюдается не всегда. Поэтому интенсивное перемешивание, которое к тому же иногда сопровождается взмучиванием за счет турбулентности потока, может давать завышенные показатели, что подчеркивают и сами авторы. В то же время, при создании ламинарного потока воды над грунтом могут быть получены такие же результаты, как и с неподвижной водой /13/. Как было показано в работе /12/, интенсивность поглощения кислорода грунтом перестает зависеть от скорости потока при значениях скоростей менее 3 см/с. Поэтому полученные в аквариумах результаты могут вполне достоверно отражать реальную картину для случая, когда основную роль в перемешивании воды играет свободная конвекция. Приведенные в таблице 1 и 2 величины скорости поглощения кислорода хорошо согласуются с данными, полученными в натурных экспериментах на озере /9/ для мелководных и глубинных грунтов, с данными, полученными в лабораторных условиях для глубинных озерных илов /4/, а также с данными, полученными с помощью большой камеры, которая устанавливалась на дне озера на различных глубинах /16/.

Наибольшей величиной скорости поглощения кислорода характеризуется глубинный ил как в осенний, так и в летний период, причем сезонная тенденция здесь такая же, как наблюдаемая в условиях натурального эксперимента /9/. В этом случае обнаруживалась такая же явная зависимость скорости от температуры, причем значения температурного коэффициента близки к значениям, полученным в работах /10, 11/, а именно 0,067 - 0,077.

Весьма слабую тенденцию температурной зависимости у грунта с остатками макрофитов объяснить пока трудно.

Наблюдаемая нами зависимость скорости поглощения от длительности опыта (мелководный грунт при 3 и 18°C, таблица 1) представляется закономерной: численность планктона уменьшается, запас питательных веществ истощается и, соответственно, снижается интенсивность дыхания. Следует отметить, что макробентос в опытах был представлен единичными организмами, которые не могли оказать влияния на ход процессов биологического окисления, и, следовательно, основную роль здесь играли бактерии, как это отмечалось и в других работах.

Тем не менее, в работе /17/ в лабораторных условиях наблюдали рост потребления кислорода грунтом с увеличением длительности его выдержки в сосудах: при температуре 5°C на 21-й день опыта скорость возросла в одном случае с 0,48 до 0,79, в другом - с 0,35 до 0,80 г O<sub>2</sub>/м<sup>2</sup>.сут. Авторы работы объясняли это как развитием бактерий на стенках сосудов, так и возрастанием активности аэробных микроорганизмов в грунте в результате адаптации к новым условиям.

В наших опытах с глубинным грунтом при 18°C на 15-й день скорость поглощения также слегка возросла, но на 30-й день она упала ниже первоначального уровня. Хотя делать какие-то окончательные выводы здесь преждевременно, тем не менее можно предположить, что длительный эксперимент при соблюдении определенных ус-

ловий (низкая температура, отсутствие света, достаточно большой объем грунта и воды) может вполне достоверно имитировать зимние условия в водоеме, когда фотосинтез практически отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунов К.В. Влияние зарегулирования Волги на биологические процессы в ее дельте и биосток. М.: Наука, 1976.
2. Hanes B.N., Irvine R.L. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1968, v. 40, p. 223.
3. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970.
4. Brewer W.S., Abernathy A.R., Paynter M.B. Water Res., 1977, v. 11, p. 471.
5. Martin D.C., Bella D.A. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1971, v. 43, p. 1865.
6. Hargrave B.T. Oikos, 1972, v. 23, p. 167.
7. Раматмат М.М., Bhagwat A.M. Limnol. Oceanogr., 1973, v. 18, p. 611.
8. Polak J., Haffner G.D. Water Res., 1978, v. 12, p. 205.
9. Драбкова В.Г. В сб.: Биологическая продуктивность озера Красного и условия ее формирования. Л.: Наука, 1976.
10. McDonnell A.G., Hall S.D. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1969, v. 41, p. 353.
11. Edwards R.W., Rolley H.J. J. Ecol., 1965, v. 53, p. 1.
12. James A. Water Res., 1974, v. 8, p. 955.
13. McKeown J.J., Benedict A.H., Loche G.M. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1968, v. 40, p. 333.
14. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 100.

15. Тенно Т.Т., Паст В.Э., Раудсепп И.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 310.
16. Sonzogni W.C., Larcen D.P., Malueg K.W., Schuldt M.D. Water Res., 1977, v. 11, p. 461.

Поступила 15/III 1980 г.

## THE OXYGEN UPTAKE OF BOTTOM SEDIMENTS

V. Brekhovskikh, N. Zolotareva,  
A. Koorits, J. Raudsepp

### S u m m a r y

The oxygen uptake of bottom sediments of an eutrophic lake has been studied in the laboratory. The mud samples taken at the maximum depth in autumn have been shown to have higher oxygen consumption as compared to those at shallow places. Profundal sediments show a definite temperature dependence. With the increase of the temperature from 3<sup>o</sup>C to 18<sup>o</sup>C the oxygen consumption increases 2.5-4.0 times. Littoral sediments show no such dependence. The correlation between the oxygen uptake for the two types of bottom sediments is valid in summer experiments.

## К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БПК

А. Кооритс

Кафедра неорганической химии

Исследовалась возможность определения БПК при помощи электрохимического датчика кислорода. Показано два способа применения датчика. В первом случае метод Винклера заменяется датчиком, а во втором - БПК определяется из кинетических данных в начале биохимического окисления.

При характеристике водоемов, помимо растворенного кислорода, содержания ионов и пр., важным параметром является также биохимическое потребление кислорода (БПК). Оно показывает количество кислорода (в мг на литр воды), израсходованное в определенный промежуток времени на аэробное биохимическое разложение органических веществ. БПК является важным параметром и при оценке загрязненности воды и при контроле работы очистных сооружений.

Поскольку определение БПК стандартным методом разбавления является работой, требующей времени, то в настоящей статье рассматривается возможность применения электрохимического датчика кислорода для более быстрого определения БПК.

Определение БПК стандартным методом разбавления /1-3/ проводится в первоначальной или соответственно разбавленной пробе по разности концентрации кислорода до и после инкубации в стандартных условиях. Стандартными условиями признана продолжительность инкубации 5 суток при 20<sup>0</sup>С без доступа воздуха и света (БПК<sub>5</sub>). Иногда, в зависимости от цели работы, продолжительность ин-

кубации составляет 2, 7 или 20 суток (БПК<sub>2</sub>, БПК<sub>7</sub>, БПК<sub>20</sub>)

Обычно концентрация кислорода определяется по методу Винклера /4/. Проведенные нами опыты показали, что при определении БПК концентрацию кислорода можно определить разработанным в Тартуском государственном университете электрохимическим датчиком кислорода /5/. Сравнение определения концентрации кислорода по методу Винклера и электрохимическим датчиком кислорода выявило сравнительное быстроедействие датчика. Это обусловлено тем, что отпадают довольно сложные операции подготовки и титрования. С другой стороны, определению с датчиком не мешают многие примеси, которые сильно ограничивают применимость метода Винклера и уменьшают его точность. В таблице 1 приводятся некоторые данные, полученные при исследовании воды.

Таблица 1

БПК с помощью метода Винклера	БПК с помощью датчика кислорода	Разность, %
6,7	7,0	4,7
34,7	35,8	3,2
576	580	0,7
3900	3800	2,6
42000	41500	1,2

Учитывая, что при определении БПК стандартным методом разбавления ошибка между параллельными пробами доходит до 10 %, полученные результаты можно считать вполне удовлетворительными.

Многими авторами /6-7/ предполагается, что скорость реакции БПК подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, т.е. зависимость  $\ln c = f(t)$  прямолинейна. С другой стороны, выходной ток электрохимического датчика кислорода пропорционален концентрации кислорода, следовательно, в этом случае и функция  $\ln i = f(t)$  должна быть прямолинейной. Если эти предполо-

жения обоснованы, то, измеряя в течение нескольких часов изменение концентрации кислорода, можно найти значение БПК.

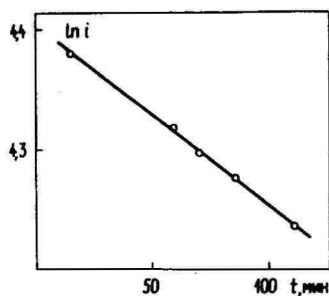


Рис. 1.

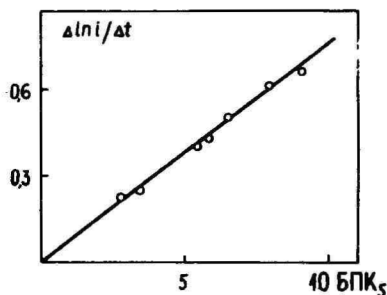


Рис. 2.

Р и с. 1. Зависимость  $\ln i$  от времени.

Р и с. 2. Зависимость  $\Delta \ln i / \Delta t$  от  $\text{БПК}_5$ .

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при значениях  $\text{БПК}_5$  меньше 10 мг/л, зависимость  $\ln i = f(t)$  в самом деле прямолинейна (рис. 1) и наклон прямой  $-\Delta \ln i / \Delta t$  также прямопропорционален значению  $\text{БПК}_5$ . Значения  $\text{БПК}_5$ , полученные на основе зависимости  $-\Delta \ln i / \Delta t = f(\text{БПК}_5)$  (рис. 2), сравнивались с  $\text{БПК}_5$ , полученным стандартным методом разбавления. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

$-\Delta \ln i / \Delta t$	$\text{БПК}_5$	$\text{БПК}_5^x$	Разность, %
0,22	2,80	2,60	7,7
0,25	3,40	3,80	10,5
0,27	3,60	3,80	5,3
0,40	5,40	4,80	12,5
0,43	5,80	5,60	3,6
0,50	6,50	5,80	12,1
0,63	8,00	8,30	3,6

БПК<sub>5</sub><sup>х</sup> определялось стандартным методом разбавления. Как было показано, ошибка при определении БПК<sub>5</sub> стандартным методом разбавления доходит до 10 %, поэтому полученные результаты можно считать удовлетворительными. Таким образом, измерение начальной кинетики биохимического окисления позволяет во много раз быстрее определить БПК<sub>5</sub> и заслуживает поэтому с точки зрения практики особого внимания.

При использовании для определения БПК начальной кинетики биохимического окисления на результат может оказать влияние разная скорость окисления веществ. Такой вывод можно делать, если сравнивать БПК<sub>2</sub> и БПК<sub>5</sub> - с одной стороны, а перманганатную и бихроматную окисляемость - с другой (см. таблицу 3).

Таблица 3

БПК <sub>2</sub>	БПК <sub>5</sub>	$\frac{\text{БПК}_2}{\text{БПК}_5}$	$\frac{\text{ХПК}_{\text{KMnO}_4}}{\text{ХПК}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$
1,40	1,90	0,74	0,17
2,20	4,50	0,49	0,12
2,20	5,40	0,41	0,11
5,00	9,40	0,53	0,15
7,60	13,00	0,58	0,19
9,00	14,00	0,64	0,21

Как видно из таблицы 3, чем больше отношение БПК<sub>2</sub>/БПК<sub>5</sub>, тем больше и отношение перманганатной и бихроматной окисляемости.

Под влиянием перманганата окисляется только часть более легко окисляемых органических веществ. Возможно, эти вещества и биохимически окисляются легче. Поэтому наклон  $\Delta \ln i / \Delta t$  получается больше, что обуславливает и отклонение значения БПК<sub>5</sub> от истинного значения БПК<sub>5</sub>.

Исследование промышленных сточных вод показало,

что здесь процессы биохимического окисления сложнее, чем в чистой природной воде. Нелинейность зависимости  $\ln i = f(t)$  свидетельствует в данном случае о большей сложности характера процесса, чем в природной воде. После выпрямления (коэффициент корреляции 0,8) полученные наклоны позволяют только оценить значение БПК<sub>5</sub> этот вопрос.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы анализа вод, М.: Химия, 1973.
2. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975.
3. Савченко П.С. и др. Методы химического и микробиологического анализа воды. Киев, Госмедиздат, 1961.
4. Winkler J.W. Ber., 1888, Bd. 21, S. 2843.
5. Марвет Р., Раудсепп Й., Тенно Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 94.
6. Кудрявцева А.Г. Очистка и использование природных и сточных вод, Минск, Наука и техника, 1973.
7. Streeter S.W., Phelps B.B. A Study of the Pollution and Natural Purification of the Ohio River, III Factors Concerned in the Phenomena of Oxidation and Reaeration. U.S.P.H.S. Public. Health Bulletin 146 (July, 1925).

Поступила 22/V 1978 г.

## ON THE POSSIBILITIES OF THE DETERMINATION OF BIOLOGICAL OXYGEN DEMAND

A. Koorits

### S u m m a r y

The possibilities of the determination of biological oxygen demand (BOD) were investigated with the help of the electrochemical sensor. Two ways of applying the sensor in the determination of BOD have been demonstrated. In one case Winkler's method in the determination of oxygen content was replaced by the electrochemical sensor. In the other case BOD was found in the process first kinetics of the results obtained in the natural water were sufficient whereas it is necessary to continue further investigations of the process in the polluted water.

СООТНОШЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА  
ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА И НА МОДЕЛЬНОМ ПОЛИ-  
КРИСТАЛЛЕ ТИПА ВИСМУТОВОЙ КАПЛИ  
В СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М. Вязртнуу

Лаборатория электрохимии

В работе рассмотрены закономерности адсорбции ионов и тиомочевины на поликристаллическом электроде типа висмутовой капли, т.е. на электроде, поверхность которого состоит из сравнительно больших монокристаллических областей. Путем модельных расчетов установлено, что в случае умеренной анизотропии потенциала нулевого заряда отдельных граней монокристалла (не более 50 мВ) полученные на поликристалле адсорбционные характеристики и параметры плотной части двойного слоя в общем по величине близки к усредненным для различных граней монокристалла значениям этих же параметров. Показано, что в некоторых случаях нарушение кристаллографической однородности поверхности электрода приводит к кажущемуся увеличению значения параметра взаимного отталкивания адсорбированных частиц.

Исследования последних лет показали, что в адсорбционном поведении частиц на различных гранях монокристаллических электродов наблюдаются существенные различия. В связи с этим представляет безусловный интерес выяснить, какой физический смысл имеют параметры, полученные для поликристаллического электрода, и как они относятся к параметрам для отдельных граней монокристалла. В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные на каплевидном висмутовом электроде в спиртовых растворителях.

Согласно электронографическим исследованиям /1/ поверхность оплавленного каплевидного висмутового электрода состоит из относительно больших монокристаллических областей, превышающих по размерам на несколько порядков толщину двойного слоя. Поэтому поликристаллический висмутовый электрод с оплавленной поверхностью в принципе должен был бы хорошо описываться моделью, рассматривающей поверхность поликристаллического электрода как сумму нескольких граней монокристалла с независимыми двойными слоями /2, 3/. Таким образом, для установления параметров адсорбции на поликристалле, соответствующих этим же параметрам для граней монокристалла, необходимо выполнять следующую последовательность расчетов: а) выбрать параметры адсорбции и плотного слоя для граней монокристалла, выходящих на поверхность поликристалла; б) используя названные параметры, рассчитать по принятой модели заряд, потенциал и емкость граней монокристалла; в) выбрать подходящую модель для структуры поликристаллического электрода; г) путем сложения соответствующих величин для граней монокристалла рассчитать заряд, потенциал и емкость поликристаллического электрода; е) по стандартным методикам определить параметры адсорбции и плотного слоя для поликристалла.

В настоящей работе применяются следующие обозначения величин:

$C$  - дифференциальная емкость электрода

$K_{02}$  - интегральная емкость плотного слоя

$K_{12}$  - интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца

$\Gamma$  - поверхностный избыток молекул тиомочевины

$q_1^+$  - заряд специфически адсорбированных катионов

$q_1^-$  - заряд специфически адсорбированных анионов

$q$  - заряд электрода

$z$  - зарядовое число адсорбированных частиц

$B$  - потенциал электрода

$E_{q=0}$  - потенциал нулевого заряда электрода

- $\psi_0$  - потенциал внешней плоскости Гельмгольца  
 $\psi^0$  - скачок потенциала в плотном слое  
 $c$  - концентрация поверхностно-активных частиц в растворе  
 $\beta$  - константа адсорбционного равновесия  
 $B$  - коэффициент взаимного отталкивания адсорбированных частиц  
 $D_{02}$  - диэлектрическая проницаемость в пределах плотного слоя  
 $x_2$  - толщина плотного слоя  
 $\mu_{\text{эфф}}$  - эффективный дипольный момент молекул тио-мочевины в плотном слое  
 $P$  - некоторый параметр адсорбции или плотного слоя  
 $P^i$  - значение параметра  $P$  для грани монокристалла с условным индексом ( $i$ )  
 $P^{\text{ПК}}$  - значение параметра  $P$  для поликристалла  
 $P^{\text{УСР}}$  - усредненное для граней монокристалла значение параметра  $P$ , т.е.  $P^{\text{УСР}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \theta^{(i)} P^{(i)}$

$N_A$ ,  $R$  и  $T$  имеют общепринятые значения.

Данные, приведенные в настоящей работе, соответствуют модельному поликристаллическому электроду со следующими характеристиками:  $n = 3$ ;  $\theta^{(1)} = \theta^{(3)} = 0,3$ ;  $\theta^{(2)} = 0,4$ ;  $E_{q=0}^{(1)} = 0,05$  В;  $E_{q=0}^{(2)} = 0,025$  В;  $E_{q=0}^{(3)} = 0$  (условная шкала потенциалов). Такой электрод близок по своим характеристикам к каплевидному висмутовому электроду в спиртовых растворителях и ниже мы будем называть его электродом типа висмутовой капли. Следует отметить, что применение в качестве модельного электрода с несколько различными параметрами при условии, что  $\Delta E_{q=0}^{\text{макс}} \leq 50$  мВ, приводит качественно к одним и тем же результатам.

Значения параметров адсорбции, а также зависимость  $K_{02}$  от  $q$ , которые необходимо задавать для граней монокристалла, были выбраны близкими к соответствующим экспериментальным данным для поликристалла в случае спиртовых растворителей. Было предположено, что свободная энергия адсорбции частиц на гранях (1) и (3)

одинакова, а на грани (2) она несколько выше. Значения всех заданных параметров приведены в нижеследующих таблицах. При расчете величин  $q$ ,  $E$  и  $C$  для граней монокристалла была применена модель работы /4/, где параметры задаются для  $\psi^u = \text{const}$ . Было принято, что адсорбция частиц подчиняется вариальной изотерме, которая имеет вид для ионов -

$$F_1 = \ln(q_1^{\pm}/zc) + zF\psi_0/RT = \ln\beta - 2Vq_1^{\pm}/z \quad (1)$$

и для тиомочевины -

$$F_2 = \ln(\Gamma/c) = \ln\beta - 2V\Gamma, \quad (2)$$

а параметры плотного слоя определяют из соотношений

$$\psi^u = q/K_{02} + q_1^{\pm}/K_{12} \quad (3)$$

и

$$\psi^u = q/K_{02} - 4\pi n_{\text{эфф}} N_A/D_{02}. \quad (4)$$

Сложение величин  $q^{(i)}$ ,  $E^{(i)}$  и  $q_1^{(i)}$  проводилось по методике работы /5/.

## 1. Неорганические катионы

Результаты расчетов представлены на рис. 1-3 и в таблице 1. На рисунках приведены зависимости  $q_1^{\pm}$  от  $q$ ,  $F_1$  от  $q_1^{\pm}$  и  $K_{02}$  и  $K_{12}$  от  $q$  для этанола, а в таблице - параметры изотермы адсорбции для метанола и этанола, заданные для отдельных граней монокристалла и полученные для поликристалла. В таблицу включены также величины изменения ( $\Delta$ ) указанных параметров при переходе от одного растворителя к другому, а также усредненные для граней монокристалла значения.

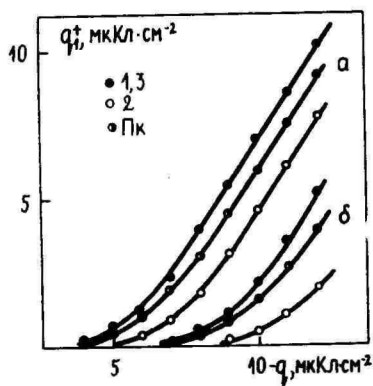


Рис. 1.

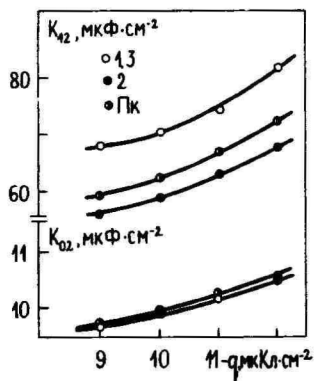


Рис. 2.

Р и с. 1. Зависимость заряда специфической адсорбции катионов  $q_1^+$  от заряда электрода при  $c = 0,1$  (а) и  $c = 0,02M$  (б), заданная для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученная для поликристалла (Пк).

Р и с. 2. Зависимость емкостей  $K_{02}$  и  $K_{12}$  от  $q$ , заданная для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученная для поликристалла (Пк).

Р и с. 3. Зависимость функции  $F_1$  от  $q_1^+$  при  $q = -11 \text{ МККл/см}^2$  и параметра  $\ln \beta$  от  $q$ , заданные для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученные для поликристалла (Пк).

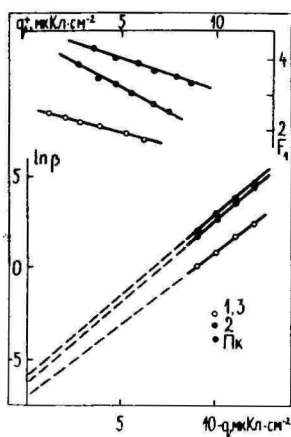


Таблица 1

Грань	Метанол		Этанол		$\Delta \ln \beta_{q=0}^{P-P}$	$\Delta B^{P-P},$ $\text{А}^2/\text{ИОН}$	$\Delta K_{02}^{P-P},$ $\text{МКФ}/\text{СМ}^2$	$\Delta K_{12}^{P-P},$ $\text{МКФ}/\text{СМ}^2$
	$\ln \beta_{q=0}$	$\sigma_2^B,$ $\text{А}^2/\text{ИОН}$	$\ln \beta_{q=0}$	$\sigma_2^B,$ $\text{А}^2/\text{ИОН}$				
(1), (3)	-7,2	70	-7,0	110	0,2	40	-1,2	-6
(2)	-6,2	110	-6,0	150	0,2	40	-1,2	-6
Уср. эн.	-6,8	85	-6,6	125	0,2	40	-1,2	-6
Пк	-6,6	175	-6,3	220	0,3	45	-1,2	-5

Из данных таблицы 1 и рисунков можно сделать следующие основные выводы.

1. Ряд характеристик адсорбции ионов и плотного слоя поликристалла ( $\ln \beta_{q=0}$ ,  $K_{02}$ ,  $K_{12}$ ), а также адсорбция  $q_1^+$  практически равны усредненным для различных граней монокристалла значениям этих величин или же весьма близки к ним.

2. Полученные параметры поликристалла ближе к значениям этих же параметров для граней, где энергия адсорбции катионов выше.

3. В отличие от остальных параметров, коэффициент отталкивания на поликристалле получается намного выше значений  $B^{УСР}$  и  $B$  отдельных граней. Отсюда следует, что полученные из экспериментальных данных на поликристалле значения параметра  $B$  в общем случае не характеризуют реального взаимодействия адсорбированных на электроде катионов.

4. Изменения параметров адсорбции при переходе от одного растворителя к другому  $\Delta r_{1-r}^{УСР}$  и  $\Delta r_{r-r}^{ПК}$  практически равны, независимо от того, равны  $r^{ПК}$  и  $r^{УСР}$  или нет. Поэтому можно считать, что установленная на висмутовой капле зависимость параметров адсорбции катионов от природы спирта отражает реальное влияние растворителя на адсорбцию этих частиц.

## 2. Неорганические анионы

Расчеты проведены для двух различных систем: для сильной адсорбции ( $q_1^- \gg q$ ; система I) и для умеренной адсорбции ( $q_1^- \approx q$ ; система II). Различие между значениями  $\ln \beta_{q=0}$  для граней (1) и (2) было принято равным 2,5 для системы (I) и 2,0 для системы (II). Результаты расчетов приведены на рис. 4 и 5 и в таблице 2.

Таблица 2

Сис-тема	Грань	$\ln v_{q=0}$	$q = 8 \text{ мкКл/см}^2$		
			$V, \text{ \AA}^2/\text{ион}$	$K_{02}, \text{ мкФ/см}^2$	$K_{12}, \text{ мкФ/см}^2$
I	(1), (3)	10,0	960	27,6	37,5
	(2)	12,5	1440	27,6	32,5
	Уср.зн.	11,0	1150	27,6	35,5
	Пк	10,7	1080	26,7	34,5
II	(1), (3)	4,0	400	27,6	61
	(2)	6,0	500	27,6	56,5
	Уср.зн.	4,8	440	27,6	59,2
	Пк	4,8	490	26,7	59

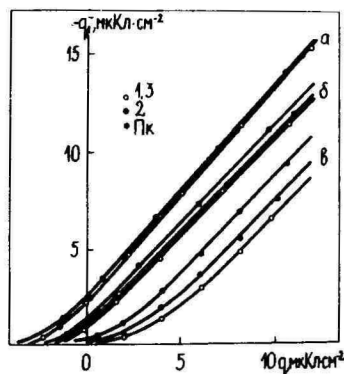


Рис. 1.

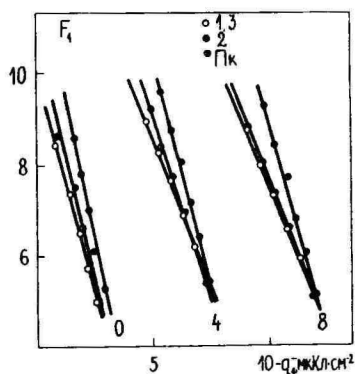


Рис. 2.

Р и с. 4. Зависимость заряда специфической адсорбции анионов  $q_1$  от  $q$  при  $c = 3 \cdot 10^{-2}$  (а) и  $c = 3 \cdot 10^{-4}$  (б, в) моль/л, заданная для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученная для поликристалла (Пк). а, б - система I, в - система II.

Р и с. 5. Зависимость функции  $F_1$  от  $q_1$ , заданная для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученная для поликристалла (Пк) в случае системы (I). Заряд электрода указан цифрами у прямых.

Как следует из рис. 4, значения  $q_1^-$  при данном  $q$  для поликристалла близки к значениям  $q_1^-, \text{УСР}$ . Из рис. 5 видно, что зависимость  $F_1$  от  $q_1^-$  как для поликристалла, так и для граней монокристалла является линейной. Согласно уравнению (2),  $V^{(1)}, (3) < V^{\text{ПК}} < V^{(2)}$ . Из таблицы 2 следует, что полученные для поликристалла характеристики адсорбции и плотного слоя в системе (I) близки к соответствующим усредненным величинам. Таким образом, в отличие от слабой при сильной адсорбции ионов коэффициент  $V^{\text{ПК}}$  несколько меньше  $V^{\text{УСР}}$ , но, учитывая большие значения  $V$ , можно считать  $V^{\text{ПК}}$  и  $V^{\text{УСР}}$  близкими. В условиях умеренной адсорбции коэффициент  $V^{\text{ПК}}$  повышается, однако меньше, чем при адсорбции катионов. Следует еще отметить, что при адсорбции анионов характеристики адсорбции и плотного слоя (за исключением  $V$ ) ближе к значениям этих же параметров для граней, где адсорбция слабее. Из полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. В случае поликристаллической поверхности типа висмутовой капли нет качественных различий в закономерностях адсорбции анионов на поликристалле и на гранях монокристалла.

2. При сильной адсорбции ( $|q_1^-| \gg |q|$ ) полученные на поликристалле характеристики адсорбции и плотного слоя в первом приближении равны или близки к соответствующим усредненным для различных граней монокристалла значениям этих же характеристик (ошибка соизмерима с точностью определения этих величин). В случае умеренной адсорбции ( $q_1^- \approx q$ ) параметр  $V$  оказывается несколько завышенным.

3. Если распределение граней монокристалла на поверхности электрода мало зависит от природы растворителя, то полученные на поликристалле типа висмутовой капли результаты характеризуют реальную зависимость рассмотренных величин от изучаемой среды.

### 3. Тиомочевина

Основные результаты расчетов для адсорбции тиомочевины (ТМ) приведены в таблице 3. В принципе они не отличаются от полученных для ионов. Значения  $\Gamma^{\text{ПК}}$  отличаются от  $\Gamma^{\text{УСР}}$  не более, чем на  $0,5 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>, т.е. отклонение практически находится в пределах точности определения  $\Gamma$ .

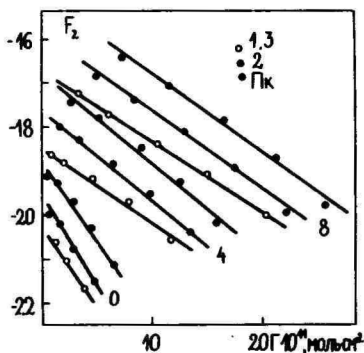
Таблица 3

Грань	$\ln \delta_{q=0}$	$q = 8 \text{ мкКл/см}^2$			
		$V, \text{ \AA}^2/\text{ион}$	$K_{O_2}, \text{ мкФ/см}^2$	$D_{O_2}$	$x_2, \text{ \AA}$
(1),(3)	-20,3	135	28,5	9,9	3,1
(2)	-18,9	150	29,1	9,3	2,8
Уср.зн.	-19,7	140	28,7	9,7	3,0
Пк	-19,6	148	29,5	9,6	2,9

Из таблицы 3 следует, что получаемые для поликристалла характеристики плотного слоя, а также свободная энергия адсорбции отличаются весьма мало от соответствующих усредненных значений. Из рис. 6 видно, что изотермы адсорбции имеют качественно одинаковую форму как для поликристалла, так и для граней монокристалла. Это можно сказать и о зависимости  $\psi^u$  от  $\Gamma$ . Как и в случае умеренно адсорбирующихся ионов, наблюдается тенденция повышения  $V^{\text{ПК}}$  по сравнению с  $V^{\text{УСР}}$ .

Поскольку определение на поликристалле типа висмутовой капли величины  $K_{O_2}$ ,  $D_{O_2}$  и  $x_2$  соответствуют в первом приближении и усредненным для граней монокристалла значениям, то можно утвердить, что полученные в ряде случаев заниженные значения  $x_2$  не обусловлены кристаллографической неоднородностью поверхности электрода, а являются результатом недостатков примененных моделей поверхностного слоя в присутствии ТМ.

Р и с. 6. Зависимость функции  $F_2$  от  $\Gamma$  тиомочевины, заданная для граней монокристалла (1), (2), (3) и полученная для поликристалла (Пк).



В заключение можно сказать, что в случае электрода типа висмутовой капли при адсорбции частиц, степень заполнения которых не превышает 0,2-0,3, большинство характеристик адсорбции и плотного слоя соответствует усредненным для различных граней монокристалла значениям этих же характеристик. Если же наблюдается отклонение значений параметра  $P^{ПК}$  от  $P^{УСР}$ , то  $P^{ПК}$  отклоняется от  $P^{УСР}$  в одну и ту же сторону. Следовательно, установленные на поликристаллическом висмутовом электроде закономерности адсорбции для различных растворителей характеризуют реальное влияние растворителя на адсорбционное поведение ионов и тиомочевины. Различие упомянутых характеристик на различных электродах, однако, может в значительной мере быть обусловленным кристаллографической неоднородностью поверхности этих электродов. Следовательно, при сравнении данных, полученных на различных электродах, всегда необходимо обращать внимание на кристаллографическую структуру поверхности электродов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эрлих Ю.И., Пярня М.П., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Тарту. 1975, с. 342.
2. Пальм У.В., Пярня М.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1977, т.13, с. 1074.
3. Bagotskaya I.A., Damaskin B.B., Levi M.D. J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 115, p. 189.
4. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И., Дяткина С.Л., Салве М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, VI. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 97.
5. Леви М.Д., Дамаскин Б.Б., Багоцкая И.А. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1198.

Поступила 20/IX 1983 г.

## THE RELATIONS BETWEEN THE ADSORPTION CHARACTERISTICS ON THE SINGLE CRYSTAL FACES AND ON THE MODEL POLYCRYSTALLINE BISMUTH DROP TYPE ELECTRODE IN ALCOHOLIC SOLUTIONS

M. Väärtnõu

### S u m m a r y

The adsorption characteristics of ions and thiourea on the polycrystalline bismuth drop type electrode were examined. By means of model calculations it was established that in the case of moderate anisotropy of zero charge potential (less than 50 mV) the adsorption and inner layer parameters on polycrystalline electrodes are almost equal to the average values of the same parameters for the single crystal faces. It was shown that in some cases the crystallographic inhomogeneity of electrodes leads to the apparent rise of the lateral interaction between the adsorbed particles.

**ОБ АДсорбЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ИОНОВ ТЕТРА-  
АЛКИЛАММОНИЯ НА ВИСМУТЕ**

М. Салве, У. Пальм

Лаборатория электрохимии

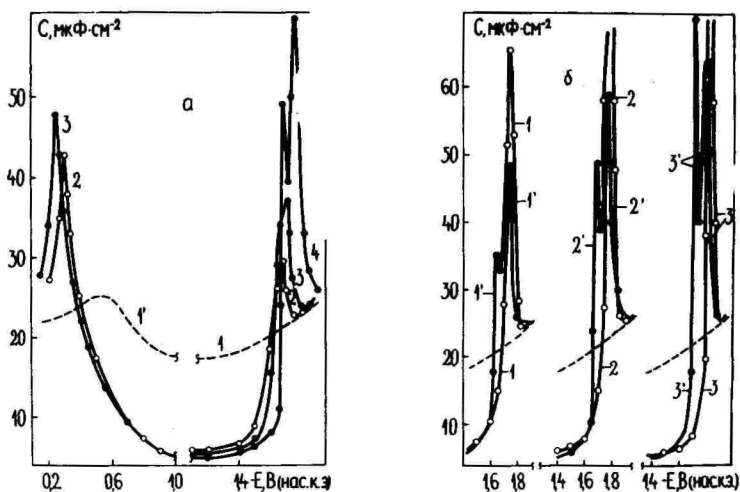
Путем измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода изучено строение двойного электрического слоя в условиях специфической адсорбции катионов тетраэтил- ( $\text{TЭА}^+$ ) и тетрабутиламмония ( $\text{ТБА}^+$ ) на висмуте и выяснено влияние кристаллографической структуры поверхности электрода на адсорбцию катионов  $\text{ТБА}^+$ . Сопоставлением экспериментальных данных с изотермой Фрумкина рассчитаны основные адсорбционные параметры изученных катионов. Проведен анализ адсорбционного скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя.

В электрохимической литературе имеется значительное количество работ, посвященных изучению адсорбции тетраалкиламмониевых катионов ( $\text{ТАА}^+$ ) как на ртутном /1-6/, так и на различных твердых электродах /7-13/, а также на границе воздух/раствор /14/. Адсорбционное поведение этих, больших по размеру и двойственных по природе ионов представляет значительный теоретический интерес. Более подробно адсорбция ионов  $\text{ТАА}^+$  изучена на ртутном /2-4/ и цинковых электродах /10-13/ из водных и на висмуте из этанольных /15, 16/ растворов. Целью данной работы было количественное изучение строения плотной части двойного электрического слоя в условиях специфической адсорбции ионов  $\text{TЭА}^+$  и  $\text{ТБА}^+$  на висмуте из относительно концентрированных растворов фонового электролита и выяснение влияния кристаллографической структуры поверхности электрода на адсорбцию катионов

ТБА<sup>+</sup>. В предыдущих наших работах аналогичные исследования были проведены при низких концентрациях фонового электролита, в которых основное внимание было обращено на эффекты диффузного слоя /7, 17, 18/.

Адсорбция катионов ТЭА<sup>+</sup> и ТБА<sup>+</sup> на висмуте изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала  $E$  в растворах 0,5 М KF, 0,1 М KF и LiClO<sub>4</sub> с добавками ТАА<sup>+</sup> в интервале концентрации  $c = 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-2}$  М. Емкостные измерения проводились на каплевидном висмутовом электроде с поликристаллической поверхностью и на грани (111) монокристалла висмута. Все вопросы, связанные с методикой изготовления каплевидных /19/ и монокристаллических /20/ висмутовых электродов, описаны ранее. Используемые соли несколько раз перекристаллизовывались, концентрированные растворы солей тетраалкиламмония перед разбавлением дополнительно очищались на активированном угле.

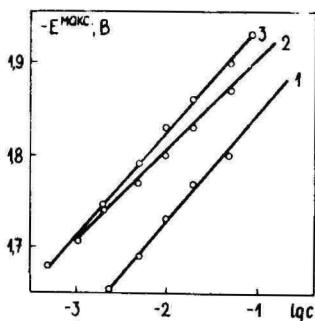
На рис. 1 приведены кривые емкости, полученные на поликристаллическом (рис. 1а) и монокристаллическом (рис. 1 б) электродах в присутствии различных концентраций ТБА<sup>+</sup> в растворе 0,5 М KF. Из рис. 1 видно, что, в отличие от монокристаллического электрода, при концентрациях ТБА<sup>+</sup>  $c \geq 10^{-3}$  М на каплевидном электроде с поликристаллической поверхностью  $C, E$ -кривые расщеплены на два максимума, потенциалы которых различаются на 80-90 мВ. Расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов  $C, E$ -кривых на каплевидном висмутовом электроде было впервые обнаружено при изучении адсорбции пиридина /21/, а затем алифатических кетонов /22/ и сложных эфиров /23/ и оно обусловлено поликристаллическим строением поверхности каплевидного висмутового электрода, где выходят грани монокристалла с различными значениями потенциала нулевого заряда /24/. Убедительным подтверждением кристаллографической природы расщепления максимумов на  $C, E$ -кривых при адсорбции ТБА<sup>+</sup> является полное отсутствие этого эффекта на  $C,$



Р и с. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута при адсорбции ионов ТБА<sup>+</sup>. а) на поликристаллическом электроде при концентрациях ТБА<sup>+</sup>: 2 -  $5 \cdot 10^{-4}$ , 3 -  $10^{-3}$ , 4 -  $5 \cdot 10^{-3}$  М (1 - 0,1 М КF, 1' - 0,1 М LiClO<sub>4</sub>). б) на грани (111) висмута (1, 2, 3) и на поликристалле (1', 2', 3') при концентрациях ТБА<sup>+</sup>: 1, 1' -  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 2' -  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3, 3' -  $10^{-2}$  М (пунктир - 0,5 М КF).

Е-кривых грани (111) монокристалла висмута. Сопоставление  $C, E$ -кривых на рис. 16 и зависимости потенциала максимума  $E^{\text{макс}}$  от  $\lg c$  на рис. 2 свидетельствует о том, что второй, т.е. отвечающий более отрицательным потенциалам максимум  $E_{II}^{\text{макс}}$  описывает адсорбцию-десорбцию ТБА<sup>+</sup> на монокристаллических участках с индексом (111) поверхности каплевидного электрода. Расхождение прямых 2 и 3 на рис. 2, относящихся к грани (111) и поликристаллу, при повышении концентрации ТБА<sup>+</sup> связано, по-видимому, с поверхностной миграцией адсорбированных на участках с индексом (111) ионов ТБА<sup>+</sup> на свободные грани поверхности каплевидного электрода. Согласно данным работы /24/, максимумы  $C, E$ -кривых с потенциалом  $E_I^{\text{макс}}$  на рис. 1 в основном описывают десорбцию с участков поверхности поликристалла, имеющих

Р и с. 2. Зависимость потенциала  $E_{\text{макс}}$  от  $\lg c$  при адсорбции  $\text{TBA}^+$  на висмутовом электроде: 1 -  $E_{\text{макс}}$  и 2 -  $E_{\text{макс}}$  поликристалла; 3 - грань (111).



кристаллографический индекс  $(2\bar{1}\bar{1})$ . Расхождение точек нулевого заряда граней (111) и  $(2\bar{1}\bar{1})$  составляет  $-0,08 \text{ В} / 24$ , которое хорошо совпадает с разностью  $E_{\text{II}}^{\text{макс}} - E_{\text{I}}^{\text{макс}}$  на рис. 1 и 2. Следовательно, можно считать, что основной причиной раздвоения максимумов  $C, E$ -кривых на поверхности каплевидного висмутового электрода является отличие точек нулевого заряда граней монокристалла, выходящих на поверхность электрода, поскольку весьма вероятно, что энергия адсорбции молекул воды и ионов  $\text{TBA}^+$  при потенциалах максимумов на обеих гранях различается мало.

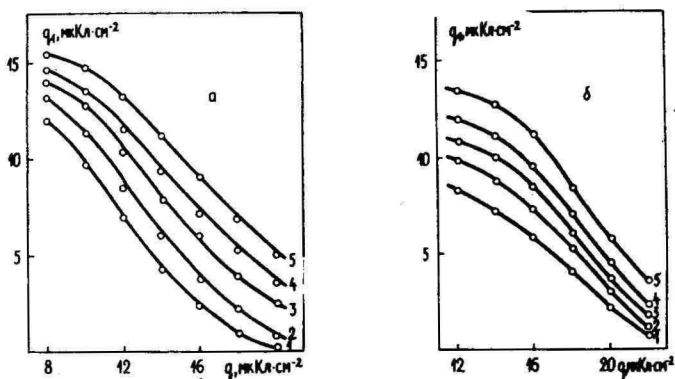
Количественной обработкой полученных экспериментально  $C, E$ -кривых по формулам

$$q_1 = - \frac{zF}{RT} \left( \frac{d \Delta \xi}{d \ln c} \right)_q \quad (1)$$

и

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial \ln c} \right)_E \quad (2)$$

найлены значения специфической адсорбции  $q_1$  или  $\Gamma \Gamma$ , соответственно. В уравнениях (1) и (2) величина  $\Delta \xi$  обозначает двумерное давление,  $\sigma$  - обратимую поверхностную работу ( $\xi = \sigma + \Delta E$ ), величины  $T, R$  и  $F$  имеют общепринятое значение. На рис. 3 приведены зависимости  $q_1$  от  $q$  для адсорбции ионов  $\text{TBA}^+$  (а) и  $\text{TZA}^+$  (б),

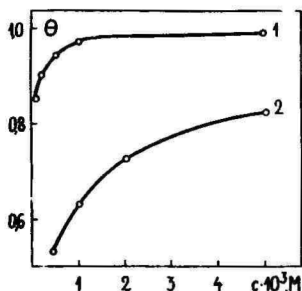


Р и с. 3. Зависимость заряда специфически адсорбированных катионов ТВА<sup>+</sup> (а) и ТЭА<sup>+</sup> (б) от заряда электрода при концентрациях ТВА<sup>+</sup>: 1 -  $2 \cdot 10^{-6}$ , 2 -  $10^{-5}$ , 3 -  $10^{-4}$ , 4 -  $10^{-3}$ , 5 -  $10^{-2}$  М и ТЭА<sup>+</sup>: 1 -  $5 \cdot 10^{-4}$ , 2 -  $10^{-3}$ , 3 -  $2 \cdot 10^{-3}$ , 4 -  $5 \cdot 10^{-3}$ , 5 -  $10^{-2}$  М.

Из рисунка видно, что при адсорбции ионов ТВА<sup>+</sup> поверхность электрода перезаряжена ( $|q_1| > |q|$ ) до относительно высоких отрицательных зарядов и противоионы ( $F^-$  или  $ClO_4^-$ ) втянуты в плотный слой, что существенно осложняет структуру плотного слоя и проведение соответствующих расчетов /25/.

Расчет степени заполнения поверхности адсорбированными катионами  $\theta$  проводился по соотношению  $\theta = q_1/q_1^{\text{макс}}$ , где значения  $q_1^{\text{макс}}$ , рассчитанные по геометрическим размерам ионов /26/, равняются  $19 \mu\text{Kл}/\text{см}^2$  в случае ТВА<sup>+</sup> и  $29 \mu\text{Kл}/\text{см}^2$  для ТЭА<sup>+</sup>. Из зависимости  $\theta$  от  $q$  на рис. 4 видно, что при адсорбции ТВА<sup>+</sup> практически полное заполнение поверхности в области максимальной адсорбции  $\theta \rightarrow 1$  достигается уже при очень низких концентрациях ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  М), в то время как в случае ТЭА<sup>+</sup> при такой же концентрации  $\theta \approx 0,5$ . Поскольку вириальная изотерма при столь высоких заполнениях поверхности не применима, то найденные значения  $\theta$  были сопоставлены с дополненной изотермой Фрумкина /27/, учитывающей влияние диффузной части

Р и с. 4. Зависимость степени заполнения поверхности адсорбированными ионами от их концентрации в растворе: 1 - ТБА<sup>+</sup>, 2 - ТЭА<sup>+</sup>.



двойного электрического слоя на адсорбцию ионов

$$\beta c = [\theta / (1 - \theta)] \exp(-2a + F\psi_0 / RT), \quad (3)$$

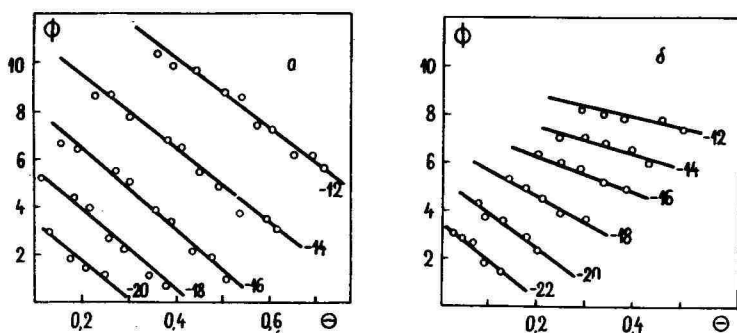
где  $\beta$  является константой адсорбционного равновесия,  $\psi_0$  - потенциал внешней плоскости Гельмгольца,  $a$  - аттракционная постоянная. По экспериментальным данным была составлена зависимость функции  $\Phi$

$$\Phi = \ln [\theta / (1 - \theta)] - \ln c + F\psi_0 / RT \quad (4)$$

от  $\theta$ . В случае выполнения линейной зависимости

$$\Phi = \ln \beta + 2a\theta \quad (5)$$

начальной ординатой является  $\ln \beta$  и наклоном прямой величина  $2a$ . Соответствующие результаты представлены на рис. 5. Как показывает этот рисунок, изотерма Фрумкина формально может быть применена для описания адсорбции тетраалкиламмониевых ионов на висмуте. Согласно этому рисунку, отталкивание между адсорбированными ионами ТБА<sup>+</sup> является сильным и в случае ТЭА<sup>+</sup> ослабевает по мере втягивания анионов в плотный слой при уменьшении отрицательного заряда и приближением к условиям перезарядки поверхности. При адсорбции ТБА<sup>+</sup> аттракционная постоянная в интервале данных зарядов практически не изменяется и сравнима с соответствующими величинами для ТЭА<sup>+</sup> при более отрицательных зарядах. Простая оценка показывает, что величины наклона изотерм на рис. 5 соответствуют значениям второго вириального

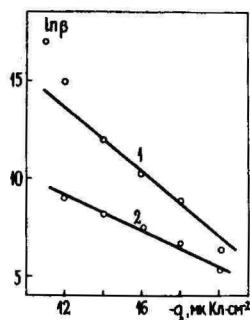


Р и с. 5. Зависимость функции  $\Phi$  от степени заполнения поверхности катионами ТБА<sup>+</sup> (а) и ТЭА (б). Заряд электрода указан цифрами у прямых.

коэффициента в интервале 300-400  $\text{Å}^2/\text{ион}$  для катионов ТЭА<sup>+</sup> и около 800  $\text{Å}^2/\text{ион}$  для ТБА<sup>+</sup>. Однако, как показано нами в работе /28/, истинная форма  $\Phi, \theta$ -зависимости должна быть параболической и получаемые из экспериментальных данных прямые являются касательными к истинным изотермам. Поэтому получаемые из этих изотерм значения константы адсорбционного равновесия  $\beta$  также являются формальными. На рис. 6 приведены зависимости  $\ln \beta$  от  $q$  для ТЭА<sup>+</sup> и ТБА<sup>+</sup>. Из рисунка видно, что при  $-q < 12$  мкКл/см<sup>2</sup> (сильная перезарядка поверхности электрода и втягивание анионов в плотный слой) значения  $\ln \beta$  для ТБА<sup>+</sup> резко возрастают и в 2 раза превышают соответствующие величины для ТЭА<sup>+</sup>. При высоких отрицательных зарядах, где отсутствует эффект перезарядки поверхности электрода, энергии обоих катионов отличаются мало.

На основе полученных экспериментальных данных были также рассчитаны значения адсорбционного скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя  $\psi^u$  и из зависимости  $\psi^u$  от  $q_1$  при  $q = \text{const}$  характеризующие плотную часть двойного электрического слоя интегральные емкости  $K_{02}$ ,  $K_{12}$  и отношение  $(x_2 - x_1)/x_2$ ,

Р и с. 6. Зависимость величины  $\ln \beta$  от заряда электрода при адсорбции ТБА<sup>+</sup> (1) и ТЭА<sup>+</sup> (2) на висмуте.



Таблица

$-q,$ мкКл/см <sup>2</sup>	ТЭА <sup>+</sup>			ТБА <sup>+</sup>		
	$K_{02},$ мкФ/см <sup>2</sup>	$K_{12},$ мкФ/см <sup>2</sup>	$\frac{x_2 - x_1}{x_2}$	$K_{02},$ мкФ/см <sup>2</sup>	$K_{12},$ мкФ/см <sup>2</sup>	$\frac{x_2 - x_1}{x_2}$
22	21,0	50	0,42	-	-	-
20	21,0	50	0,42	17,2	25	0,69
18	21,5	51	0,42	17,1	25	0,68
16	22,0	52	0,42	16,7	28	0,60
14	22,2	60	0,37	17,3	28	0,62

где  $x_1$  и  $x_2$  являются расстояниями внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от электрода. Найденные значения  $K_{02}$  близки к соответствующим данным интегральной емкости в растворе фоча, что физически полностью обосновано. Приведенные в таблице значения  $K_{12}$  показывают, что при адсорбции катионов ТБА<sup>+</sup> внешняя плоскость Гельмгольца находится существенно дальше от поверхности электрода, чем в случае ТЭА<sup>+</sup>. Весьма вероятно, что ионы ТБА<sup>+</sup> в плотной части двойного слоя несколько деформированы. Эти выводы, в принципе, качественно согласуются с результатами, полученными нами при изучении адсорбции неорганических катионов на висмутовом электроде путем сопоставления значений от-

талкивания в изотерме адсорбции с характеристикой "плотности" двойного слоя (отношение  $(x_2 - x_1)/x_2$ ) /29/.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 1279.
2. Дамаскин Б.Б., Вавржичка С., Григорьев Н.Б. Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 2530.
3. Devanathan M.A.V. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 368.
4. Verdier E., Naficy C.-H., Vanel P. J. Chem. Phys., 1973, v. 70, p. 160.
5. Menard H., Kimmerle F.M. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 2488.
6. Frumkin A.N., Batrakov V.V., Sidnin A.I. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 39, p. 225.
7. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 376.
8. Лошкарев Ю.М., Куприн В.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 84.
9. Пуллеритс Р., Молдау М., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 20.
10. Сиднин А.И., Батраков В.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с. 230.
11. Батраков В.В., Фрумкин А.Н., Сиднин А.И. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 216.
12. Батраков В.В., Сиднин А.И. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1757.
13. Батраков В.В., Ипатов Ю.П. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1287.
14. Такаки К. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 38.
15. Палтусова Н.А., Вяэртнуу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 719.

16. Палтусова Н.А., Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1259.
17. Damaskin B., Karpov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. J. Electroanalyt. Chem., 1982, v. 136, p. 217.
18. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И., Дяткина С.Л., Салве М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 97.
19. Пальм У., Наст В., Пуллеритс Р. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 63.
20. Фрумкин А.Н., Пяряня М.П., Григорьев Н.Б., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1130.
21. Салве М., Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 54.
22. Эрлих Ю.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1866.
23. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1009.
24. Пальм У.В., Пяряня М.П., Салве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 873.
25. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M. J. Electroanalyt. Chem., 1976, v. 70, p. 103.
26. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
27. Levie de R. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 185.
28. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M., Salve M. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 108, p. 203.
29. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. Итоги науки и техники, т. 12, Электрохимия, М.: ВИНТИ, 1977, с. 99.

Поступила 20/III 1983 г.

# ADSORPTION BEHAVIOUR OF THE TETRAALKYLAMMONIUM IONS ON BISMUTH ELECTRODE

M. Salve, U. Palm

## S u m m a r y

The specific adsorption of tetraethyl- and tetrabutylammonium ions and the influence of crystallographic structure of the electrode surface on their adsorption has been studied by measuring the dependence of the differential capacity of the electrode potential. The main adsorption parameters have been calculated by comparison of the experimental data with the Frumkin isotherm. The analysis of the potential drop across the inner part of the electrical double layer has been carried out.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ  
МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ НА СУРЬМЯНОМ  
И ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

М. Молдау, В. Паст, Р. Пуллеритс

Лаборатория электрохимии  
Кафедра неорганической химии

Методом измерения кривых дифференциальной емкости изучена адсорбция этандиола, пропантриола и 1,3-бутандиола на оплавленных сурьмяном и висмутовом электродах. На основании адсорбционной теории Фрумкина-Дамаскина определены основные параметры, характеризующие адсорбционное поведение изученных спиртов в области потенциалов максимальной адсорбции. Получены доказательства о более плоской ориентации адсорбированных на электродах молекул многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными спиртами. Показано, что различия в адсорбционной активности многоатомных спиртов на висмутовом и сурьмяном электродах сводятся к более сильному взаимодействию висмута с адсорбированными молекулами воды и с полярными группами в молекулах адсорбированных спиртов по сравнению с сурьмой.

Ранее нами было проведено исследование адсорбции алифатических одноатомных спиртов на сурьме /1/ и на висмуте /2/. Было показано /1/, что поверхностная активность изученных спиртов на сурьмяном электроде в общем выше, чем на висмутовом электроде. Было высказано предположение, что разница в адсорбционной активности одноатомных спиртов на двух электродах связана с различной гидрофильностью соответствующих металлов, а также с различиями во взаимодействии указанных металлов с ОН-группой в молекуле спирта.

С целью дальнейшего выяснения различий в адсорбционном поведении органических соединений на висмутовом и сурьмяном электродах представляет интерес сопоставить на этих электродах закономерности адсорбции алифатических спиртов с одинаковой длиной углеводородной цепи, но с возрастающим числом гидроксильных групп (н-пропиловый спирт, пропантриол) и с одинаковым числом функциональных групп, но с разной длиной цепи (этандиол, 1,3-бутандиол). Некоторые данные о влиянии числа ОН-групп в молекуле алифатических соединений на адсорбционное поведение их на висмуте приведены в /3/. Очистка реактивов и методика измерения в настоящей работе описаны ранее /1, 3/.

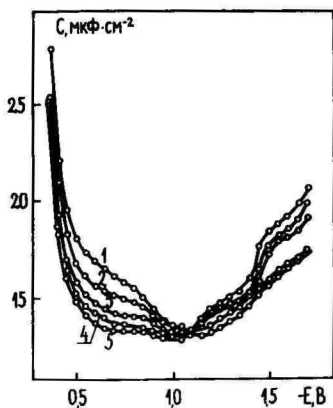


Рис. 1.

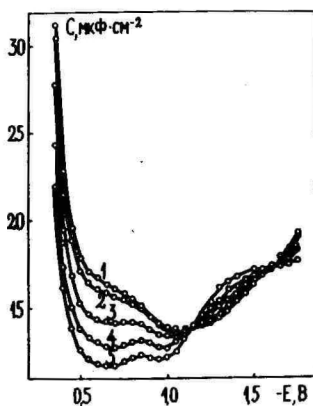


Рис. 2.

Р и с. 1. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$  с добавками этандиола: 1 - 0; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0 и 5 - 5,0 м.

Р и с. 2. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$  с добавками 1,3-бутандиола: 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1 и 5 - 0,2 м.

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости дифференциальной емкости (С) от потенциала (Е) сурьмяного электрода в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,00025 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии добавок этандиола и 1,3-бутандиола. Потенциалы на рисунках выражены по отношению к насыщенному каломельному электроду. На рис. 3 изображены С,Е-кривые, измеренные в присутствии пропантриола на висмутовом и сурьмяном электродах. Как видно из рис. 3, величины дифференциальной емкости в растворе фона на сурьмяном электроде значительно ниже, чем на висмуте. Добавление пропантриола к раствору фона вызывает в области адсорбции органического соединения понижение емкости, которое при данной концентрации добавки на сурьме меньше, чем на висмуте. Следует заметить, что минимальные значения емкости, достигаемые при введении в раствор достаточно большого количества пропантриола (а также других изученных спиртов), близки для обоих электродов.

В области максимальной адсорбции органического соединения на кривых дифференциальной емкости сурьмяного электрода наблюдается плато или небольшой горбик. Данное искажение С,Е-кривых, которое проявляется в области потенциалов, соответствующих началу возникновения заметного фарадеевского тока (Е ~ -0,85 В), обусловлено, по всей вероятности, обратимостью процесса разряда ионов водорода на сурьме с образованием стибина /4/.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на кривых дифференциальной емкости, измеренных в присутствии многоатомных спиртов как на сурьмяном, так и на висмутовом электродах, практически отсутствуют максимумы адсорбции-десорбции органического соединения. Это явление указывает на значительное ослабление аттракционного взаимодействия между молекулами спирта в адсорбционном слое.

Сравнительно небольшая депрессия емкости в области потенциалов максимальной адсорбции, а также отсутствие максимумов адсорбции-десорбции на емкостных кривых является следствием относительно более плоской ориен-

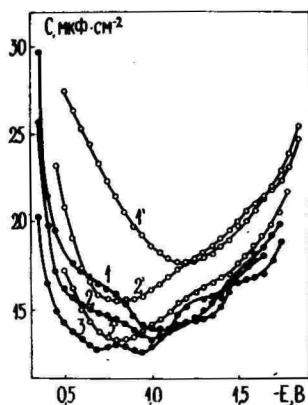


Рис. 3.

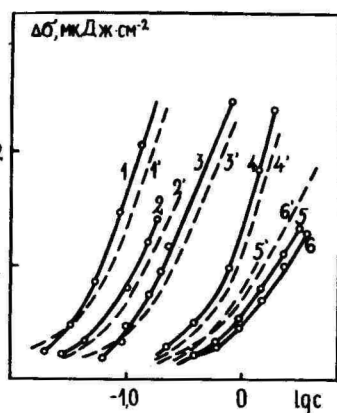


Рис. 4.

Р и с. 3. Кривые дифференциальной емкости висмутового (1'-3') и сурьмяного (1-3) электродов в растворах 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соответственно, с добавками пропантриола: 1, 1' - 0; 2 - 0,4; 2' - 1,5; 3 - 3,2; 3' - 7,6 М.

Р и с. 4. Изотермы двумерного давления на незаряженной поверхности сурьмяного (1-6) и висмутового (1'-6') электродов бутанола (1, 1'), 1,3-бутандиола (2, 2'), н-пропанола (3, 3'), этанола (4, 4'), пропантриола (5, 5') и этандиола (6, 6').

тации адсорбированных на изученных твердых электродах молекул многоатомных спиртов /3/. Такой же вывод был сделан раньше /5/ при изучении адсорбции этандиола, 1,2-пропандиола и пропантриола на ртутном электроде.

Полученные данные емкости были использованы для определения изотерм адсорбции многоатомных спиртов. При потенциалах максимальной адсорбции дополнительная емкость электрода, связанная с изменением степени заполнения поверхности адсорбированным веществом, равняется нулю и величина заполнения ( $\theta$ ) может быть рассчитана по соотношению  $C = C_0(1 - \theta) + C^1\theta$ , где  $C_0$  - емкость при  $\theta = 0$  и  $C^1$  - при  $\theta = 1$ . Значения  $C^1$  определились по зависимости обратного значения емкости при потенциалах

максимальной адсорбции от обратной концентрации  $1/c$ , при экстраполяции  $1/C, 1/c$ -прямой к  $1/c = 0$ . По наклону соответствующей опытной изотермы адсорбции для каждого изученного органического вещества графическим методом /6/ были определены аттракционные постоянные  $a_0$ . Были рассчитаны константы адсорбционного равновесия  $B_0$  по уравнению  $B_0 = \exp(-a_0)/c_{\theta=0,5}$ , и изменения гиббсовской энергии  $\Delta G_A^0$  при адсорбции по уравнению  $\Delta G_A^0 = -RT(55,5B_0)$ .

Полученные результаты расчета вместе с соответствующими данными для одноатомных спиртов представлены в таблице. В таблице приведены и величины концентрации ( $c_{\theta=0,5}$ ), которые при потенциале максимальной адсорбции соответствуют заполнению  $\theta=0,5$ .

Таблица

Поверхн.-активное вещество	$C^*$ , мкФ/см <sup>2</sup>		$a_0$		$c_{\theta=0,5}$ , моль/л	
	Висмут	Сурьма	Висмут	Сурьма	Висмут	Сурьма
Этанол	6,6	6,0	0,92	0,76	0,87	0,93
н-Пропанол	5,4	4,8	1,10	0,88	0,195	0,170
н-Бутанол	4,8	4,5	1,18	0,88	0,043	0,042
Этандиол	13,1	12,8	0,50	0,63	2,5	2,8
Пропантриол	13,0	12,3	0,52	0,60	0,60	0,76
1,3-Бутандиол	9,9	10,1	0,55	0,60	0,14	0,08
	$B_0$ , л/моль		$\Delta G_A^0$ , кДж/моль		$\Delta(\Delta G_A^0)_{Bi-Sb}$	
Этанол	0,42	0,50	7,78	8,08	-0,30	
н-Пропанол	1,61	2,42	11,09	11,80	-0,71	
н-Бутанол	6,9	9,87	14,69	15,31	-0,62	
Этандиол	0,24	0,19	6,31	5,74	+0,57	
Пропантриол	0,99	0,72	9,75	8,98	+0,77	
1,3-Бутандиол	4,12	6,86	13,23	14,47	-1,24	

Из данных таблицы следует, что одноатомные спирты и 1,3-бутандиол несколько активнее адсорбируются на поверхности сурьмы, чем на висмуте. В то же время адсорбционная активность этандиола и пропантриола на сурьяном электроде ниже, чем на висмутовом. На сурьме, как и на висмуте, поверхностная активность на границе раздела металл/раствор убывает при увеличении числа полярных групп и при уменьшении длины углеводородной цепи в молекуле спирта.

Сделанные выше выводы подтверждаются данными снижения поверхностной энергии, обусловленного адсорбцией органических молекул на границах висмут/раствор и сурьма/раствор. На рис. 4 представлены изотермы двухмерного давления  $\Delta\sigma$  на незаряженной поверхности сурьяного и висмутового электродов в растворах с добавками некоторых одноатомных и изученных нами многоатомных спиртов. Значения  $\Delta\sigma$  получены на основании данных снижения максимума электрокапиллярных кривых сурьяного или висмутового электрода, рассчитанных из кривых дифференциальной емкости двукратным интегрированием. Необходимо отметить, что при интегрировании была учтена поправка на неравновесность С,Е-кривых по методу, предложенному в работе /8/. Некоторые данные  $\Delta\sigma$  для границы висмут/раствор взяты из ранее опубликованных работ /3, 7/.

При объяснении полученных результатов следует учитывать, что адсорбция органических соединений из водных растворов на таких металлах, как висмут и сурьма, происходит в результате выжимания молекулы органического соединения из раствора на границу раздела металл/раствор и вытеснения необходимого количества молекул воды с поверхности металла в раствор. Стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G_A^0$  при адсорбции органических соединений на электродах является, по существу, разностью стандартных энергий Гиббса при адсорбции органического соединения на свободной поверхности электрода  $\Delta G_{орг}^0$  и адсорбции молекул воды на электроде  $\Delta G_{H_2O}^0$ . Следовательно,

$$\Delta G_A^O = \Delta G_{\text{орг}}^O \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^O \quad (1)$$

Величина  $\Delta G_{\text{орг}}^O$  учитывает как энергию выжимания молекул органического соединения на поверхность раздела фаз, так и энергию взаимодействия металла с органическим веществом.

Одноатомные спирты адсорбируются несколько активнее на сурьме, чем на висмуте, но поверхностная активность спиртов растет при увеличении числа углеводородных атомов  $n$  в молекуле спирта с одинаковой скоростью в случае висмута и сурьмы. Для высших спиртов ( $n = 3-7$ ) разница в величинах  $\Delta G_A^O$  на висмуте и сурьме постоянна и составляет в среднем 0,7 кДж/моль. Это явление было объяснено /1/ большой гидрофильностью поверхности висмута и, следовательно, большим значением  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^O$  для висмута по сравнению с сурьмой. Для низших спиртов ( $n = 1$  и  $2$ ) разница в величинах  $\Delta G_A^O$  на висмуте и сурьме меньше, что является, по-видимому, результатом взаимодействия металла с OH-группой в молекуле спирта, которое на висмуте сильнее, чем на сурьме.

Сделанный выше вывод о более плоской ориентации адсорбированных на электродах молекул многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными спиртами подтверждается приведенными в таблице относительно высокими значениями минимальной емкости  $C'$ , а также малыми величинами постоянной аттракционного взаимодействия  $a_0$  в случае многоатомных спиртов. В результате более плоской ориентации увеличивается площадь, занимаемая молекулами многоатомных спиртов в адсорбционном слое, и, следовательно, растет величина  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^O$  в уравнении (1). С другой стороны, энергия взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью электрода также увеличивается при увеличении числа OH-групп в молекуле спирта. Оба эффекта сильнее выражены в случае висмутового электрода.

При переходе от *n*-бутанола к 1,3-бутандиолу величина  $-\Delta G_A^O$  уменьшается в случае висмута на 1,46 и в случае сурьмы на 0,84 кДж/моль. Уменьшение поверхност-

ной активности 1,3-бутандиола по сравнению с н-бутанолом связано, главным образом, с ростом затраты энергии на десорбцию воды с поверхности электрода. В отличие от бутандиола пропантриол и этандиол адсорбируются на поверхности сурьмы слабее, чем на висмуте. Это является результатом более сильного уменьшения  $-\Delta G_A^0$  на сурьмяном электроде при переходе от этанола к этандиолу или от пропанола к пропантриолу. Адсорбции названных многоатомных спиртов способствует значительное взаимодействие OH-групп в молекуле спирта с поверхностью висмута. В случае сурьмы такое взаимодействие выражено слабо.

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что адсорбционное поведение одно- и многоатомных спиртов на висмутовом и сурьмяном электродах качественно не отличается. Количественные различия сводятся к тому, что по гидрофильности и по интенсивности взаимодействия металла с OH-группами в молекуле спирта сурьма ближе к ртути, чем висмут.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пуллеритс Р., Молдау М., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 30.
2. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 728; 1969, т. 5, с. 886, с. 1009.
3. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, с. 211.
4. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 257.
5. Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б., Ганжина И.М. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 867.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с. 117.

7. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 487.
8. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 260.

Поступила 11/II 1980 г.

## THE COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION OF POLYALCOHOLS ON BISMUTH AND ANTIMONY ELECTRODES

M. Moldau, V. Past, R. Pullerits

### S u m m a r y

The adsorption of ethylene glycol, glycerin and 1.3-buthylene glycol on melted antimony and bismuth electrodes has been studied by the differential capacitance measurement method. The evidence was obtained about more flat orientation of the polyalcohol adsorbed molecules on electrodes in comparison with the molecules of monohydric alcohols. On the basis of the adsorption theory by Frumkin-Damaskin the main parametres characterising the behaviour of the investigated alcohols in the region of maximal adsorption potential were calculated.

The differences in adsorption activity of polyalcohols on antimony and bismuth electrodes are shown to be connected with more intensive interaction between the surface of bismuth and adsorbed water molecules or polar groups of alcohol molecules than with antimony.

## АДСОРБЦИЯ *n*-ГЕКСАНОЛА НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА

М. Тийдеберг, Н. Палтусова

Лаборатория электрохимии

Методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода на гранях (111), (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) и (01 $\bar{1}$ ) монокристалла висмута исследована адсорбция *n*-гексанола. На основе параметров адсорбции, рассчитанных по методике Фрумкина-Дамаскина, установлен ряд адсорбционной активности граней монокристалла в присутствии *n*-гексанола. Сделан вывод, что для *n*-гексанола выполняются условия определения ряда гидрофильности граней по потенциалу максимумов адсорбции-десорбции. Сделано предположение, что невысокая анизотропия энергии адсорбции на отдельных гранях связана с относительно слабым взаимодействием адсорбата с поверхностью электрода.

Высшие алифатические спирты являются типичными представителями соединений, молекулы которых в адсорбционном слое относительно слабо взаимодействуют с электродным материалом. В связи с этим они более поверхностно-активны на границе раздела воздух/раствор, чем электрод/раствор /1/. На гранях монокристалла висмута ранее была изучена адсорбция *n*-бутанола /2/. С ростом длины углеводородной цепи спирта наблюдается усиление аттракционного взаимодействия в адсорбционном слое, что способствует более четкому выявлению особенностей адсорбционных свойств отдельных граней. Поэтому представляет интерес изучение закономерностей адсорбции более высокого спирта - *n*-гексанола, для которого аттракционная постоянная на ртути достигает 1,68 /3/.

Адсорбция *n*-гексанола изучалась на гранях (111), (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) и (01 $\bar{1}$ ) монокристалла висмута методом измерения зависимости дифференциальной емкости *C* от потенциала электрода *E* с помощью моста переменного тока Р-5021 при частоте 210 Гц. Измерения проводились при температуре 25°C на фоне 0,05 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (катодная ветвь) и 0,045 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (анодная ветвь). Концентрация адсорбата с варьировалась в пределах 5·10<sup>-4</sup> ± 5·10<sup>-2</sup> М. Сдвиг потенциала нулевого заряда в присутствии добавок *n*-гексанола ΔE<sub>q=0</sub> определялся по минимуму *C*,*E*-кривой в 0,005 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 1 приведены *C*,*E*-кривые на грани (111). Следует отметить, что на гранях (111) и (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) как катодные, так и анодные максимумы адсорбции-десорбции находятся в области идеальной поляризуемости электродов для всех концентраций адсорбата, в то время как на грани (01 $\bar{1}$ ) при *c* > 3·10<sup>-2</sup> М анодные максимумы выходят за пределы области идеальной поляризуемости. Как следует из рис. 1, *C*,*E*-кривые в присутствии *n*-гексанола имеют обычную для адсорбции органических соединений форму с высокими и узкими максимумами адсорбции-десорбции.

Потенциал максимальной адсорбции E<sub>М</sub> на изученных гранях практически не зависит от концентрации *n*-гексанола, что указывает при устойчивой ориентации адсорбированных молекул на энергетическую однородность поверхности монокристаллических электродов /4/.

На всех трех гранях высота катодных максимумов адсорбции-десорбции заметно увеличивается с ростом концентрации *n*-гексанола и при достаточно высоких концентрациях адсорбата линейно зависит от lgc. Высота катодных максимумов возрастает в ряду граней (01 $\bar{1}$ ) < (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) < (111). Аналогичная закономерность наблюдается при адсорбции анилина на гранях монокристалла висмута /5/.

На положительно заряженной поверхности грани (111) при относительно низких концентрациях адсорбата высота максимумов адсорбции-десорбции закономерно возрастает.

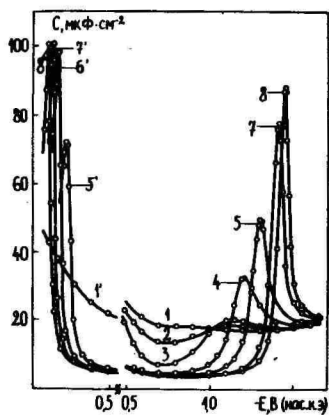


Рис. 1.

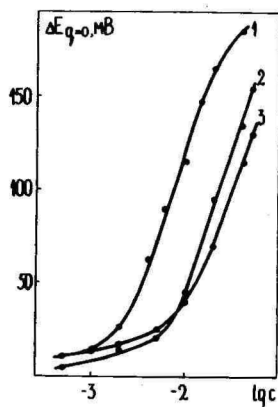


Рис. 2.

Р и с. 1. С,Е-кривые грани (111) монокристалла висмута в растворах 0,05 М  $K_2SO_4$  (катодная ветвь) и 0,045 М  $K_2SO_4$  + 0,005 М  $H_2SO_4$  (анодная ветвь) с добавками н-гексанола: 1, 1' - 0; 2 -  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 4 -  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5, 5' -  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 6' -  $3 \cdot 10^{-2}$ ; 7, 7' -  $4 \cdot 10^{-2}$ ; 8, 8' -  $5 \cdot 10^{-2}$  М.

Р и с. 2. Зависимость сдвига потенциала нулевого заряда граней монокристалла висмута от логарифма концентрации н-гексанола: 1 - (111); 2 - (01 $\bar{1}$ ); 3 - (2 $\bar{1}\bar{1}$ ).

тает с ростом с н-гексанола, а при  $c > 3 \cdot 10^{-2}$  М она остается практически постоянной (рис. 1). На грани (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) высота максимумов мало зависит от концентрации адсорбата. Незакономерную зависимость высоты положительных максимумов от с можно объяснить специфической адсорбцией анионов  $SO_4^{2-}$  при высоких положительных зарядах поверхности, которая понижает аттракционное взаимодействие между молекулами н-гексанола. Аналогичный эффект наблюдался при адсорбции н-бутанола на ртути /6/ и н-амилового спирта на поликристаллическом висмутовом электроде /7/.

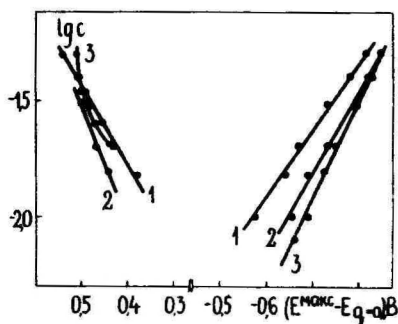
Зависимость адсорбционного скачка потенциала от  $lg c$  для трех граней монокристалла висмута приведена

на рис. 2. Как следует из рисунка, наиболее высокое положительное значение  $\Delta E_{q=0}$  наблюдается на грани (111) как на наиболее гидрофильной из изученных граней.

При достаточно высоких отрицательных потенциалах, при которых наблюдаются максимумы адсорбции-десорбции органических соединений, адсорбция молекул воды в первом приближении не зависит от природы металла. В случае адсорбции высших алифатических спиртов в этой области потенциалов, при которых адсорбционная связь носит физический характер, потенциал десорбции спирта с отрицательно заряженной поверхности определен в первую очередь зарядом электрода /8/. Эта закономерность выполняется также при адсорбции н-гексанола на висмутовых монокристаллических электродах. В случае 0,05 М н-гексанола заряд отрицательного максимума адсорбции-десорбции  $q_o^{\text{макс}}$  грани (111) составляет -13,8, а для грани (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) и химически активной грани (01 $\bar{1}$ ) -14,2 мкКл/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что в случае адсорбции циклогексанола на этих электродах совпадение  $q_o^{\text{макс}}$  наблюдалось лишь у граней (111) и (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) /9/. Таким образом, в случае н-гексанола благодаря большей удаленности ОН-группы от поверхности электрода в первом приближении выполняются условия определения ряда гидрофильности граней при  $q \sim 0$  по потенциалу максимумов адсорбции-десорбции  $E^{\text{макс}}$ . В случае физической адсорбции органических соединений по мере уменьшения гидрофильности поверхности величина  $|E^{\text{макс}} - E_{q=0}|$  увеличивается. На рис. 3 приведены зависимости  $E^{\text{макс}}$  от  $\lg c$  н-гексанола на отрицательно и положительно заряженной поверхности отдельных граней монокристалла висмута. Как следует из рисунка, при  $q < 0$  область адсорбции н-гексанола, а также величина  $|E^{\text{макс}} - E_{q=0}|$  увеличивается в ряду граней (111) < (01 $\bar{1}$ ) < (2 $\bar{1}\bar{1}$ ). Приведенному ряду граней монокристалла висмута характерно ослабление гидрофильных свойств, определенное по емкости плотного слоя и по сдвигу  $E_{q=0}$  в растворах галогенидов и неполярного органического соединения /10, 11/. Следует отметить,

что интервал расхождения  $\lg c$ ,  $E^{\text{макс}}$ -кривых при  $q < 0$  на разных гранях монокристалла в случае  $n$ -гексанола значительно уже (рис. 3), чем при адсорбции циклогексанола /9/, причем  $\lg c$ ,  $E^{\text{макс}}$ -зависимости для граней  $(01\bar{1})$  и  $(2\bar{1}\bar{1})$  расположены довольно близко друг от друга.

Р и с. 3. Зависимость потенциала максимумов адсорбции-десорбции от логарифма концентрации  $n$ -гексанола на гранях монокристалла висмута: 1 -  $(111)$ , 2 -  $(01\bar{1})$ , 3 -  $(2\bar{1}\bar{1})$ .



На положительно заряженной поверхности максимумы адсорбции-десорбции при относительно низких концентрациях  $n$ -гексанола  $c = \text{const}$  сдвигаются в сторону положительных потенциалов в ряду граней  $(111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$ . Этот ряд отличается от ряда гидрофильности по расположению химически активной грани  $(01\bar{1})$ . Аналогичный ряд адсорбционной активности при  $q > 0$  наблюдается также в случае циклогексанола /9/. Как следует из рис. 3, форма зависимости  $E^{\text{макс}}$  от  $\lg c$  на грани  $(2\bar{1}\bar{1})$  при  $q > 0$  отличается от кривых на гранях  $(111)$  и  $(01\bar{1})$ , что выражается в искривлении зависимости  $\lg c$  от  $E^{\text{макс}}$  при высоких  $c$  адсорбата и пересечении ее с соответствующей кривой грани  $(111)$ . Это объясняется, по-видимому, более сильной специфической адсорбцией анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  при  $q > 0$  на грани  $(2\bar{1}\bar{1})$  по сравнению с другими гранями.

Основные параметры адсорбции  $n$ -гексанола на изученных гранях монокристалла висмута, рассчитанные по методике Фрумкина-Дамаскина, приведены в таблице. В

таблице  $C^1$ -емкость двойного слоя при предельном заполнении поверхности органическим веществом ( $\theta = 1$ );  $a_0$  и  $V_0$  - аттракционная постоянная и константа адсорбционного равновесия при  $E_{q=0}$  соответственно;  $c_{\theta=0,5}$  - концентрация адсорбата в растворе, при которой  $\theta = 0,5$ ;  $E_N$  - адсорбционный скачок потенциала при  $\theta = 1$ ;  $\Gamma_M$  - максимальный избыток адсорбированного вещества ( $\theta = 1$ );  $-\Delta G_A^0$  - свободная энергия адсорбции при  $E_{q=0}$  и  $\theta = 0$ ;  $\Delta(-\Delta G_A)$  - выигрыш свободной энергии адсорбции при переходе от границы раздела воздух/раствор к разделу висмут/раствор.

Таблица

Электрод	$C; \frac{\text{МКФ}}{\text{см}^2}$	$a_0$	$c_{\theta=0,5}$ моль л	$E_N, \text{В}$	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$ моль $\frac{\text{см}^2}{\text{см}^2}$	$V_0,$ л моль	$-\Delta G_A^0,$ кДж моль	$\Delta(-\Delta G_A),$ кДж моль
(111)	3,5	1,5	0,0034	0,21	4,9	96	21,2	-1,2
(2 $\bar{1}\bar{1}$ )	3,6	1,3	0,0024	0,18	4,1	113	21,7	-0,4
(01 $\bar{1}$ )	3,3	1,3	0,0023	0,19	4,4	132	22,0	-0,3

Приведенные адсорбционные параметры н-гексанола рассчитывались следующим образом: величины  $a_0$ ,  $V_0$  и  $-\Delta G_A^0$  - из изотермы адсорбции в координатах зависимости  $\ln[\theta/(1-\theta)c]$  от  $\theta$ ;  $c_{\theta=0,5}$  - из изотермы в координатах зависимости  $\theta$  от  $c$ ;  $E_N$  - экстраполяцией зависимости  $E_{q=0}$  от  $1/c$  на  $1/c = 0$ ;  $\Gamma_M$  - из максимумов адсорбции-десорбции; параметр  $\Delta(-\Delta G_A)$  - рассчитан на основе данных по снижению поверхностного натяжения раствора /12/ и пограничного натяжения границы раздела висмут/раствор при  $\Delta\sigma = 0,5$  мкДж/см<sup>2</sup> по уравнению /13/

$$\Delta(-\Delta G_A) = RT \ln(c_2/c_1), \quad (1)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  - концентрации адсорбата, вызывающие равное понижение  $\Delta\sigma$  на границах раствор/висмут ( $c_1$ ) и раствор/воздух ( $c_2$ ). Снижение пограничного натяжения

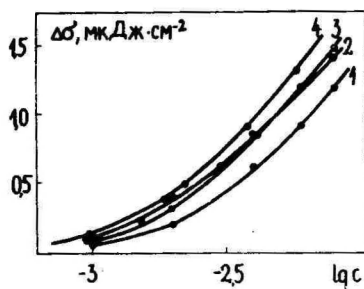
границы раздела электрод/раствор находилось двукратным интегрированием С,Е-кривых с учетом поправки на неравновесность /14/.

Значения параметров в таблице свидетельствуют о существенной разнице адсорбционного поведения н-гексанола на разных гранях монокристалла висмута. Возрастание значений  $V_0$  и  $-\Delta G_A^0$  в ряду граней  $(111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$  указывает на возрастание адсорбционной активности н-гексанола при  $q \sim 0$  в этом ряду граней. Этот вывод подтверждает также уменьшение значений параметра  $c_{\theta=0,5}$  в данном ряду. Аналогичный ряд активности граней при  $q \sim 0$  наблюдается также в случае адсорбции циклогексанола /9/ и н-бутанола /2/. Наименьшую адсорбционную активность проявляет наиболее гидрофильная грань (111), поверхностные атомы которой являются все химически насыщенными. В случае граней  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  существенное влияние на адсорбционную активность, кроме гидрофильных свойств, оказывает наличие ненасыщенных связей у поверхностных атомов этих граней. При этом наиболее активной оказывается сингулярная грань  $(01\bar{1})$ , у которой ненасыщенные ковалентные связи распределены равномерно по поверхности (по одной на один поверхностный атом).

В дополнение к значениям аттракционной постоянной при  $q \sim 0$  были рассчитаны значения  $a$  также из катодных и анодных максимумов адсорбции-десорбции. Расчет проводился из ширины максимумов с учетом неравновесности С,Е-кривой /15/. На грани (111), а также на грани  $(01\bar{1})$   $a$  в пределах точности определения практически не зависит от потенциала. Лишь на грани  $(2\bar{1}\bar{1})$   $a$  уменьшается при переходе к более положительным потенциалам (наклон зависимости  $a$  от  $E$   $\beta = -0,1 \text{ В}^{-1}$ ), что, видимо, является результатом специфической адсорбции анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  на положительно заряженной поверхности данной грани.

Высокие значения  $\Gamma_M$  на наиболее гидрофильной грани (111) указывают на несколько более вертикаль-

ную ориентацию адсорбированных молекул на базисной грани, причем эта ориентация, видимо, не изменяется при переходе от  $q < 0$  к  $q > 0$ . Это подтверждается также самым высоким значением аттракционной постоянной на данной грани, не зависящим от  $E$  электрода. На грани  $(2\bar{1}\bar{1})$  наблюдается наименьшее значение  $\Gamma_M$ , что указывает на наименее вертикальное расположение *n*-гексанола на данной грани, причем роль горизонтального компонента в ориентации адсорбированных молекул возрастает при переходе от  $q < 0$  к  $q > 0$ .



Р и с. 4. Изотермы двумерного давления *n*-гексанола на незаряженной поверхности граней монокристалла висмута: 1 -  $(111)$ ; 2 -  $(2\bar{1}\bar{1})$ ; 3 -  $(01\bar{1})$  и свободной поверхности раствора (4).

На рис. 4 сопоставлены изотермы двумерного давления на незаряженной поверхности монокристалла висмута и свободной поверхности раствора *n*-гексанола. Как следует из рисунка, адсорбционная активность *n*-гексанола на границе раствора со всеми тремя гранями монокристалла висмута оказывается более низкой, чем на свободной поверхности раствора. Это указывает на то, что взаимодействие адсорбата с поверхностью висмута не компенсирует затрату энергии на вытеснение молекул воды с поверхности даже на наиболее активной грани  $(01\bar{1})$  монокристалла висмута. Однако адсорбционная активность граней  $(01\bar{1})$  и  $(2\bar{1}\bar{1})$ , ввиду их химической активности и менее сильной адсорбции молекул воды, приближается к адсорбционной активности на свободной поверхности раствора. Значения  $\Delta(-\Delta G_A)$  в таблице подтверждают определенный по параметрам  $V_O$ ,

$-\Delta G_A^0$  и  $c_{\theta}=0,5$  ряд адсорбционной активности граней монокристалла висмута:  $(111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$ .

Для оценки роли ОН-группы в адсорбционной связи между молекулой н-гексанола и гранями монокристалла висмута представляет интерес сравнить величину  $-\Delta G_A^0$  н-гексанола и циклогексанола, имеющих одинаковое число углеродных атомов, но различную длину углеводородной цепи (по Пейну /16/ длина молекулы н-гексанола составляет  $10,8 \text{ \AA}$ , для циклогексанола эта величина примерно на 20 % меньше). Адсорбированные молекулы спиртов ориентированы полярной группой в сторону раствора. Поэтому увеличение длины молекулы должно приводить к ослаблению специфического взаимодействия ОН-группы с поверхностью электрода и к уменьшению его вклада в суммарную энергию адсорбции. Это предположение подтверждается значениями разности энергии  $(-\Delta G_A^0)_{\text{гекс}} - (-\Delta G_A^0)_{\text{цг}}$ , равными для грани  $(111)$  4,2, для грани  $(2\bar{1}\bar{1})$  - 3,1 и для грани  $(01\bar{1})$  - 2,2 кДж/моль. При переходе от циклогексанола к н-гексанолу наблюдается два эффекта, противоположно влияющих на энергию адсорбции: увеличение энергии выжимания из объема раствора и уменьшение вклада специфического взаимодействия ОН-группы с поверхностью электрода. Если первый эффект одинаков на всех электродах, то величина второго зависит от индекса грани: с увеличением длины молекулы специфическое взаимодействие ОН-группы с поверхностью электрода наиболее заметно ослабевает на химически активных гранях. В результате этого на наиболее активной грани  $(01\bar{1})$  наблюдается наименьший прирост энергии адсорбции. Ослабление специфического взаимодействия ОН-группы, особенно заметное на гранях с ненасыщенными поверхностными атомами, приводит к выравниванию различий в энергии адсорбции отдельных граней. Так, если для циклогексанола величина  $(-\Delta G_A^0)_{(01\bar{1})} - (-\Delta G_A^0)_{(111)}$  достигает 2,8 кДж/моль, то для н-гексанола соответствующая разность составляет всего 0,8 кДж/моль. Таким образом можно сделать вывод, что из-за

слабого взаимодействия между поверхностью электрода и молекулой адсорбата анизотропия энергии адсорбции н-гексанола, а также, вероятно, и остальных высших алифатических спиртов на отдельных гранях монокристалла висмута в большей степени, чем в случае других соединений, обусловлена гидрофильностью граней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каганович Р.И., Герович В.М. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 977.
2. Пальм У.В., Пярноя М.П., Ланг М.М. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. У, Материалы Всесоюзного симпозиума, 1978, Тарту, с. 185.
3. Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Рыбалка Л.Е. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 146.
4. Ипатов Ю.П., Батраков В.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1717.
5. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 475.
6. Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Рыбалка Л.Е. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 927.
7. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 728.
8. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. Electrochim. Acta, 1974, v. 19, p. 69.
9. Пальм У.В., Пярноя М.П. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1070.
10. Пальм У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 873.
11. Пярноя М.П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хм. наук. Московский гос. ун-т, 1981, 22 с.
12. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 487.
13. Фрумкин А.Н., Каганович Р.Н., Бит-Попова Э.С. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 670.

14. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 260.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, 333 с.
16. Payne R. In "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", v. 7, New York, Intersc., 1970, p. 1.

Поступила 21/IV 1983 г.

## ADSORPTION OF n-HEXYL ALCOHOL ON BISMUTH SINGLE CRYSTAL FACES

M. Tiideberg, N. Paltusova

### S u m m a r y

The adsorption of n-hexyl alcohol has been studied on bismuth single crystal faces (111),  $(2\bar{1}\bar{1})$  and  $(01\bar{1})$  by the differential capacitance measurement method. The adsorption parameters of n-hexyl alcohol have been calculated by means of Frumkin-Damaskin adsorption theory. It was established that the adsorption activity of single crystal faces increases in the sequence  $(111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$ . It was found that the low anisotropy of the adsorption energy of n-hexyl alcohol on individual single crystal faces is due to the weak interaction of adsorbed molecules with the bismuth electrode.

## ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОДИФЕНИЛАМИНА НА ВИСМУТЕ

У. Паст, А. Алумаа

Лаборатория электрохимии

В настоящей работе изучена адсорбция тиодифениламина из водных растворов методом измерения зависимости дифференциальной емкости от времени и потенциала висмутового электрода. По изменению емкости электрода во времени и из равновесной изотермы адсорбции рассчитаны адсорбционные параметры. Выяснены причины адсорбируемости тиодифениламина на электродах.

Из серосодержащих органических соединений на электродах с высоким перенапряжением водорода подробно изучена адсорбция тиомочевины (ТМ) /1/, для которой характерно сильное химическое взаимодействие с поверхностью электрода. Представляет значительный интерес расширить изучение адсорбции также на другие серосодержащие органические соединения, в частности, на гетероциклические.

В настоящей работе изучена адсорбция тиодифениламина (ТДФА) из 0,1 М водных растворов NaF методом измерения зависимости дифференциальной емкости  $C$  от времени  $t$  и потенциала  $E$  висмутового электрода при частоте 210 Гц с помощью импедансного моста Р-568. Методика изготовления оплавленного висмутового электрода и проведения опыта описаны ранее /2/. Примененный в измерениях ТДФА был дважды сублимирован.

Для полученных в растворах ТДФА  $C, E$ -кривых (рис 1) характерны полное отсутствие максимумов в области адсорбции-десорбции и заметная временная зависимость

емкости. Обе особенности указывают на крайнюю неравно-  
весность адсорбции ТДФА из водных растворов. Причиной  
неравновесности адсорбционного процесса ТДФА является  
медленность диффузии молекул адсорбата из сильно раз-  
бавленных растворов к поверхности электрода. Раствори-  
мость ТДФА в воде составляет лишь  $2,5 \cdot 10^{-6}$  М. Следует  
отметить, что обнаруживаемая дополнительная емкость в  
области адсорбции-десорбции должна наблюдаться в 4 ра-  
за более концентрированном растворе адсорбата. Напри-  
мер, при адсорбции нафталина из  $1 \cdot 10^{-5}$  М раствора до-  
полнительная емкость на отрицательно заряженной поверх-  
ности висмута составляет  $0,2$  мкФ/см<sup>2</sup>, причем депрессия  
емкости при этой концентрации в области адсорбции рав-  
на  $0,8$  мкФ/см<sup>2</sup> (заполнение поверхности  $\theta = 0,11$ ) /3/.  
Ввиду того, что на С,Е-кривых в растворах с добавками  
ТДФА адсорбционно-десорбционные максимумы отсутствуют,  
невозможно изучение кинетики адсорбции измерением час-  
тотной зависимости емкости.

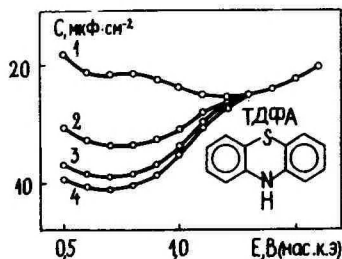


Рис. 1.

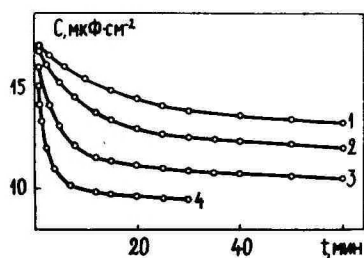


Рис. 2.

Р и с. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в  $0,1$  М NaF с добавками ТДФА: 1 - 0; 2 -  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 -  $1,25 \cdot 10^{-6}$ ; 4 -  $2,5 \cdot 10^{-6}$  М.

Р и с. 2. Временная зависимость дифференциальной емкости висмутового электрода в  $0,1$  М NaF с добавками ТДФА: 1 -  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; 2 -  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 -  $1,25 \cdot 10^{-6}$ ; 4 -  $2,5 \cdot 10^{-6}$  М.

Для нахождения равновесных значений емкости  $C_p$  измерялось изменение емкости во времени при потенциале максимальной адсорбции ( $-0,7$  В) после быстрого измене-

ния потенциала с области полной десорбции (-1,4 В) до -0,7 В. Как следует из рис. 2, согласно закономерностям диффузионной кинетики, установление адсорбционного равновесия закономерно ускоряется с повышением концентрации адсорбата в растворе.

Лимитированная диффузией адсорбция органических молекул на ртутном электроде исследовалась в ряде работ. Теоретически выведены уравнения зависимости заполнения поверхности ртути от времени для линейной изотермы /4/, изотермы Лэнгмюра /5/ и произвольной изотермы /6/. Выведено уравнение, которое описывает изменение емкости  $C_t$  электрода во времени в случае изотермы Фрумкина /7/

$$C_t = C_p + \frac{(C_o - C_1) \Gamma_M}{2c} \cdot \frac{\theta_p^2 (1 - \theta_p)}{1 - 2a\theta_p (1 - \theta_p)} \left[ 1 + \frac{(C_o - C_1) (E - E_M)^2 (2\theta_p - 1)}{2RT \Gamma_M \{1 - 2a\theta_p (1 - \theta_p)\}^2} \right] \cdot (\pi/Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $C_o$  и  $C_1$  - равновесные значения емкости при заполнениях поверхности  $\theta=0$  и  $\theta=1$ , соответственно;  $C_p$  - равновесное значение емкости при  $\theta_p$ . Следует отметить, что уравнение (1) применимо лишь при выполнении условия  $t \gg 0$ , т.е. при  $\theta_t \approx \theta_p$  или  $C_t \approx C_p$ . Из уравнения (1) следует, что в этих условиях емкость  $C_t$  линейно зависит от  $t^{-1/2}$ . Действительно, дифференцирование уравнения (1) по  $t^{-1/2}$  при потенциале максимальной адсорбции  $E = E_M$  дает соотношение

$$\left[ \frac{dC_t}{d(t^{-1/2})} \right]_{E=E_M} = \frac{(C_o - C_1) \cdot \Gamma_M \cdot \theta_p^2 \cdot (1 - \theta_p)}{2c - 4ac\theta_p (1 - \theta_p)} \cdot (\frac{\pi}{D})^{1/2}, \quad (2)$$

которое для данной концентрации при  $\theta_t \approx \theta_p$  является величиной постоянной. Как видно из рис. 3, для ТДФА при больших значениях  $t$  действительно соблюдается линейность между  $C_t$  и  $t^{-1/2}$ . Таким образом, при адсорбции ТДФА на висмуте в зависимости от концентрации

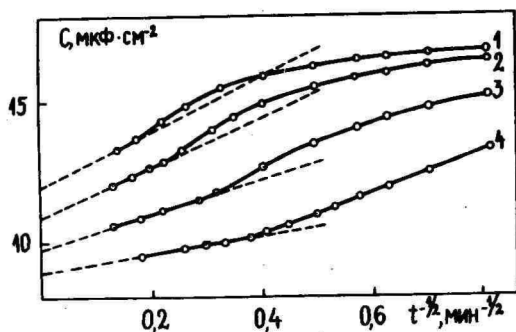


Рис. 3.

Р и с. 3. Зависимость дифференциальной емкости висмутового электрода от  $t^{-1/2}$  в 0,1 М NaF с добавками ТДФА: 1 -  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; 2 -  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 -  $1,25 \cdot 10^{-6}$ ; 4 -  $2,5 \cdot 10^{-6}$  М.

адсорбата в растворе емкость достигает значений, близких к равновесным, в течение 15-60 мин. В связи с этим по зависимостям на рис. 3 были найдены равновесные значения емкости путем экстраполяции значений  $C$  на  $t^{-1/2} = 0$ . Приведенные в таблице значения адсорбционных параметров ТДФА были рассчитаны следующим образом: максимальная депрессия емкости висмута  $\Delta C_M = C_0 - C_p$ , поверхностный избыток  $\Gamma_M$  из уравнения (2) с использованием величины наклона  $C, t^{-1/2}$ -кривых при  $t \gg 0$ , константа адсорбционного равновесия  $B$  и аттракционная постоянная  $a$  из уравнения изотермы Фрумкина. Для оценки ориентации молекул ТДФА на поверхности электрода в таблицу введены также теоретические значения  $\Gamma_M^{\text{теор}}$ , рассчитанные по занимаемым молекулами в вертикальном и плоском положениях площадями. С целью сравнения адсорбционной активности ТДФА в таблицу включены соответствующие адсорбционные характеристики для нафталина, *n*-гексана и ТМ при адсорбции на висмуте из водных растворов.

Характерным для адсорбции ТДФА является его исключительно высокая адсорбируемость, несмотря на крайне низкую растворимость в воде ( $c_{\text{нас.}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М).

Таблица

Адсорбат	$c_{\text{нас}}$ , МОЛЬ Л	$\Delta C_M$ , МКФ СМ <sup>2</sup>	а	В, Л МОЛЬ	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$ , МОЛЬ СМ <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{теор}} \cdot 10^{10}$ , МОЛЬ/СМ <sup>2</sup>	
						плос- ко	верти- кально
н-гексан	$4 \cdot 10^{-4}$	0,4	-	-	-	-	-
нафта- лин /3/	$2,5 \cdot 10^{-4}$	13,0	0,8	$4,7 \cdot 10^3$	6,1	3,4	7,6
ТМ /1/	1,2	-6,0 <sup>х</sup>	-4,0 <sup>хх</sup>	-	5,7	-	-
ТДФА	$2,5 \cdot 10^{-6}$	10,2	-0,5	$1,3 \cdot 10^7$	3,5	2,6	6,4

При такой концентрации не наблюдается никакого адсорбционного эффекта в случае н-гексана, а также нафталина на висмуте. Это свидетельствует о сильном взаимодействии молекул ТДФА с поверхностью электрода, превышающем относительно сильное  $\pi$ -электронное взаимодействие молекул нафталина с поверхностью электрода.

С другой стороны, сопоставление адсорбционных параметров ТДФА и ТМ приводит к заключению, что взаимодействие ТДФА с поверхностью электрода все же значительно уступает взаимодействию ТМ с электродом, обуславливающему возрастание эффективного дипольного момента молекул ТМ в адсорбционном слое и усиление отталкивания между ними. Поэтому отталкивание между молекулами ТДФА в адсорбционном слое существенно слабее, чем между молекулами ТМ. Судя по значениям  $\Delta C_M$  и  $\Gamma_M$ , ориентация молекул ТДФА при нулевом заряде наклонная, также как и молекул нафталина. Сильное взаимодействие молекул ТДФА с поверхностью электрода при такой ориентации реализуется как в виде взаимодействия атома серы, так и  $\pi$ -электронных орбиталей молекулы ТДФА с поверхностью электрода. Ослабление взаимодействия атома серы с ме-

<sup>х</sup> Измерено в 0,1 М растворе ТМ.

<sup>хх</sup> Рассчитана из значения аттракционной постоянной вириальной изотермы.

таллом при переходе от ТМ к ТДФА связано с участием свободной электронной пары атома серы ТДФА в образовании общей молекулярной  $\pi$ -электронной орбитали. Таким образом, адсорбционное взаимодействие молекул ТДФА в значительно большей степени ближе к адсорбционному поведению многоядерных конденсированных ароматических соединений, чем к адсорбционному поведению ТМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У.В., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1180.
2. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 728.
3. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1871.
4. Delahay P., Trachtenberg I. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2355.
5. Delahay P., Fike C.T. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2628.
6. Левич В.Г., Хайкин Б.И., Белокоп Е.Д. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 1273.
7. Sathyanarayana S., Baikerikar K.G. J. Electroanalyt. Chem., 1970, v. 25, p. 209.

Поступила 7/IX 1983 г.

## ADSORPTION OF PHENOTHIAZINE ON BISMUTH

U. Past, A. Alumaa

### S u m m a r y

Adsorption of phenothiazine on the polycrystalline bismuth drop-type electrode was studied by measuring the differential capacitance as a function of time and of potential  $E$  of the electrode. From the capacitance potential curves and by means of equilibrium adsorption isotherm calculation the adsorption parameters were obtained. The reasons of the exceptionally high adsorption-ability of phenothiazine were elucidated.

**ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА  
МОНОКРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Э. Луст, М. Пяроя, У. Пальм

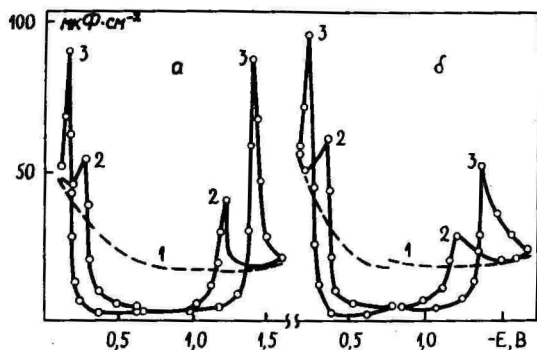
Лаборатория электрохимии  
Кафедра неорганической химии

Методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода на отдельных гранях монокристалла висмута изучено влияние температуры на адсорбцию циклогексанола в интервале от 281 до 321 К. Найдена температурная зависимость основных адсорбционных параметров, рассчитанных по обобщенной модели поверхностного слоя Дамаскина. Установлены закономерности влияния кристаллографических характеристик изученных граней монокристалла на температурные эффекты адсорбции циклогексанола.

Результаты исследования адсорбции органических молекул на гранях монокристалла висмута /1-3/ и цинка /4-5/ свидетельствовали о значительной зависимости электрохимических свойств электродов от кристаллографической структуры поверхности. Настоящая работа посвящена изучению зависимости адсорбции циклогексанола (ЦГ) от температуры на различных гранях монокристалла висмута с целью более глубокого выяснения влияния кристаллографии поверхности на закономерности адсорбции органических молекул.

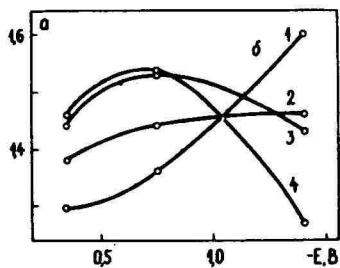
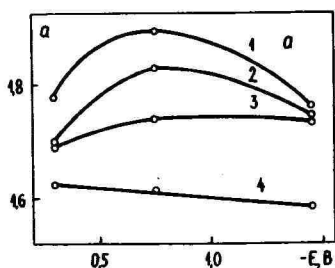
Адсорбция ЦГ на гранях (111),  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  монокристалла висмута исследовалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала  $E$  с помощью импедансного моста Р-568 при частоте 210 Гц. Температура  $T$  в ячейке поддерживалась с точностью

$\pm 0,1$  К и электродом сравнения служил термостатированный нормальный каломельный электрод (н.к.э.). Применяемые реактивы очищались многократной перегонкой (вода,  $H_2SO_4$ , ЦГ) или прокаливанием (соли глубокой очистки) при высокой температуре. Методика приготовления электродов и проведения измерений описана ранее /6/.

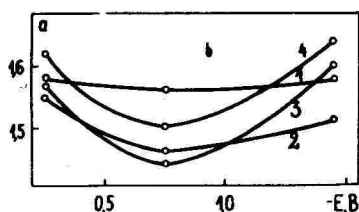


Р и с. 1. Кривые дифференциальной емкости на грани  $(2\bar{1}\bar{1})$  в растворах  $0,05$  М  $Na_2SO_4$  (катодная ветвь) и  $0,05$  М  $H_2SO_4$  (анодная ветвь) при температурах:  $281$  К (а) и  $321$  К (б) без добавки (1) и с добавками циклогексанола: 2 -  $0,03$ ; 3 -  $0,1$  М.

В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены некоторые из полученных С,Е-кривых на гранях  $(111)$ ,  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  при температурах  $281, 293, 308$  и  $321$  К. При этих Т были рассчитаны значения параметров, входящих в основное уравнение обобщенной модели поверхностного слоя /7/. С этой целью сначала по стандартным методам обработки С,Е-кривых /8/ были рассчитаны эффективные параметры, а затем по зависимости аттракционной постоянной  $\alpha$  от Е (рис. 2) были найдены значения величин  $n$  и  $k$ , характеризующих зависимость отношения  $\mu/\delta$  от поверхностной концентрации адсорбата  $\Gamma$  ( $\mu$  - нормаль-



Р и с. 2. Зависимость адсорбционной постоянной  $A$  от  $E$  на гранях (111) (а); (211) (б); (011) (в) при температурах: 1 - 281; 2 - 293; 3 - 303; 4 - 321 К.



ная к поверхности составляющая дипольного момента адсорбированных молекул,  $\delta$  - толщина поверхностного слоя) /9/. Наконец, в эффективные значения параметров  $A^*$ ,  $E_N^*$  и  $V_O^*$  были внесены поправки по формулам /9, 10/

$$A = A^* \frac{4n}{(n+1)^2}; \quad E_N = E_N^* \frac{4}{4 - (n-1)(k-1)}; \quad V_O = \frac{V_O^*}{n}.$$

Полученные в результате проведенных расчетов значения адсорбционных параметров для всех изученных систем приведены в таблице.

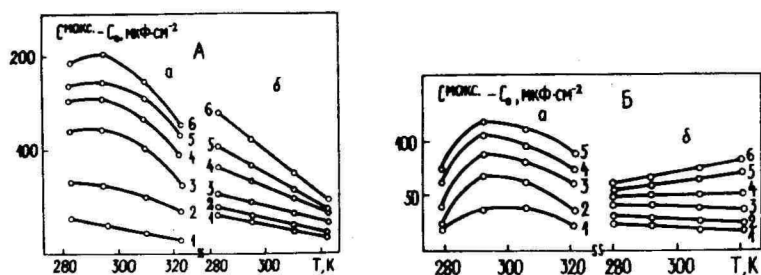
Как видно из рис. 3, катодные адсорбционно-десорбционные максимумы на гранях (111) и (211) с ростом  $T$  становятся более низкими, ширина их несколько увеличивается, а на грани (011) при концентрациях  $c \geq 0,05$  моль/л наблюдается обратная зависимость разности  $C^{\text{макс}} - C_O$  от  $T$ . При положительных зарядах поверхности рост  $T$  от 281 до 293 К сопровождается увеличением  $C^{\text{макс}} - C_O$ , дальнейшее возрастание  $T$  приводит к снижению емкости максимумов. Этот эффект сильнее выражен на грани (011), имею-

Таблица

Значение параметров адсорбции циклогексанола на гранях монокристалла висмута

Грань	T, К	$a_0$	$C',$ мкФ/см <sup>2</sup>	$E_N,$ В	$\lambda_{T'}$ кДж/моль	$\kappa$	$\eta$	$\Gamma_M \cdot 10^{10},$ моль/см <sup>2</sup>	$S,$ Å <sup>2</sup> /молекулу
(111)	281	1,91	3,53	0,50	8,86	0,9	0,91	5,9	28,3
	293	1,83	3,64	0,49	8,81	0,94	0,93	5,6	29,5
	308	1,74	3,85	0,48	8,90	0,94	0,94	5,3	31,2
	321	1,58	3,90	0,46	8,73	1,0	1,02	5,1	32,7
(211)	281	1,36	4,25	0,40	6,39	0,98	1,03	4,6	36,5
	293	1,44	4,26	0,36	7,00	1,0	0,98	4,5	37,0
	308	1,53	4,07	0,33	7,83	1,14	0,94	4,4	37,4
	321	1,52	4,03	0,25	8,13	1,13	0,91	4,7	35,0
(011)	281	1,58	4,35	0,41	7,36	1,04	1,08	4,7	35,6
	293	1,51	4,23	0,39	7,33	1,18	1,12	4,6	35,8
	308	1,62	4,14	0,32	7,79	1,30	1,11	5,0	34,0
	322	1,64	4,06	0,28	8,75	1,40	1,12	5,1	32,0

шей повышенную химическую активность, и ослабевает в ряду  $(01\bar{1}) > (2\bar{1}\bar{1}) > (111)$ . Потенциал адсорбционно-де-



Р и с. 3. Зависимость  $C_{\text{макс}} - C_0$  от температуры на гранях (111) (А) и (01 $\bar{1}$ ) (Б) при  $E_{\text{макс}} > E_{q=0}$  (а) и  $E_{\text{макс}} < E_{q=0}$  (б) с добавками циклогексанола: 1 - 0,02; 2 - 0,03; 3 - 0,05; 4 - 0,07; 5 - 0,1; 6 - 0,15 М.

сорбционных максимумов  $E_{\text{макс}}$  зависит от температуры мало. На сингулярной грани (111) область адсорбции практически не зависит от  $T$ , а на гранях (01 $\bar{1}$ ) и (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) повышение температуры от 281 до 308 К приводит к незначительному расширению области адсорбции ЦГ ( $\sim 0,7$  мВ/К), дальнейшее увеличение  $T$  вызывает сужение интервала потенциалов адсорбции. На грани (111) в изученном интервале температур и на гранях (01 $\bar{1}$ ) и (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) при  $T = 281$  и  $293$  К потенциал максимальной адсорбции  $E_{\text{М}}$  не зависит от концентрации адсорбата и составляет приблизительно  $-0,79$  В (н.к.э.). При  $T > 308$  К на гранях (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) и (01 $\bar{1}$ ) наблюдается смещение  $E_{\text{М}}$  с ростом концентрации адсорбата (от  $0,05$  М до  $0,15$  М) в сторону более положительных потенциалов (до  $-0,45$  В) и медленное уменьшение  $C$  во времени при  $E_{\text{М}}$ . Этот эффект сильнее выражен на энергетически неоднородной, наиболее гидрофобной несингулярной грани (2 $\bar{1}\bar{1}$ ) монокристалла висмута. Появление дополнительного минимума на  $C, E$ -кривой (рис. 1) с минимальной емкостью в  $2$   $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$  вместо  $4-4,5$   $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$  при  $T > 293$  К для  $0,05$  М раствора фона, насыщенного ЦГ, может быть лишь следствием образования полимоле-

кулярных слоев при  $E \geq E_{q=0}$ . Такое же явление наблюдалось в случае адсорбции капроновой и энантовой кислот на висмуте /11/, адсорбции *n*-октилового и *n*-гексилового спиртов /12/ и *n*-капроновой и более высоких кислот на ртути /13/ и было связано с образованием полислоев.

Для анализа температурной зависимости эффектов взаимодействия адсорбированных на электроде молекул целесообразно представить  $a$  в виде соотношения  $a = \lambda/2RT$ , где  $\lambda$  - изменение свободной энергии адсорбции, связанное с различными видами взаимодействия в поверхностном слое /14, 15/. По теории  $\lambda > 0$  и от  $T$  не зависит /14, 15/. Однако, как следует из экспериментальных данных (таблица и рис. 4), производное  $\partial\lambda/\partial T$  зависит от гидрофильности и химической активности поверхности электрода. На гидрофильной грани (111), где молекулы адсорбата ориентированы практически вертикально и где наблюдается наиболее сильное притягательное взаимодействие между адсорбированными молекулами ЦГ, величина  $\lambda_T$  почти не зависит от температуры. Однако на гранях (011) и (211)  $\lambda_T = f(T)$ . Можно считать, что расхождение величин  $\partial\lambda/\partial T$  на разных гранях монокристалла висмута обусловлено различными зависимостями составляющих  $\lambda_T$  (кулоновского, индукционного, ориентационного, дисперсионного, гидрофобного и др. компонентов) от температуры. Вклад каждого из этих видов взаимодействия зависит от природы адсорбата, состава раствора /16, 17/, а также от химической активности и гидрофильности поверхности электрода.

В работах /16, 17/ показано, что в адсорбционном слое над другими видами преобладают т.н. гидрофобные взаимодействия /18/ (критерий их обнаружения  $\partial\lambda/\partial T > 0$ ). Как видно из таблицы, при повышении  $T$  в области  $E_M$  на грани (111) значение предельной емкости  $C'$  и величины площади  $S$ , приходящейся на одну адсорбированную молекулу при  $\theta = 1$ , возрастают, что, как и уменьшение  $E_N$ , а и  $\Gamma_M$ , является результатом усиления теп-

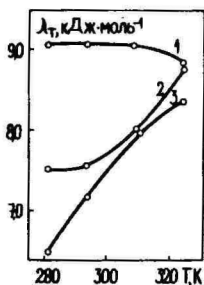


Рис. 4.

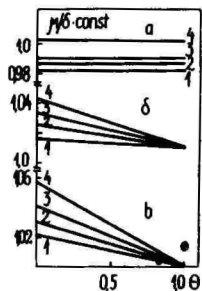


Рис. 5.

Р и с. 4. Зависимость изменения свободной энергии адсорбции  $\lambda_T$  от температуры на гранях: 1 - (111); 2 - (011); 3 - (211).

Р и с. 5. Зависимость  $\mu/\delta \cdot \text{const}$  от относительной адсорбции на гранях (111) (а); (211) (б) и (011) (в) при температурах: 1 - 281; 2 - 293; 3 - 303; 4 - 321 К.

лового движения, приводящего к большему отклонению ориентации молекул адсорбата от вертикальной. Результатом этого является уменьшение эффективной толщины поверхностного слоя  $\delta$  и разрушение прочной поверхностной структуры адсорбата. Отклонение от вертикальной ориентации молекул ЦГ сопровождается уменьшением дисперсионного взаимодействия между углеводородными цепями адсорбата. Однако ослабляющаяся с повышением температуры связь между функциональной группой и поверхностью грани (II) может привести к усилению междипольного взаимодействия и росту величины  $\lambda_T$ .

Наблюдаемая на гранях (211) и (011) обратная зависимость  $\lambda_T$ ,  $C'$  и  $\Gamma_M$  от  $T$  обусловлена несколькими факторами. Во-первых, увеличение с ростом температуры подвижности молекул адсорбата приводит к некоторому ослабеванию связи -ОН-висмут, к более вертикальной ориентации молекул ЦГ и к росту дипольного момента  $\mu$ . С этим выводом согласуется уменьшение площади моле-

кулы адсорбата  $S$ , а также объясняется рост зависимости отношения  $\mu/\delta$  от  $T$  (рис. 5). Как и в случае грани (111), ослабляющаяся с температурой слабая связь между функциональной группой  $-OH$  и гранями  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  приводит к усилению междипольного взаимодействия, однако, в отличие от грани (111), на гранях  $(01\bar{1})$  и  $(2\bar{1}\bar{1})$  повышение температуры обуславливает возрастание дисперсионного взаимодействия и увеличение значения  $\lambda_T$ .

Как видно из рис. 3, при потенциале  $E < E_{q=0}$  повышение  $T$  на грани  $(01\bar{1})$  приводит к увеличению емкости  $C^{\text{макс}} - C_0$  и к уменьшению ширины пиков, следовательно, к усилению аттракционного взаимодействия, что согласуется с ростом  $\lambda_T$  при возрастании  $T$  (таблица). Интересно отметить, что при более высоких температурах ( $T \geq 322$  K) числовые значения зависимостей  $\lambda_T$  и  $\partial\lambda/\partial T$  от  $T$  для разных граней почти совпадают (рис. 4 и таблица), что является результатом уменьшения различий в структуре адсорбционных слоев. Во-вторых, значения  $\Gamma_M$  на гранях  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  на 20-30 % меньше, чем на грани (111) и упаковка молекул адсорбата на гранях  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  является менее плотной, чем на грани (111). Гидрофильность грани уменьшается в ряду  $(111) > (01\bar{1}) > (2\bar{1}\bar{1})$  и соответственно в этом же ряду уменьшается вклад отрицательного скачка потенциала, обусловленного хемосорбированными молекулами воды /6/. Повышение  $T$  при  $E_{q=0}$  приводит к уменьшению емкости плотного слоя  $C_T$  в ряду  $\partial C_T/\partial T (2\bar{1}\bar{1}) > \partial C_T/\partial T (01\bar{1}) > \partial C_T/\partial T (111)$ . Следовательно, в этом же ряду падает и уменьшение доли хемосорбированных молекул воды в адсорбционном слое, приводящих к снижению значения  $E_N$ , диэлектрической проницаемости,  $C'$  (к росту  $\Gamma_M$ ) и к усилению ван-дер-ваальсового взаимодействия между углеводородными цепями. Кроме того, степень гидратации молекул адсорбата может уменьшаться с ростом  $T$ , что также вызывает некоторое увеличение предельной адсорбции и аттракционного взаимодействия (гидрофобного). При повышении  $T$  на гранях  $(2\bar{1}\bar{1})$  и  $(01\bar{1})$  (таблица) увеличи-

ваются параметры  $n$  и  $k$ , что свидетельствует об усиливающемся отклонении реальной системы от модели Фрумкина. Изменение формы  $a, E$ -кривой с ростом  $T$  (рис. 2) вызывает соответствующее изменение зависимости  $\mu/\delta$  и  $D/\delta$  от  $\theta$ . Как видно из рис. 5, отношение  $\mu/\delta$  падает с ростом  $\theta$ , что можно объяснить более быстрым увеличением  $\delta$  с  $\theta$ , чем отношения  $\mu/\delta$ . Незначительная зависимость  $\mu/\delta$  от  $\theta$  при  $T = \text{const}$  свидетельствует о том, что ориентация молекул ЦГ в адсорбционном слое практически не изменяется. Увеличение наклона зависимости  $\mu/\delta$  от  $\theta$  с ростом  $T$  на грани (111) указывает на то, что влияние уменьшения толщины поверхностного слоя  $\delta$  за счет дегидратации и более наклонной ориентации молекул превышает снижение  $\mu$ .

Повышение температуры приводит на гранях  $(01\bar{1})$  и  $(2\bar{1}\bar{1})$  к росту дипольного момента адсорбированных молекул  $\mu$  и уменьшению толщины поверхностного слоя  $\delta$ , и согласно рис. 5, к значительному возрастанию наклона зависимости  $\mu/\delta$  от  $T$  при  $\theta = \text{const}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У.В., Пярноя М.П. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1070.
2. Пярноя М.П., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1229.
3. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1723; с. 1870.
4. Ипатов Ю.П., Батраков В.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1282.
5. Ипатов Ю.П., Батраков В.В. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1717.
6. Пальм У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 873.
7. Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1135.

8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, гл. IV.
9. Дамаскин Б.Б., Чижов А.В. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1711.
10. Damaskin B., Frumkin A., Chizhov A. J. Electroanalyt. Chem., 1970, v. 28, p. 93.
11. Пальм У.В., Паст В.Э., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 1399.
12. Мелик-Гайказян В.И. Ж. физ. химии, 1952, т. 26, с. 1181.
13. Loutfy R.O., Sukawa A.J. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 216.
14. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 821.
15. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1006.
16. Данилов Ф.И., Панасенко С.А., Сечин Л.Г. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1191.
17. Данилов Ф.И., Панасенко С.А., Шатухин И.Г. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1420.
18. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных металлах. М.: Знание, 1976, 64 с.

Поступила 21/X 1983 г.

DEPENDENCE OF THE CYCLOHEXANOL ADSORPTION OF  
TEMPERATURE ON DIFFERENT SINGLE-CRYSTAL  
PLANES OF BISMUTH

E. Lust, M. Pärnoja, U. Palm

S u m m a r y

Adsorption of cyclohexanol on the bismuth single-crystal electrodes has been studied in 0.05 M solutions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by differential capacity measurement in the temperature range of 281-322 K. The parameters characterizing the adsorption layer of organic molecules have been calculated on the basis of the generalized model of the surface layer. Comparison of the adsorption parameters shows that the surface activity of cyclohexanol on the plane (111) is lower than on the planes  $(2\bar{1}\bar{1})$  and  $(01\bar{1})$ . It has been established that the orientation of the adsorbed cyclohexanol molecules was independent of the surface structure, temperature and of the surface coverage.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Л. Тамм, Ю. Тамм. Изучение состояния поверхности кобальтового катода в сернокислых растворах .....	3
L. Tamm, J. Tamm. An Investigation of the Surface State of Cobalt Cathodes in Sulphuric Acid Solutions. Summary .....	8
П. Варес, Ю. Тамм. Изучение влияния галогенид-ионов на перенапряжение водорода на железе Армко	10
P. Vares, J. Tamm. The Influence of Halide Ions on the Hydrogen Overpotential on Iron. Summary .....	16
Ю. Эрлих, К. Анни, Т. Эрлих, У. Пальм. Влияние состояния поверхности золотого электрода на анодное окисление нитрита .....	17
J. Ehrlich, K. Anni, T. Ehrlich, U. Palm. The Influence of the Surface State of Gold Electrode on the Anodic Oxidation of Nitrite. Summary .....	34
П. Пальмисте, А. Түйр, Г. Весман, В. Лоодмаа. Исследование зависимости состояния поверхности магниевого электрода от потенциала и состава раствора .....	35
P. Palmiste, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa. The Dependence of Surface State of Magnesium Electrode on Potential and Medium Composition. Summary .....	41
А. Түйр, В. Лоодмаа. Влияние органического растворителя на электрохимические свойства алюминия .....	42
A. Tüür, V. Loodmaa. The Influence of Organic Solvents on Electrochemical Qualities of Aluminium. Summary .....	49
Х. Кейс, А. Прукс, Т. Сильк. О модельных представлениях амперометрических датчиков газов ...	50

H. Keis, A. Pruks, T. Silk. On Models of Amperometric Gas Sensors. Summary .....	61
Х. Кейс, А. Прукс, Т. Сильк. Электрохимическое определение коэффициента диффузии некоторых газов в полимерах .....	63
H. Keis, A. Pruks, T. Silk. Determining the Diffusion Coefficient of Some Gases in Polymers Using the Electrochemical Method. Summary .....	71
Т. Тенно, И. Раудсепп, В. Паст. Об определении некоторых характеристик амперометрических анализаторов концентрации кислорода в газах и жидкостях .....	72
T. Tenno, J. Raudsepp, V. Past. On the Characteristics of Amperometric Concentration Sensors. Summary .....	79
Т. Тенно, А. Маширин. Температурная компенсация тока амперометрического датчика кислорода	80
T. Tenno, A. Mashirin. The Temperature Compensation of the Current of an Amperometric Sensor of Oxygen. Summary .....	93
Р.Ш. Вайнберг, Р. Пуллеритс, А.Л. Сатановский, Т. Тенно. Применение электрохимической диагностики для исследования массообмена при растворении кислорода в воде в абсорбере .....	94
R. Vainberg, R. Pullerits, A. Satanovsky, T. Tenno. The Application of Electrochemical Diagnostics for Mass Transfer Investigation of Oxygen Dissolving in Water in an Absorber. Summary .....	101
В. Бреховских, Н. Золотарева, А. Кооритс, И. Раудсепп. Поглощение растворенного кислорода донными отложениями .....	102
V. Brekhovskikh, N. Zolotareva, A. Koorits, J. Raudsepp. The Oxygen Uptake of Bottom Sediments. Summary .....	112

<b>А. Кооритс.</b> К вопросу определения БПК .....	113
<b>A. Koorits.</b> On the Possibilities of the Determination of Biological Oxygen Demand. Summary .....	118
<b>М. Вяртнуу.</b> Соотношение адсорбционных характеристик на гранях монокристалла и на модельном поликристалле типа висмутовой капли в спиртовых растворителях .....	119
<b>M. Väärtnõu.</b> The Relations Between the Adsorption Characteristics on the Single Crystal Faces and on the Model Polycrystalline Bismuth Drop Type Electrode in Alcoholic Solutions. Summary .....	130
<b>М. Салве, У. Пальм.</b> Об адсорбционном поведении ионов тетраалкиламмония на висмуте .....	131
<b>M. Salve, U. Palm.</b> Adsorption Behaviour of the Tetraalkylammonium Ions on Bismuth Electrode. Summary .....	141
<b>М. Молдау, В. Паст, Р. Пуллеритс.</b> Сравнительное изучение адсорбционной активности многоатомных спиртов на сурьмяном и висмутовом электродах .....	142
<b>M. Moldau, V. Past, R. Pullerits.</b> The Comparative Study of Adsorption of Polyalcohols on Bismuth and Antimony Electrodes. Summary .....	150
<b>М. Тийдеберг, Н. Палтусова.</b> Адсорбция n-гексанола на гранях монокристалла висмута .....	151
<b>M. Tiideberg, N. Paltusova.</b> Adsorption of n-Hexyl Alcohol on Bismuth Single Crystal Faces. Summary .....	161
<b>У. Паст, А. Алумаа.</b> Изучение адсорбции тиодифениламина на висмуте .....	162
<b>U. Past, A. Alumaa.</b> Adsorption of Phenothiazine on Bismuth. Summary .....	168
<b>Э. Луст, М. Пярноя, У. Пальм.</b> Зависимость адсорбции циклогексанола на монокристаллах висмута от температуры .....	169

È. Lust, M. Pärnoja, U. Palm. Dependence of the  
Cyclohexanol Adsorption of Temperature  
on Different Single-Crystal Planes of  
Bismuth. Summary ..... 179

Ученые записки Тартуского государственного университета.  
Выпуск 682.

ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ.

Труды по химии XIII.

На русском языке.

Резюме на английском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г. Тарту, ул. Вилкоола, 18.

Ответственный редактор У. Пальм.

Подписано к печати 04.07.1984.

МВ 08551.

формат 60x90/16.

Бумага писчая.

Машиннопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 9,2.

Печатных листов 11,5.

Тираж 300.

Заказ № 773.

Цена 1 руб. 40 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г. Тарту, ул. Пилсона, 14.