

ТАРТУСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



**ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

III

МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМА

Тарту, 11 - 13 июня 1972 г.

ТАРТУ 1972

ТАРТУСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

III

МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМА

Тарту, 11 - 13 июня 1972 г.

ТАРТУ 1972

В настоящем сборнике публикуются труды III симпозиума "СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ", организуемого Тартуским государственным университетом с II по 13 июня 1972 г. в Тярва.

В ходе симпозиума обсуждаются следующие вопросы:

- I. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И АДсорбция НА ЭЛЕКТРОДАХ.
- II. АДсорбция ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ.
- III. ХЕМОсорбция ГАЗОВ И ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ.
- IV. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Тексты докладов публикуются в алфавитном порядке авторов.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

А. Н. Фрумкин

Институт электрохимии АН СССР
Московский государственный университет

Потенциалам нулевого заряда посвящено много сотен работ, а если учесть и те, в которых потенциал нулевого заряда (пнз) отождествлялся с абсолютным нулем потенциала, число их вероятно превысит тысячу. Имеется и ряд современных обзорных статей, в которых в том или другом виде приводятся сводки полученных значений, как например /1-4/. Однако между значениями, полученными различными авторами, сохраняются большие расхождения. Наиболее разительным примером является двухтомная монография Бокриса и Редди /5/, в разных местах которой без всяких оговорок приведены три таблицы пнз, содержащие в ряде случаев совершенно различные величины.

При выборе оптимальных величин пнз решающее значение обычно придается тому обстоятельству, что величины были получены несколькими независимыми методами, без критического анализа последних. В этом отношении несколько лучше других сводка Трасатти /4/, хотя в отдельных случаях на выборе рекомендованного значения пнз в ней сказывается желание согласовать его с теорией автора, связывающей зависимость этой величины от работы выхода с электроотрицательностью элемента по Паулингу.

В настоящем сообщении я ставлю себе целью привести те пнз, которые в настоящее время можно действительно считать обоснованными и показать, что для относительно ограниченного числа металлов мы располагаем такими значениями. Для объяснения принципов, по которым проводился отбор пнз,

необходимо дать оценку существующим методам определения этой величины. Предварительно следует однако уточнить само понятие о пнз, учтя различие между полным и свободным зарядом поверхности электрода (соответственно Q и ε) /6/. Я не буду здесь на этом подробно останавливаться, так как этому вопросу был посвящен мой доклад в Кязерику в 1970 г./7/. Напомню только, что под полным термодинамическим зарядом мы подразумевали количество электричества, которое нужно сообщить электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы потенциал его оставался постоянным, свободный же электростатический заряд определяется недостатком электронов в поверхностном слое металла, связанным с образованием двойного электрического слоя. Полный заряд однозначно определен, если указаны условия, которые соблюдаются при увеличении поверхности, но зависит от выбора последних (соблюдение постоянства O - или R -компоненты обратимой редокс системы), величина же свободного заряда зависит от выбора модели двойного электрического слоя. В случае идеально поляризуемого электрода и неучете частичного переноса заряда по Лоренцу (литературу см. /7/ и /8/), величины полного и свободного зарядов совпадают. В пределах систем, которые рассматриваются в настоящем сообщении, различие это необходимо учитывать в случае металлов группы платины (и активированного угля). Перечислим основные использованные методы определения пнз, разбив их на группы.

I. Прямое определение величины или знака заряда поверхности металла

В случае жидких металлов такое определение осуществляется с помощью капельного электрода, пнз соответствует нулевому значению тока заряжения. Метод дает потенциал нулевого полного заряда, который можно идентифицировать с потенциалом нулевого свободного заряда при выполнении вышеуказанных условий. При возможности посторонних реакций на поверхности электрода (случай галлия), целесообразно провести оп-

ределение заряда в области потенциалов, в которой поведение электрода максимально приближается к идеальной поляризуемости и найти затем потенциал нулевого свободного заряда, используя зависимость дифференциальной емкости от потенциала, измеренную при достаточно высоких частотах /9/. Знак заряда поверхности жидкого металла может быть определен не только по току на растущую каплю, но и по электрическому сигналу, вызываемому вибрацией поверхности /10,11/. Указанные методы нашли применение при определении пнз ртути и галлия.

Предложены два варианта определения пнз твердых металлов, которые можно рассматривать, как аналоги вышеописанных методов определения пнз жидких металлов. В методе упругого заряжения Гохштейна /12/ измерялась величина колебаний потенциала, возникающих при периодическом растяжении погруженной в раствор металлической ленты. Величины растяжений достаточно малы, чтобы оставаться в пределах упругой деформации. Из колебаний потенциала, как показал Гохштейн, можно определить величину $Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\varphi}$, где $\partial \varphi = \frac{\partial s}{s}$, а s - площадь электрода. В отличие от жидкого металла, в случае твердого $\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\varphi}$ вообще говоря не равно нулю, что ограничивает возможности определения пнз этим методом.

Якушевский и Козловский разработали и широко использовали метод погружения /13/, основанный на определении потенциала, при котором происходит изменение направления тока между стационарным и свежеспогруженным в раствор электродом. При этом предполагается, что ток идет только на зарядку возникающего при погружении двойного электрического слоя. Предпосылкой выполнения последнего условия является полное отсутствие на поверхности металла до его погружения адсорбированного водорода и адсорбированного или связанного кислорода. Устранение этого источника ошибок представляет значительные трудности и не подвергалось контролю. В отдельных случаях (Bi, Cu, Sn) этим методом все же были получены удовлетворительные значения пнз.

2. Создание электродов с нулевым зарядом

К рассмотренной группе методов близко стоят методы, которые решают задачу создания электрода с нулевым зарядом. В случае жидких металлов с этой целью может быть использован капельный электрод, на что указал уже Гельмгольц. Повышение эффективности капельного электрода достигается быстротой увеличения поверхности (Пашен) или, в более современном варианте, тщательным удалением следов деполяризаторов (кислород, ртутные соли) из раствора. Метод капельного (или струйчатого) электродов был широко использован для определения пнз ртути, в частности Грэмом /14-16/, а также Батлером для определения пнз амальгам индия /17/. Метод дает правильные и даже прецизионные значения пнз при условии, что равновесная концентрация потенциалопределяющих ионов при пнз исчезающе мала.

Электрод с нулевым зарядом можно создать еще подбирая состав раствора таким образом, чтобы ток между покоящимся и капельным электродом обратился в нуль. Этот метод "нулевых растворов", идея которого принадлежит Нернсту, был использован Пальмаэром и Смитом и Мосом для определения пнз ртути. Пальмаэр предполагал при этом, что он реализует абсолютный нуль потенциала. В более позднее время метод нулевых растворов был применен для определения пнз амальгам таллия и кадмия /18/. Он дает правильные значения потенциала нулевого полного заряда, которые в зависимости от условий могут выражать и потенциалы нулевого свободного заряда (см./19/).

Метод нулевых растворов в сочетании с методом погружения применялся и для твердых электродов /20/, однако, без особого успеха. Трудности, связанные с возможностью возникновения двойного электрического слоя за счет ионизации адсорбированных газов или разряда ионов раствора при погружении твердого электрода вероятно преодолены лишь в случае обезгаженного активированного угля /21/. Благодаря большой поверхности электрода в этом случае по отсутствию изменений в составе раствора можно было убедиться, что на погруженном

электроде не возникает двойной электрический слой.

Вместо того, чтобы вносить в раствор электрод с чистой поверхностью извне можно создавать в растворе чистую поверхность твердого электрода путем его механической обработкой. В опытах Эйринга и сотрудников измерялся потенциал электрода, поверхность которого обновлялась с большой скоростью скоблением или срезом с помощью вращающегося лезвия из твердого материала /22/*. Эта группа работ, в которой были тщательно проанализированы источники ошибок, относится к числу наиболее основательных исследований по пнз. Во многих случаях полученные значения близки к рекомендуемым в настоящем обзоре. Недостатками метода являются: отклонения свойств образующейся при скоблении поверхности от стандартных вследствие выхода на поверхность большого числа дислокаций, неопределенность ее кристаллографического индекса и, в случае скобления металлов группы платины, возможные нарушения рН в небуферных растворах. Определяемые этим методом значения пнз, по-видимому, следует рассматривать, как относящиеся к полному заряду, хотя это обычно и не учитывалось.

3. Электрокапиллярные методы

Классический метод определения пнз с помощью капиллярного электрометра, основанный на уравнении Липпмана, достаточно хорошо известен, чтобы не было надобности на нем здесь подробнее останавливаться. Современная методика измерений восходит к работам Гуи; по-видимому, существенное усовершенствование было внесено Шиффриным, предложившим заменить измерение давления, необходимого для доведения ртутного мениска до определенной точки конического капилляра, на измерение максимума давления при росте капли на конце загнутого вверх капилляра /23, 24/. Последний прием позволяет устранить ошибки, вызванные прилипанием жидкого металла к стенкам капилляра. Электрокапиллярные измерения широко ис-

* Попытки применить такого рода метод для определения абсолютного нуля потенциалов делал уже Бенневиц /22а/.

пользовались и используются для определения пнз жидких металлов в водных и неводных растворах, а также в расплавленных солях. Они дают значения потенциала нулевого полного заряда, который в случае идеально поляризуемого электрода идентичен с потенциалом нулевого свободного заряда; в какой мере такое отождествление допустимо в случае амальгам см./19/.

В определенных условиях электрокапиллярные явления можно наблюдать и на твердых электродах. Гохштейном разработан метод определения эстанса - зависимости поверхностного натяжения γ от заряда электрода $\frac{\partial \gamma}{\partial Q}$ /25/, из которой нетрудно найти величину $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$, где φ - потенциал электрода. Методу эстанса посвящен отдельный доклад на настоящем совещании. Однако в уравнение Липпмана входит не поверхностное натяжение γ , а обратимая работа образования единицы поверхности σ , и в случае твердых тел, в отличие от жидких, обе величины не совпадают. Для $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ имеет место выведенное Гохштейном соотношение

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q - \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi} \right)_{\varphi} \quad (I)$$

Поэтому измерения эстанса можно использовать для определения пнз только, если есть основания считать, что $\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi} \right)_{\varphi} \ll Q$.

Согласно теории Ребиндера величина σ определяет работу, затрачиваемую при хрупком разрушении или пластической деформации твердых тел. На этом представлении был построен ряд методов определения пнз по зависимости твердости, обратной величины скорости ползучести, пределу текучести от потенциала /26/. Эти величины, характеризующие прочность твердого тела, достигают своего максимального значения при пнз. Несмотря на то, что работа, затрачиваемая при разрушении твердого тела в реальных условиях, не может не отличаться от обратной работы σ , методы, развитые Ребиндером и его школой, приводят к хотя и не прецизионным, но разумным значениям пнз. К разумным приближенным значениям пнз приводит и определение зависимости от потенциала разрушения металла при ультразвуковых и гидроабразивных воздействиях /27/.

Зависимость величины σ от потенциала может быть также

определена из измерений краевого угла θ на трехфазной границе электрод/газ/раствор. Если предположить, что величина σ на границе металл/газ не меняется с потенциалом, то согласно правилу Юнга, пнз должен соответствовать максимуму на θ, φ -кривой, т.е. минимуму смачиваемости металла. Воспроизводимые данные были получены этим методом впервые в /28/. Прямое измерение краевого угла может быть заменено на определение поднятия жидкости в металлическом капилляре/29/ или уровня края мениска раствора у вертикальной металлической поверхности /30/. Определение θ, φ -кривой в случае ртути не подтверждает однако независимость σ от потенциала на границе металл/газ, на которой в равновесных условиях существует тонкая смачивающая пленка раствора /28, 31/. Основным препятствием для использования этого метода являются хорошо известные трудности определения равновесных значений θ в случае твердых поверхностей раздела.

Следует, наконец, упомянуть предложенный Бокрисом метод определения пнз по максимуму на кривой, выражающей зависимость внешнего трения от потенциала /32, 32а, 33/ (электростатическое отталкивание, связанное с наличием двойного электрического слоя, должно уменьшать внешнее трение). Неясно однако, как влияют на внешнее трение адсорбированные водород и кислород, к тому же точность измерения этой величины очень мала. Об истолковании Бокрисом опытов Ребиндера и сотр. см. /33/.

4. Адсорбционные методы

Образование двойного электрического слоя сопровождается адсорбцией ионов раствора и измерение зависимости адсорбции от потенциала позволяет определить пнз. Пальмаер наблюдал изменения концентрации ионов ртути, вызванные деятельностью струйчатого ртутного электрода /34/, а Биллитер определял изменение рН раствора при коагуляции зольей платины, рассчитывая найти таким путем абсолютный нуль потенциала /35/. Адсорбционные методы были широко использованы для определения

пиз электродов с развитой поверхностью, адсорбирующих водород или кислород (активированный уголь /36/, металлы группы платины^ж). При этом предполагалось, что зарядение поверхности происходит за счет ионизации адсорбированных газов с образованием ионов H^+ и OH^- или разряда последних. Если выбрать положение поверхности раздела так, чтобы $\Gamma_{H_2O} = 0$ (Γ - Гиббсовская адсорбция), то $\Gamma_{H^+} = -\Gamma_{OH^-}$ и можно ограничиться рассмотрением величины Γ_{H^+} . Как было показано измерением зависимости Γ_{H^+} от концентрации катионов фона, при достаточном избытке последних ионы H^+ полностью вытесняются из ионной обкладки двойного электрического слоя и величина Γ_{H^+} , выраженная в электрических единицах, определяет свободный заряд поверхности электрода \mathcal{E} . Как было показано в /7/, при заданном рН раствора, мерой полного заряда Q является $\mathcal{E} - A_H$, где A_H - поверхностный избыток атомарного водорода. Для определения последнего необходимо располагать поверхностью электрода, свободной от адсорбированных водорода и кислорода, что практически осуществимо лишь в растворах, содержащих анионы Cl^- или Br^- , однако, с помощью метода изоэлектрических сдвигов потенциала, определив $\varphi_{Q=0}$ в какомнибудь одном растворе, можно затем найти ту же величину для раствора другого состава. Определение величины Γ_{H^+} производится либо обычными аналитическими методами, либо из условия электронейтральности

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+}, \quad (2)$$

где Γ_{A^-} и Γ_{C^+} - Гиббсовские адсорбции аниона и катиона фона. Применяя меченые атомы, последние можно определять непосредственно по радиоактивности электрода /39/, не прибегая к измерению изменений кислотности раствора. Из термодинамической теории следует, что зависимость Γ_{H^+} от φ может быть также вычислена из величины изоэлектрических сдвигов потенциала /7, 37/. Полное совпадение значений Γ_{H^+} , а следовательно и величин \mathcal{E} , полученных таким путем, с результатами пря-

^ж) По металлам группы платины литературу см. /7/, а также /37, 38/.

мых измерений, позволяет считать определенные в этом цикле работ величины пнз достаточно надежными. Я не буду далее останавливаться на этом вопросе, который был уже частично освещен в моем докладе 1970 г. /7/.

Дамс и Грин /40/ (см. также /32а/), исходя из того, что адсорбция нейтральных молекул зависит от заряда поверхности, предложили определять пнз, как потенциал, при котором адсорбция органического вещества не изменяется при изменении концентрации фона. Они упустили однако из виду, что адсорбция органических соединений на платине, как и на ртути, сильно смещает пнз /41/.

При определенных условиях на C, ψ -кривой (C - дифференциальная емкость электрода) в присутствии адсорбирующегося органического вещества наблюдается резко выраженный пик при потенциале десорбции. Из значения потенциала десорбции, как это видно, например, из сопоставления данных, полученных на галлии и на сплаве индий-галлий /42/, нельзя однако сделать надежных выводов о пнз, так как положение потенциала десорбции зависит не только от пнз металла, но и от адсорбируемости органического вещества, которая может существенно изменяться в зависимости от природы металла.

5. Методы основанные на зависимости свойств диффузной части двойного слоя от заряда поверхности

В основу нескольких методов определения потенциала нулевого свободного заряда легло влияние заряда поверхности ξ на пространственное распределение потенциала в пределах диффузной части двойного электрического слоя.

В первую очередь следует указать на определение пнз по положению минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах электролитов (Ворсина и Фрумкин /43/). Из теории двойного слоя Гуи /44/ следует, что толщина диффузного слоя в случае симметричного электролита максимальна при $\xi = 0$ и обратно пропорциональна $c^{1/2}$, где c - концентрация электролита (несимметричность электролита вызывает небольшое смещение минимума дифференциальной емкости по отношению к пнз).

Зависимость толщины диффузного слоя от концентрации приводит к уменьшению его емкости с разбавлением раствора, что в достаточно разбавленных растворах сказывается и на суммарной емкости электрода. В результате на C, φ -кривых появляется минимум, потенциал которого в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов приближается к потенциалу нулевого свободного заряда. Количественная трактовка полученных результатов в /43/ была основана на теории двойного слоя Штерна /45/, в которой суммировались заряды плотного и диффузного слоя. Грэм /46/ предложил рассматривать плотный и диффузный двойные слои, как две последовательно включенные емкости, что приводит к соотношению

$$C^{-1} = C_g^{-1} + C_H^{-1}, \quad (3)$$

где C_H - емкость плотного слоя. В отсутствие специфической адсорбции величина C_H по Грэму не должна зависеть от концентрации электролита, что позволяет найти, используя теорию диффузного двойного слоя, C, φ зависимость для произвольной концентрации, если C, φ зависимость определена из опытных значений C и рассчитанных значений C_g для какой-нибудь одной концентрации. Эти выводы были проверены Грэмом на примере водных растворов NaF.

Из (3) следует, что при постоянстве C_H^{-1} должна соблюдаться линейная /49/ зависимость между C^{-1} и C_g^{-1} с наклоном, равным единице.

Значения пнз, полученные по положению минимума дифференциальной емкости, можно считать вполне надежными в том

*) Отклонение от выполнения условия о величине наклона C^{-1} , C_g^{-1} зависимости в случае твердых электродов может быть связано с различием между истинной и видимой поверхностью электрода /47/. Такое отклонение наблюдается однако и в случае жидкого галлия /48/. Указывает ли оно в этом случае на различие между диэлектрической постоянной воды в диффузном слое и ее объемным значением остается пока невыясненным.

(и только в том) случае, если форма определенных на опыте C, φ -кривых при различных концентрациях находится в приближенном соответствии с ур. (3). Обзор экспериментальных методов измерения C, φ зависимости дан в /50/.

Определение пнз твердых электродов по положению минимума на C, φ -кривых твердых электродов было впервые предложено в /51/. Однако потребовалось еще значительное время, раньше, чем Лейкис и сотрудникам удалось отработать методы подготовки раствора и поверхности твердых электродов, которые позволяют получать C, φ -кривые, удовлетворяющие поставленным выше требованиям /52, 52а/. Такие кривые были получены также в оставшейся неопубликованной работе Рэндльса (цит. по /2/). Дальнейшим шагом в развитии техники этих измерений был переход от поликристаллических поверхностей к граням монокристаллов/53/. В настоящее время с помощью метода минимума емкости получены надежные данные для пнз ряда металлов (см. ниже). К сожалению, в случае других металлов, например, железа, хотя и наблюдались C, φ -кривые с минимумом, зависимость формы кривых от концентрации электролита не соответствует теории /54/ и вопрос о том, определяет ли этот минимум пнз, остается открытым. Особые трудности возникают в случае приложения описанного метода к металлам, адсорбирующим водород /55/, из-за наложения на емкость двойного слоя псевдоемкости реакции ионизации водорода. Вопрос этот был разобран в /56/.

Концентрация электролита, при которой на C, φ -кривой появляется минимум, зависит от соотношения производных 1-го и 2-го членов правой части ур. (3). Она тем выше, чем больше C_H (для ртути $\sim 10^{-2}$ М, для Ga до 10^{-1} М). Двухчастотный метод /57, 58/, в котором потенциал минимума дифференциальной емкости определяется по инвариантности по отношению к изменению концентрации электролита амплитуды гармонической составляющей напряжения разностной частоты, позволяет продолжить исследование поведения диффузного двойного слоя до более высоких концентраций.

Фотоэмиссия электронов, происходящая при освещении электрода светом, энергия квантов которого превосходит ра-

боту выхода электронов из металла в раствор /59/, также может быть использована для определения пнз по изменению степени диффузности двойного электрического слоя. Для случая, когда де-Бройлевская длина волны эмиттированного электрона λ меньше толщины двойного электрического слоя, теоретический анализ процесса фотоэмиссии /60, 61/ приводит к следующему соотношению для тока фотоэмиссии J :

$$J = A [\hbar\omega - \hbar\omega_0 + e(\varphi - \psi')] , \quad (4)$$

где A - фактор пропорциональности, $\hbar\omega$ - энергия кванта света при частоте ω , $\hbar\omega_0$ - работа выхода электрона в раствор при потенциале $\varphi = 0$, измеренном относительно некоторого электрода сравнения, ψ' - потенциал в точке, отстоящей от электрода на расстояние порядка λ , т.е. находящейся несколько дальше внешней плоскости Гельмгольца. Поправка на ψ' - потенциал аналогична поправке, которая вводится в уравнения электрохимической кинетики для учета диффузности двойного электрического слоя. При пнз $\psi' = 0$ и J, φ -кривые растворов электролитов различной концентрации должны пересекаться. Для определения пнз можно также использовать то обстоятельство, что при пнз $\frac{\partial \psi'}{\partial \varphi}$ проходит через максимум и, следовательно, $\frac{\partial (J^{0,4})}{\partial (-\varphi)}$ через минимум.

Вывод ур.(4) предполагает, что концентрация акцептора электронов в растворе достаточно велика, так что все эмиттированные электроны захватываются в растворе. Этот интересный метод был применен пока только ко ртути.

Помимо фотоэмиссии электронов, освещение вызывает разогрев электрода и прилегающего к нему раствора. Емкость диффузного слоя уменьшается при нагреве. При постоянном потенциале идеально поляризуемого электрода уменьшение емкости должно привести к появлению тока во внешней цепи, знак и направление которого зависят от заряда электрода. При прохождении через нулевую точку знак тока должен меняться, а при пнз (если не учитывать возможности сдвига пнз при изменении температуры) ток во внешней цепи должен исчезнуть, что может быть использовано для определения пнз /62/. Токи разогрева наблюдались экспериментально при облучении электродов вспыш-

ками от импульсной лампы или лазера, при чем длина волны выбиралась достаточно большой, чтобы избежать фотоэмиссии электронов. Этим методом получены правильные значения пнз нескольких металлов. Для его окончательной оценки необходимы однако измерения в широком интервале концентраций, которые позволили бы разделить эффекты, зависящие от температурных коэффициентов емкостей диффузной и плотной части двойного слоя.

На границе между двумя фазами, на которой существует двойной электрический слой, при наложении тангенциального электрического поля возникают поперечные силы, приводящие, смотря по условиям опыта, в движение находящуюся в жидкости частицу (электрофорез) или основную массу жидкости (электроосмос). С другой стороны, при движении вдоль границы раздела между двумя фазами возникают разности потенциалов, например, при падении твердых частиц в жидкости. Это явление можно рассматривать, как обращение электрофореза. Скорость электрокинетического движения частицы произвольной формы в жидкой среде в однородном электрическом поле напряженностью E выражается уравнением

$$v_E = \frac{1}{4\pi} \frac{D\zeta E}{\eta}, \quad (5)$$

где D - диэлектрическая постоянная раствора, η - его вязкость, ζ - некоторая эффективная разность потенциалов в пределах двойного электрического слоя, так называемый электрокинетический (или дзета)-потенциал. Ур. (5) применимо к частице из твердого металла, если поляризуемость границы металл/раствор достаточно велика.

Биллитер впервые использовал электрокинетические явления для нахождения пнз (по Биллитеру абсолютного нуля потенциала) /63/ по обращению знака дзета-потенциала. Последний определялся из направления электрофореза металлических взвесей, отклонению проволок или маленького подвешенного металлического шарика в электрическом поле, потенциалов, возникающих при падении металлических частиц в наполненной электролитом вертикальной трубке (серебро, золото, платина, железо). Согласно Биллитеру из его опытов следует, что нуль потенциала лежит между 0,4 и 0,5 в по н.в.э. Экспериментальная часть

работ Биллитера вызвала ряд возражений, однако обращение знака ζ при очень положительных потенциалах является несомненной реальностью. Выход из противоречия между результатами Биллитера и электрокапиллярными измерениями указал Фрейндлих /64/. Согласно Фрейндлиху, электрокинетический потенциал это "скачок потенциала на границе жидкость-движущаяся жидкость, который следует резко отличать от скачка потенциала на границе металл-раствор". Однако, если говорить не о величине, а только о знаке скачка потенциала, то такое противопоставление полного скачка потенциала в двойном электрическом слое и электрокинетического потенциала обосновано лишь при осложненном строении границы раздела металл-электролит, например, при наличии специфической адсорбции аниона или катиона, приводящих к немонотонному изменению потенциала при удалении от границы металл-раствор. Действительно, как показали работы Балашовой и Фрумкина /65/, а также Бах и Балашовой /66/, при соблюдении надлежащих условий опыта, электрокинетические измерения в случае платинированной и коллоидной платины приводят к значениям пнз, вполне сопоставимым со значениями полученными из адсорбционных измерений. Из этих опытов следует, что в отсутствии специфической адсорбции ионов, потенциал, при котором величина ζ обращается в нуль, близок к потенциалу нулевого свободного заряда, и что положительные значения нулевого электрокинетического потенциала, полученные Биллитером и другими, также как и аналогичные результаты, полученные методом погружения, относятся к окисленным поверхностям. К последнему выводу приходят в своем обзоре Перкинс и Андерсен /I/. Представляется вероятным, что при соблюдении надлежащих условий опыта, электрокинетические методы могут дать информацию о потенциалах нулевого свободного заряда.

Наличие диффузного двойного электрического слоя приводит к отталкиванию между двумя заряженными поверхностями. Этот эффект, как показали Дерягин, Воропаева и Кабанов /67/, также может быть использован для нахождения пнз. Определяемой на опыте величиной является силовой барьер, который нужно преодолеть, чтобы наступил контакт между двумя скрещенными под углом 90° нитями. Силовой барьер измерялся с помощью крутиль-

ных весов с вертикальным подвесом, коромыслом которых являлась одна из нитей. Другая нить могла подводиться к первой или отводиться от нее. Контакт между нитями, который фиксировался по исчезновению омического сопротивления между ними, возникал при закручивании подвеса на угол, зависящий от величины барьера. При пнз кулоновская часть силового барьера исчезает, при расстоянии от пнз, превышающем 0,15–0,2 в, она достигает предельного значения, в согласии с теорией оттапливания между диффузными слоями /68/. Также в согласии с теорией кулоновская часть силового барьера (имеется и некулоновская) исчезает при повышении концентрации электролита. Метод был применен к Pt, Au и Fe, причем наибольшее внимание было уделено платине. К сожалению, полученные данные относятся к нейтральным растворам KCl, в которых платиновые проволочки предварительно подвергались анодной и (преимущественно) катодной поляризации для очистки поверхности, так что величина pH, а следовательно и правильное значение пнз, остаются неопределенными. Ориентировочно можно предположить, что наблюдаемое значение пнз (0,2 в по н.в.э.) смещено на 0,2 в в положительную сторону против потенциала нулевого свободного заряда. Непонятно исчезновение эффекта в растворе HCl. Было бы желательно, чтобы этот метод, получивший серьезное теоретическое обоснование и изящное аппаратное оформление, был бы проверен при более тщательной отработке электрохимических условий проведения опыта.

Теория замедленного разряда установила связь между степенью диффузности двойного слоя и скоростью процессов электровосстановления, которая выражается уравнением

$$i = kc \exp \frac{F}{RT} [-\alpha \psi + (\alpha - n) \psi_1] , \quad (6)$$

где i – плотность тока, c – концентрация реагирующей частицы, n – ее заряд, $0 < \alpha < 1$ и ψ_1 – потенциал в точке, в которой находится центр реагирующей частицы, например, на внешней плоскости Гельмгольца. Из (6) легко вывести, что перенапряжение водорода η должно уменьшаться при снижении абсолютного значения ψ_1 , т.е. уменьшении диффузности двойного слоя, если $\psi_1 > 0$, и повышаться в противоположном случае. При $\varepsilon = 0$, $\psi_1 = 0$ и i не зависит от строения двойно-

го электрического слоя. Этот вывод был положен в основу попытки определения пнз Ni в /69/. Изменение диффузности осуществлялось добавлением 10^{-3} н LaCl_3 к $1,2 \cdot 10^{-3}$ н HCl . Из положения точки пересечения соответствующих η , $\lg i$ кривых следует значение пнз Ni - 0,4 в. Надежность этого результата подрывается однако плохим согласием наблюдаемой на опыте зависимости перенапряжения на Ni от состава раствора с выводами из ур. (6).

В случае реакций с участием многозарядных анионов член $(\alpha - n) \Psi_1$ оказывает решающее влияние на форму поляризационной кривой. Поэтому сопоставление найденных на опыте i , φ зависимостей с ур. (6) позволяет оценить правильность расчета Ψ_1 , φ зависимости, а, следовательно, и выбора значения пнз для материала катода /70, 71/. Особенно удобно использовать с этой целью $\log i + \frac{n\Psi_1 F}{RT}$, $-(\varphi - \Psi_1)$ зависимость (так наз. исправленную Тафелевскую /72/). Как это следует из ур. (6), при отсутствии специфической адсорбции реагирующей частицы и продукта реакции, исправленная Тафелевская зависимость должна быть инвариантна по отношению к изменению материала катода. Вывод этот, который был проверен для реакции электровосстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ на электродах из Bi, Sn, Pb, Cd и Sb (фон NaF), подтверждает правильность использованных при расчете значений пнз /73/. Решение обратной задачи, а именно нахождения из опытной $\log i$, φ зависимости точного значения пнз, представляет однако трудности, так как при изменении природы электрода меняется не только значение пнз, но из-за изменения емкости плотной части двойного слоя и зависимость Ψ_1 от $\varphi - \varphi_{\epsilon=0}$.

6. Пнз и работа выхода электрона

В /74/ было указано на качественную аналогию между разностью пнз двух металлов и контактной разностью потенциалов, возникающей между ними в вакууме (Вольта-потенциал). Эти представления были в дальнейшем уточнены и количественно оформлены в ряде работ /4, 75-78/. Выражая Вольта-потенциал через разность работ выхода и не делая никаких дополнитель-

ных допущений, соотношение между пнз и работами выхода W_{Me} можно записать в следующем виде

$$\left(\varphi_{\varepsilon=0}^{Me_1}\right) - \left(\varphi_{\varepsilon=0}^{Me_2}\right) = W_{Me_1} - W_{Me_2} + \left(\psi_{\varepsilon=0}^{Me_1, H_2O} - \psi_{\varepsilon=0}^{Me_2, H_2O}\right), \quad (7)$$

где $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ - Вольта-потенциал между металлом и раствором при пнз. Если предположить, что величины $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ равны нулю, как это делают Антропов /79/ и Якушевски /80/, а также Бокрис и Редди /5/, или по крайней мере не зависят от природы металла, то из (7) вытекает линейное соотношение между пнз и работой выхода с наклоном, равным единице. Такое соотношение было впервые выведено (с указанием на его приближенный характер) в /77/ (см. также /1, 2, 4/). Однако, ни независимость величин $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ от природы металла, ни тем более равенство их нулю не могут быть обоснованы теоретически, хотя весьма вероятно, что величина в скобках в правой части ур. (7) во многих случаях значительно меньше разности работ выхода. Равенство величин $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ нулю означало бы, что Гальвани-потенциал на границе металл-раствор при пнз аддитивно складывается из поверхностных потенциалов металла и воды с соответствующими знаками, что было бы крайне удивительно; независимость этой величины от природы металла указывала бы на неизменность отклонений от этой аддитивности при изменении природы металла. Неправдоподобность такого предположения вытекает в частности из результатов измерения изменения работы выхода при адсорбции ксенона на различных металлических поверхностях /81/. Последние результаты ставят также под сомнение предположение Трасатти /4/, согласно которому различия между величинами $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ для разных металлов целиком обусловлены различной ориентацией молекул воды. Отличие $\psi_{\varepsilon=0}^{Hg, H_2O}$ от нуля было доказано и на опыте /82/. Следует также иметь в виду, что воспроизводимость определений пнз в настоящее время во многих случаях превышает воспроизводимость определений работы выхода. Таким образом, выбор пнз не может быть оправдан, как это иногда делается, ссылкой на величину работы выхода (Трасатти предлагает идти обратным путем и даже вычислять "электрохимические" работы выхода из пнз /4/).

Гораздо большее практическое значение имеет сопоставление пнз в водных растворах с пнз в расплавах, измеренными при температурах, при которых металлы находятся в жидком состоянии /1,2,83/. Хотя в этом случае и возникают некоторые дополнительные трудности, связанные с различием температур, при которых производятся измерения в растворах и расплавах, такое сопоставление может быть полезно для приближенной оценки пнз твердых металлов, не адсорбирующих водород. Вопрос этот подробнее освещен в докладе Укше и Букуна на настоящем совещании.

Из этого краткого обзора методов, предложенных для определения пнз, следует, что в то время как для жидких металлов можно с равным успехом использовать электрокапиллярные измерения, капельный электрод и определение потенциала минимума дифференциальной емкости диффузного слоя, в случае твердых металлов наиболее надежные результаты дают адсорбционные измерения и, при идеальной поляризуемости электрода, определение положения минимума дифференциальной емкости диффузного слоя. В последнем случае полученные значения являются одновременно потенциалами нулевого как свободного ($\varphi_{\epsilon=0}$), так и полного ($\varphi_{Q=0}$) зарядов, которые, однако не совпадают в случае металлов группы платины, адсорбирующих водород.

Рекомендованные значения пнз (по н.в.э.)

Приведенные данные относятся к температуре около 25°, за исключением галлия ($t = 32^\circ$).

I. Жидкие металлы

Потенциалы нулевого полного и свободного зарядов

Металл	Раствор	Пнз	Ссылка
Ртуть	$c \rightarrow 0$	-0,193; -0,190	46; II
Галлий	$HClO_4, HCl$ $c \rightarrow 0$	-0,69±0,01	84
Ga + In (16,7%)	0,001 н $HClO_4$	-0,68±0,01	42
Амальга Tl (41,5%)	1 н Na_2SO_4	-0,65±0,01	74
Амальга In (64,6%)	1 н Na_2SO_4	-0,64±0,01	42

2. Твердые металлы, не адсорбирующие водород

Металл	Раствор	Пнз	Ссылка
Висмут	0,002н KF	-0,39±0,02	85
Свинец	0,001н NaF	-0,56±0,02	52
Кадмий	0,001н NaF	-0,75±0,02	52а; 86
Сурьма	0,002н KClO ₄	-0,15±0,02	87
Олово	0,0025н Na ₂ SO ₄	-0,43±0,02*	88
Таллий	0,001н NaF	-0,71±0,04	89
"	0,01н KCl	-0,76±0,04	89
Индий	0,003н NaF	-0,65±0,02	90
Медь	0,001н NaF	0,09±0,02	91
Серебро (I00)**	0,005н Na ₂ SO ₄	-0,65±0,02*	53
Серебро (II0)	0,01н NaF	-0,77±0,02	92
Серебро (III)	0,001н KF	-0,46±0,02	93
Серебро поликрист.	0,005н Na ₂ SO ₄	-0,67±0,03*	89
Золото (II0)	0,0025н NaF	0,19±0,02	94

3. Металлы группы платины

Пнз металлов, адсорбирующих водород, зависит от pH раствора /32а, 55, 56/. Здесь приведены лишь значения, относящиеся к pH 2 и pH 12. Подробнее pH зависимости даны в /95, 96/.

Металл	Раствор	$\varphi_{\varepsilon=0}$	$\varphi_{q=0}$	Ссылка
Платина	0,1н KF + 0,3н HF	0,185	0,23	97
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	0,16	0,23	96
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н NaOH	-	-0,25	95, 96
Палладий	0,1н Na ₂ SO ₄ + 0,02н H ₂ SO ₄	0,10	0,25	98
Родий	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,04	0,05	39
"	0,01н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,04	-	100
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н NaOH	-	-0,40	99
Иридий	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,06	0,095	101

* Исправлено на несимметрию электролита

** Бездислокационная грань

Точнее величину $\varphi_{Q=0}$ следует определять как потенциал полного нулевого заряда при постоянном μ_{H^+} (μ - химический потенциал), а величину, обозначенную здесь через $\varphi_{\varepsilon=0}$, как потенциал полного нулевого заряда при постоянном μ_H . В соответствии с этим определением ее правильнее было бы обозначать через $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$. $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ делается равным $\varphi_{\varepsilon=0}$, если все ионы H^+ вытеснены из ионной обкладки двойного слоя катионами фона и если можно пренебречь хемосорбционным взаимодействием с поверхностью электрода всех ионов, кроме иона H^+ /7/. Таким образом, помимо неоднократно обсуждавшегося вопроса о зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от pH раствора, возникает также вопрос о зависимости этой величины от μ_H . Работа в этом направлении проводится в настоящее время.

Л и т е р а т у р а

1. R.Perkins, T.Andersen, Modern Aspects of Electrochemistry, v.5, ed. J.O'M.Bockris, Plenum Press, N.Y., 1969, p. 203; русский перевод изд-во "Мир", 1972.
2. A.Frumkin, Svensk Kem. Tidskrift, 77, 300 (1965).
3. L.Campanella, J.Electroanalyt.Chem., 28, 228 (1970).
4. S.Trasatti, J.Electroanalyt.Chem., 33, 351 (1971).
5. J.O'M.Bockris, K.Veddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., 1970.
6. А.Фрумкин, О.Петрий, Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); J.Electroanalyt.Chem., 27, 81 (1970).
7. А.Фрумкин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 5; А.Фрумкин, О.Петрий, Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970).
8. W.Lorenz, Z.physikal.Chem., 248, 161 (1971).
9. А.Фрумкин, Н.Григорьев, И.Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1954).
10. A.Watanabe, J.Electrochem.Soc., 110, 72 (1963).
11. Л.Антропов, М.Герасименко, Ю.Герасименко, Укр.хим.журн., 36, 1218 (1970).
12. А.Гохштейн, ДАН СССР, 187, 601 (1969); Заводск.лаб., 36,

IO77 (I970).

- I3. B. Jakuszewski, Z. Kozlowski, Roczn. Chem., 36, 1873 (1962); 38, 96 (1964); Soc. Sc. Lodz Acta Chim., 2, 25 (1964); 10, 5 (1965); Z. Kozlowski, A. Nest там же 13, 21 (1968).
- I4. D. Grahame, E. Coffin, J. Cumming, M. Poth, J. Am. Chem. Soc., 71, 2978 (1949).
- I5. J. Randles, R. Whiteley, Trans. Farad. Soc., 52, 1509 (1956).
- I6. D. Schiffrin, Trans. Farad. Soc., 67, 3318 (1971).
- I7. J. Butler, J. Phys. Chem., 69, 3817 (1965); 70, 2312 (1966).
- I8. А. Фрумкин, Ф. Сервис, Ж. физ. химии, I, 52 (1930).
- I9. А. Frumkin, N. Polyanovskaya, B. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem. в печати.
20. H. Göhr, M. König, Z. physikal. Chem., N.F., 74, 115 (1971).
- 2I. А. Фрумкин, Е. Пономаренко, Р. Бурштейн, ДАН СССР, I49, II23 (1963).
22. T. Andersen, H. Perkins, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 86, 4496 (1964); T. Andersen, J. Anderson, D. Bode, H. Eyring, J. Res. Inst. Cat. Hokkaido, 16, 449 (1968); T. Andersen, J. Anderson, H. Eyring, J. Phys. Chem., 73, 3562 (1969).
- 22a. K. Bennewitz, J. Schulz, Z. physikal. Chem., 124, 115 (1926); K. Bennewitz, J. Bigalke, Z. physikal. Chem., (A) 154, 113 (1931).
23. D. Schiffrin, J. Electroanalyt. Chem., 23, 168 (1969).
24. J. Lawrence, J. Electrochem. Soc., 118, 259, 1596 (1971).
25. А. Гохштейн, Электрохимия, 2, I3I8 (1966); 4, 886 (1968); 5, 637 (1969); 6, 979 (1970); 7, 3, 594 (1971); Electrochimica Acta, 15, 219 (1970).
26. П. Ребиндер, Е. Венстрем, Ж. физ. химии, I9, I (1945); В. Лихтман, Е. Шукин, П. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во "Наука", М. 1962; В. Лихтман, Л. Кочанова, Д. Лейкис, Е. Шукин, Электрохимия, 5, 729 (1969).
27. Ф. Кукоз, С. Семенченко, Электрохимия, I, 1954 (1965); 2, 74 (1966); Исследования в области химических источников тока, Изд-во Новочеркасск. Политехн. ин-та, Новочеркасск, 1966, стр. 207.
28. А. Frumkin, A. Gorodetzkaia, B. Kabanov, N. Nekrassov, Phys. Zeitschr. Sowjetunion, 1, 225 (1932); A. Gorodetzkaia, B. Kabanov, там же 5, 418 (1934).

29. M. Vonnemay, G. Bronoel, O. Jonville, E. Levart, *Compt. Rend.* 260, 5262 (1965).
30. J. Morcos, H. Fischer, *J. Electroanalyt. Chem.*, 17, 7 (1968); J. Morcos, там же 20, 479 (1969); *Coll. Czech. Chem. Comm.* 36, 689 (1971).
31. И. Твердовский, А. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, 21, 819 (1971).
32. J. O'M. Bockris, R. Parry-Jones, *Nature*, 171, 930 (1953);
- 32a. J. O'M. Bockris, S. Argade, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 14, 1259 (1969).
33. A. Frumkin, *Z. Electrochem.*, 59, 807 (1955).
34. W. Palmaer, *Z. physikal. Chem.*, 25, 265 (1898); 28, 257 (1899); 36, 664 (1901).
35. J. Billiter, *Z. physikal. Chem.*, 45, 307 (1903).
36. Б. Брунс, Р. Бурштейн, Н. Федотов, М. Лившиц, *Acta physico-chim. URSS*, 8, 47 (1938); Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, 14, 441 (1940).
37. В. Тополев, О. Петрий, *Электрохимия*, 6, 1726 (1970); В. Казаринов, О. Петрий, В. Тополев, А. Лосев, *Электрохимия*, 7, 1365 (1971).
38. А. Фрумкин, О. Петрий, *ДАН СССР*, 196, 1387 (1971); Р. Нотоя, О. Петрий, С. Васина, А. Фрумкин, *Электрохимия*, 8, №6 (1972).
39. Н. Балашова, В. Казаринов, *Успехи химии*, 31, 1721 (1965); *Electroanalytical Chemistry*, ed. A. Bard, 2, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 136; В. Казаринов, *Электрохимия*, 2, 1170 (1966); 8, 393 (1972).
40. H. Dams, M. Green, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 466 (1963).
41. В. Казаринов, Г. Мансуров, *Электрохимия*, 2, 1358 (1966); А. Фрумкин, В. Казаринов, Г. Тысячная, *ДАН СССР*, 198, 145 (1971).
42. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev, *J. Electroanalyt. Chem.*, 33, 319 (1971).
43. М. Ворсина, А. Фрумкин, *ДАН СССР*, 24, 918 (1939); А. Фрумкин, *Изв. АН СССР, ОХН*, 3 (1940); *Trans Farad. Soc.*, 36, 117 (1940).
44. G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 2, 457 (1910).

45. O.Stern, Z.Elektrochem., 30, 508 (1924).
46. D.Grahame, J.Am.Chem.Soc., 76, 4819 (1954); Chem.Rev., 41, 441 (1947).
47. Д.Лейкис, К.Рыбалка, Э.Севастьянов, Двойной слой и адсорбция, Изд-во "Наука", М.1972.
48. А.Фрумкин, Н.Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
49. R.Parsons, F.Zobel, J.Electroanal.Chem., 2, 333 (1965).
50. Б.Дамаскин, Успехи химии, 30, 220 (1961).
51. Т.Борисова, Б.Эршлер, А.Фрумкин, Ж.физ.химии, 22, 925 (1948); Т.Борисова, Б.Эршлер, Ж.физ.химии, 24, 337 (1950).
52. К.Рыбалка, Д.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
- 52а. Д.Лейкис, В.Панин, К.Рыбалка, J.Electroanal.Chem., в печати.
53. Е.Будевски, Т.Витанов, Э.Севастьянов, А.Попов, Электрохимия, 5, 90 (1969).
54. Е.Аязян, ДАН СССР, 100, 473 (1955).
55. В.Хейфец, Б.Красиков, ДАН СССР, 109, 586 (1956); Ж.физ.химии, 31, 1992 (1957).
56. A.Frumkin, N.Balashova, V.Kazarinov, J.Electrochem.Soc., 113, 1011 (1966).
57. В.Левич, Б.Хайкин, Б.Графов, ДАН СССР, 153, 1374 (1963).
58. В.Елкин, В.Алексеев, Л.Кноц, Д.Лейкис, ДАН СССР, 199, 638 (1971).
59. G.Barker, A.Gardner, D.Sammon, J.Electrochem.Soc., 113, 1182 (1966).
60. Ю.Гуревич, А.Бродский, В.Левич, Электрохимия, 3, 1302 (1967); A.Brodsky, Yu.Gurevich, Electrochim.Acta, 13, 1245 (1968); А.Бродский, Ю.Гуревич, Итоги науки "Электрохимия 1968", ВИНТИ, 1970, стр.7.
61. Yu.Pleskov, Z.Rotenberg, J.Electroanal.Chem., 20, 1 (1969); Ю.Плесков, З.Ротенберг, В.Лакомов, Электрохимия, 6, 1787 (1970); Ю.Плесков, З.Ротенберг, Успехи химии, 41, 40, (1972); З.Ротенберг, В.Лакомов, Ю.Плесков, Электрохимия (в печати).
62. Я.Золотовицкий, Л.Коршунов, В.Бендерский, В.Бартенев, Изв.АН СССР, сер.хим., 1444 (1971).

63. J. Billiter, Z. Elektrochem., 8, 638 (1902); Ann. Phys., 11, 902, 937 (1903); Z. physikal. Chem., 49, 709 (1904); 51, 167, (1905); Trans. Am. Electrochem. Soc., 57, 351 (1930).
64. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1909, s. 245; Kapillarchemie, 4-te Aufl., 1930, B. 1, s. 335.
65. Н. Балашова, А. Фрумкин, ДАН СССР, 20, 449 (1938).
66. Н. Бах, Н. Балашова, Ж. физ. химии, 7, 43 (1936); Н. Балашова, Н. Бах, Ж. физ. химии, 10, 575 (1937); N. Bach, N. Balashova, Acta physicochim. URSS, 3, 79 (1935); 7, 899 (1937).
67. Т. Воропаева, Б. Дерягин, Б. Кабанов, ДАН СССР, 128, 981 (1959); Колл. журн., 24, 396 (1962); Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 257 (1963).
68. А. Фрумкин, А. Городецкая, Ж. физ. химии, 4, 529 (1933).
69. П. Луковцев, С. Левина, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, 13, 916 (1939).
70. Н. Федорович, Н. Паширо, А. Фрумкин, ДАН СССР, 86, 581 (1952).
71. Т. Калиш, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, 28, 801 (1954).
72. P. Delahay, M. Kleinerman, J. Am. Chem. Soc., 82, 4509 (1960); K. Avada, P. Delahay, A. Sundaram, J. Am. Chem. Soc., 83, 3396 (1961).
73. Н. Федорович, А. Фрумкин, X. Кейс, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
74. A. Frumkin, A. Gorodetzkaia, Z. physikal. Chem., 136, 215 (1928).
75. A. Frumkin, J. Chem. Phys., 17, 552 (1939); J. Coll. Sc., 1, 227 (1946).
76. P. Васенин, Ж. физ. химии, 27, 878 (1953).
77. В. Новаковский, Е. Укше, А. Левин, Ж. физ. химии, 29, 1847 (1955).
78. Б. Эршлер, Успехи химии, 21, 237 (1952).
79. Л. Антропов, Хим. технология, Харьковский ун-т, вып. 17, 75 (1971).
80. B. Jakuszewski, Bull. Acad. Pol. Sc., Ser. chim., 2, 11 (1961).
81. R. Ford, J. Pritchard, Trans. Farad. Soc., 67, 216 (1971).
82. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., 43, 570 (1937); 44, 562 (1938); J. Randles, Trans. Farad. Soc., 52, 1573 (1956).
83. Ю. Деллимарский, В. Кижно, Электрохимия, 5, 145 (1969).

84. I. Bagotskaia, A. Morozov, N. Grigoriev, *Electrochim. Acta*, 13, 873 (1968); А. Морозов, Н. Григорьев, И. Багоцкая, *Электрохимия*, 2, 1235 (1966).
 85. К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс, *Уч. Зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 57 (1969).
 86. В. Бартнев, Э. Севастьянов, Д. Лейкис, *Электрохимия*, 4, 745 (1968); 5, 1491 (1969).
 87. М. Хага, В. Паст, *Электрохимия*, 5, 618 (1969); *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 47 (1969).
 88. В. Бартнев, Э. Севастьянов, Д. Лейкис, *Электрохимия*, 6, 1868 (1970).
 89. И. Дагаева, Д. Лейкис, Э. Севастьянов, *Электрохимия*, 3, 891 (1967); неопубликованные данные.
 90. Н. Григорьев, И. Гедвилло, Н. Бардина, *Электрохимия*, 8, 409 (1972).
 91. Л. Егоров, И. Новосельский, *Электрохимия*, 6, 521 (1970).
 92. G. Valette, A. Hamelin, *Compt. Rend.*, 272, 602 (1971); 273, 320 (1971).
 93. Э. Севастьянов, Т. Витанов, Е. Будевски, А. Попов, *Электрохимия*, 8, 412, (1972).
 94. A. Hamelin, J. Lesoeur, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 714 (1971).
 95. A. Frumkin, O. Petry, *Electrochim. Acta*, 15, 391 (1970).
 96. О. Петрий, А. Фрумкин, Ю. Котлов, *Электрохимия*, 5, 476 (1969).
 97. Б. Подловченко, Н. Эпштейн, *Электрохимия*, 8, 613 (1972).
 98. В. Тополев, О. Петрий, *Электрохимия*, 6, 1726 (1970).
 99. А. Фрумкин, О. Петрий, А. Косая, *Электрохимия*, 4, 475 (1968); О. Петрий, А. Фрумкин, Ю. Котлов, *Электрохимия*, 6, 725 (1970).
 100. Н. Балашова, А. Косая, Н. Горохова, *Электрохимия*, 3, 656 (1967).
 101. О. Петрий, Нгуен ван Туе, *Электрохимия*, 5, 494 (1969); 6, 408 (1970).
-

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА НА ВИСМУТЕ

А.Р.Алумаа, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Поверхностная активность органических соединений на свободной поверхности раствора обусловлена только эффектом выжимания молекул из объема раствора, в то время как адсорбция на электродах сопровождается еще вытеснением с границы раздела адсорбированных молекул растворителя и специфическим взаимодействием молекул адсорбата с поверхностью металла. При этом, изменение свободной энергии адсорбции соединения при переходе от границы раздела раствора с воздухом к границе раздела металла с раствором, сильно зависит от строения (функциональная группа, длина цепи, π -электроны) органического соединения /1/.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей адсорбции ароматических соединений бензольного ряда на оплавленном висмутовом электроде методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ . Методика эксперимента приведена в ранее опубликованных работах /2/. Измерения проводились при температуре 20°C и частоте 200 гц. Нами были получены C, φ -кривые на висмуте в растворах бензола, толуола, фенола, циклогексанола, *o*-, *m*- и *p*-крезолов, анилина, *o*-, *m*- и *p*-толуидинов, бензойной и пентафторбензойной кислот, бензилового спирта, пиридина, пирокатехина, резорцина и гидрохинона, *o*-, *m*- и *p*-фенилендиаминов.

Как уже следует из сравнения C, φ -кривых висмута в растворах фенола (рис.1) и соответствующего гидроароматического соединения циклогексанола (рис.2), наличие в молекуле π -электронов существенно изменяет адсорбционное поведение органического соединения. Если на C, φ -кривых в растворах циклогексанола наблюдаются истинные адсорбционно-десорбционные максимумы как при отрицательно заряженной, так и положительно заряженной поверхности, то в случае фенола полная

десорбция имеет место лишь на отрицательно заряженной поверхности.

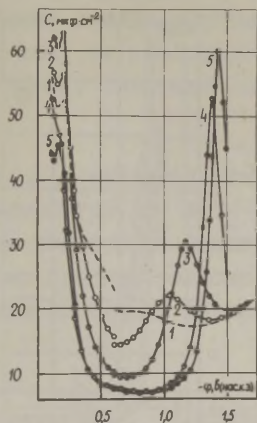


Рис.1. C, φ -кривые висмута в $0,1 \text{ N KF}$ и $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (анодная ветвь) с добавками фенола: 1 - 0; 2 - $0,01$; 3 - $0,05$; 4 - $0,3$; 5 - $0,5 \text{ M}$.

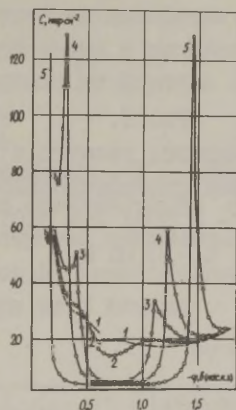


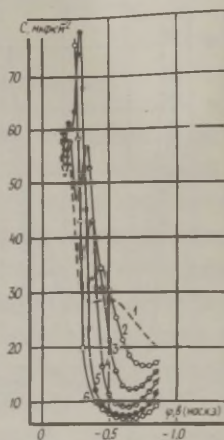
Рис.2. C, φ -кривые висмута в $0,1 \text{ N KF}$ и $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (анодная ветвь) с добавками циклогексанола: 1 - 0; 2 - $0,007$; 3 - $0,02$; 4 - $0,04$; 5 - $0,2 \text{ M}$.

На анодных ветвях C, φ -кривых дополнительная емкость выражается в виде истинных адсорбционно-десорбционных пиков только при адсорбции ароматических углеводородов (бензол и толуол) и пентафторбензойной кислоты (рис.3). В случае адсорбции замещенных, а особенно двухзамещенных производных бензола их десорбция под действием электрического поля затруднена из-за заметного π -электронного взаимодействия между молекулами адсорбата и положительными зарядами на поверхности висмута. Дополнительная емкость на положительно заряженной поверхности висмута в виде невысоких горбов при $\varphi = -0,18 \text{ в}$ (рис.1), аналогичных по форме с горбом на C, φ -кривой фона, обусловлено, видимо, частичной десорбцией молекул адсорбата в процессе их переориентации в более плоское расположение по мере увеличения положительного заряда электро-

да. Десорбция молекул пентафторбензойной кислоты с положительно заряженной поверхности висмута (рис.3), в отличие от

Рис.3.

C, φ -кривые висмута в I,0 н H_2SO_4 с добавками пентафторбензойной кислоты:
 1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,01; 4 - 0,02;
 5 - 0,03; 6 - 0,05 М.



бензойной кислоты, связана с большим сродством атомов фтора к электрону, приводящим к π -электронному истощению бензольного кольца.

Вид C, φ -кривых в растворах фенола (рис.1, кривая 5), о-, м- и п-крезолов, концентрация которых близка к насыщению, дает основание считать, что эти соединения образуют полимолекулярные слои на висмуте.

Для количественной характеристики адсорбционной активности соединения на висмуте полученные C, φ -кривые были подвергнуты к двукратному интегрированию. В качестве констант интегрирования использовался заряд ϵ поверхности в растворе фона при достаточно отрицательном потенциале электрода (полная десорбция органического вещества) и $\epsilon = 0$, потенциал которого определялся при каждой концентрации органического вещества в отдельных измерениях в разбавленных растворах электролита. При интегрировании C, φ -кривых в области потенциала катодных максимумов была учтена поправка на неравновесность кривых емкости /3/. Из рассчитанных таким образом электрокапиллярных кривых были определены значения снижения пограничного натяжения $\Delta \sigma$ для незаряженной поверхности вис-

мута и сопоставлены с соответствующими значениями для ртути и свободной поверхности раствора^ж. Результаты приведены в таблице в виде выигрыша свободной энергии адсорбции $|\Delta G_A|$ при переходе от свободной поверхности раствора к висмуте или ртути /4-8/. Значения $|\Delta G_A|$ были рассчитаны по формуле /5/

$$|\Delta G_A| = RT \ln \frac{c_1}{c_2} ,$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, c_1 и c_2 - концентрации органического соединения, вызывающие понижение, соответственно, пограничного натяжения границы раздела висмут/раствор и поверхностного натяжения свободной поверхности раствора на 5 дин/см.

Таблица

Соединение	$ \Delta G_A $ ккал/моль		Соединение	$ \Delta G_A $ ккал/моль	
	Ві	Нг		Ві	Нг
Фенол	1,0	1,8	Анилин	1,2	2,5
Циклогексанол	0,3	-	м-фенилендиамин	2,6	-
Гидрохинон	2,8*	3,7*	Бензойная к-та	1,3***	1,7**
Бензиловый спирт	1,3	-	Бензол	0	0,5
			Толуол	0,4	0,7

Как следует из табличных данных, изученные соединения на висмуте являются менее активными, чем на ртути, но значительно более активными (за исключением бензола), чем на границе раздела воздух/раствор. Разницы в значениях $|\Delta G_A|$ в зависимости от соединения находятся в интервале 0,3-1,3 ккал/моль. Причиной пониженной поверхностной активности изученных соединений на висмуте является более сильная адсорбция воды на

ж) Поверхностное натяжение раствора измерялось сталагмометрически.

*) Рассчитано при $\Delta\sigma = 4$ дин/см.

***) Рассчитано при $\Delta\sigma = 2,5$ дин/см.

*** С, φ - кривые измерялись в растворах K_2SO_4 , подкисленных с H_2SO_4 до рН = 3,7.

висмуте, чем на ртути /9/, а также менее сильное π -электронное взаимодействие молекул адсорбата с висмутом как с металлом с некоторыми полупроводниковыми свойствами /10/. Вклад π -электронного взаимодействия в значение $|\Delta G_A|$ при адсорбции на висмуте фенола в известной мере характеризуется разностью этой величины для фенола и циклогексанола, составляющей 0,7 ккал/моль.

Из таблицы следует, что $|\Delta G_A|$ имеет самые большие значения у соединений с двумя функциональными группами, а самые меньшие в случае ароматических углеводородов, причем у бензола поверхностная активность на висмуте не отличается от его активности на свободной поверхности раствора. Сильно повышенная поверхностная активность диоксибензолов и фенилендиаминов на ртути и висмуте является результатом плоской ориентации их молекул на межфазной границе раздела, что значительно облегчает как π -электронное взаимодействие, так и взаимодействие функциональных групп с поверхностью металла. Низкие значения $|\Delta G_A|$ у толуола и бензола связаны с их ориентацией в адсорбционном слое на висмуте, близкой к вертикальной, видимо, даже при малых заполнениях поверхности электрода.

По значениям $|\Delta G_A|$ изученные на висмуте однозамещенные производные бензола располагаются в ряду: бензиловый спирт > бензойная кислота > анилин > фенол. Наблюдающаяся последовательность соединений несколько отличается от такого-же ряда на ртути. Если на ртути $|\Delta G_A|$ у анилина на 0,7 ккал/моль больше, чем в случае фенола и бензойной кислоты, то на висмуте эта разница несколько меньше, видимо, из-за более сильной адсорбции воды. При этом $|\Delta G_A|$ в случае адсорбции бензойной кислоты даже несколько больше, чем при анилине.

Факторами, обуславливающими разницу в значениях $|\Delta G_A|$, являются сродство функциональной группы к металлу, плотность π -электронов в бензольном кольце, а также взаимодействие функциональной группы с молекулами воды в адсорбционном слое на электроде и свободной поверхности раствора. Оценить вклад каждого из этих факторов в суммарный выигрыш свободной энер-

гии адсорбции довольно трудно.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Вестник МГУ, ОХН, №5, 27(1967).
2. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.записки Тартуского гос. ун-та, вып.219, 63 (1968); Электрохимия, 4, 728 (1968).
3. Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина, Электрохимия, 7, 260 (1971).
4. Р.И.Каганович, Б.Б.Дамаскин, М.А.Суранова, Электрохимия, 7, 1158 (1971).
5. А.Н.Фрумкин, Р.И.Каганович, Э.С.Бит-Попова, ДАН СССР, 141, 670 (1961).
6. Р.И.Каганович, В.М.Герович, О.Ю.Гусакова, Электрохимия, 3, 946 (1967).
7. С.Л.Дяткина, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 5, 438 (1969).
8. Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина, В.К.Венкатесан, Электрохимия, 5, 524 (1969).
9. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 886, (1969).
10. П.П.Кузьменко, Н.Н.Новиков, Н.Я.Горицько, Сб.Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Изд-во "Наука и техника", Минск, 1965, стр. 241.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РТУТИ К ГАЛЛИЮ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

И.А.Багоцкая, Л.М.Дубова, Н.Б.Григорьев

Институт электрохимии АН СССР

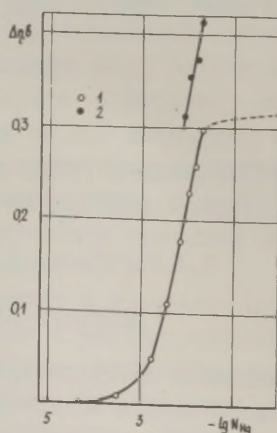
Имеющиеся в литературе данные по строению двойного электрического слоя и кинетике выделения водорода указывают на большую чувствительность электрохимических свойств галлия к присутствующим в нем примесям. Количественно влияние примесей в галлии на его свойства не изучено. Исследование влияния примесей в основном металле на его электрохимические свойст-

ва представляет и самостоятельный интерес, связанный с рассмотрением явления электрокатализа. В последнее время Батлер и сотрудники /1/ пришли к выводу, что каталитические свойства электродов определяются их объемными свойствами, "электронной структурой", а не составом поверхностного слоя. В пользу этих представлений приводятся, в частности, данные полученные в /1/ на сплаве ртути с галлием, согласно которым резкое изменение каталитических свойств электрода не сопровождается заметным изменением состава его поверхностного слоя. О составе поверхностного слоя в /1/ судили по смещению потенциала нулевого заряда сплава относительно потенциала нулевого заряда чистого галлия.

В настоящей работе проведено систематическое исследование зависимости водородного перенапряжения η на сплаве Hg-Ga в растворе 0,1 н HCl + 0,9 н KCl от концентрации ртути, изучено влияние анионов галлоидов на η на сплаве Hg-Ga в 1 н H₂SO₄, а также влияние добавок ртути к галлию на кинетику и механизм выделения водорода из нейтральных и щелочных растворов. Исследование проводилось на капельном и покоящемся электродах /2/. Чистота галлия соответствовала 99,9998 %.

Рис. I.

Зависимость $\Delta\eta = \eta_{\text{Hg-Ga}} - \eta_{\text{Ga}}$ от $\lg N_{\text{Hg}}$ в 1 - 0,1 н HCl + 0,9 н KCl и 2 - 1 н LiOH при $\lg i = -3,5$.



Зависимость $\Delta\eta = \eta_{\text{Hg-Ga}} - \eta_{\text{Ga}}$ от мольной доли ртути в сплаве приведена на рис. I. Из рисунка видно, что при $\lg i = -3,5$

на сплаве Hg-Ga при $N_{\text{Hg}} = 0,0214$ в 0,1 н HCl + 0,9 н KCl η лишь на 18 мВ ниже, чем на чистой ртути в том же растворе^ж. Полученное в работе при $N_{\text{Hg}} = 0,0164$ значение $\Delta\eta = 270$ мВ близко к величине приведенной в /1/ для сплава той же концентрации. По данным /1/ $\Delta\eta = 280$ мВ^{жж}.

На основании электрокапиллярных кривых, измеренных Фрумкинским и Поляновской в растворе 1 н KCl на сплаве Hg-Ga с различным содержанием ртути /3/ в /4/ была рассчитана адсорбция ртути Γ_{Hg} при потенциале -1,25 по н.к.э., соответствующем среднему значению потенциала электрода при $\lg i = -3,5$ в исследованной области изменения N_{Hg} . Расчет показал, что при $N_{\text{Hg}} = 0,0143$ предельное значение Γ_{Hg} не достигается, $\Gamma_{\text{Hg}} = 4,3 \cdot 10^{-9}$ моль/см² ~~жжж~~. Если предположить, что поверхностный слой сплава совершенно свободен от галлия и радиус атома ртути в металлической ртути равен $1,55 \cdot 10^{-8}$ см, то рассчитанное значение Γ_{Hg} соответствует адсорбированному слою ртути $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ см, т.е. двум атомным слоям. Приведенные данные показывают, что добавление ртути к галлию, вопреки представлениям Батлера и сотрудников, сопровождается ее существенной адсорбцией.

Анионы галоидов на сплаве Hg-Ga ($N_{\text{Hg}} = 0,0164$), также как и на ртути, понижают перенапряжение водорода, однако на меньшую величину.

Измерения поляризационных кривых на сплавах Hg-Ga в щелочных и нейтральных растворах, содержащих катионы щелочных

ж) Предельная растворимость ртути в галлии соответствует 0,0214 мольным долям.

жж) Величина $\Delta\eta$ для одного и того же сплава несколько изменяется с поляризацией электрода из-за различного наклона поляризационных кривых на сплаве и чистом галлии. На галлии $\beta = 0,110$, на сплаве, в зависимости от концентрации ртути, $\beta = 0,110-0,130$.

жжж) Рассчитать Γ_{Hg} при значениях $N_{\text{Hg}} > 0,0143$ не представлялось возможным, т.к. максимальная концентрация ртути в сплаве при измерении электрокапиллярных кривых в /3/ соответствовала 0,0143.

металлов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ показали, что в исследованных растворах $\varphi, \lg i$ -кривые состоят из двух прямолинейных участков с различным наклоном (рис.2, кривая 2). Наклон первого участка поляризационных кривых, соответствующего низким плотностям тока, $b_I \sim 0,115-0,125$ в и не зависит от природы катиона в растворе. Емкость электрода на этом участке, вычисленная из кривой спада потенциала во времени, $C \sim 20-25 \text{ мкФ/см}^2$, близка к емкости двойного электрического слоя $C_{\text{дс}}$ при этих потенциалах и не зависит от времени предварительной катодной поляризации. На втором участке C на много больше $C_{\text{дс}}$ и растет с увеличением времени предварительной катодной поляризации электрода. Наклон второго участка поляризационных кривых меньше, чем первого и зависит от природы катиона в растворе (рис.3). В растворах, содержащих катионы Na^+ , K^+ и Cs^+ $b_{II} \sim 0,020-0,030$, в растворе, содержащем Li^+ , $b_{II} \sim 0,060$. При поляризации электрода плотностями тока, соответствующими второму участку, электрод со временем теряет блеск и становится грязно-серого цвета. При прекращении катодной поляризации блеск электрода постепенно восстанавливается.

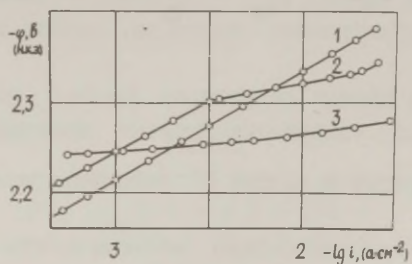


Рис.2.

Рис.2. $\varphi, \lg i$ -кривые в I н NaCl (I н NaOH) при различных значениях N_{Hg} : 1 - $N_{\text{Hg}} = 0,0080$; 2 - $N_{\text{Hg}} = 0,0106$; 3 - $N_{\text{Hg}} = 0,0214$.

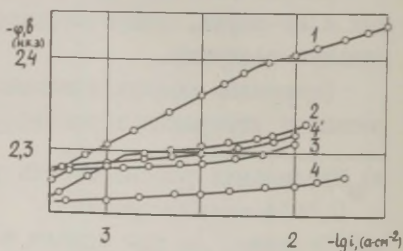
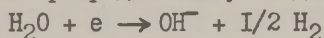


Рис.3.

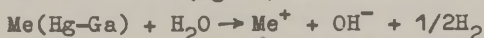
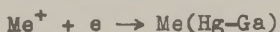
Рис.3. $\varphi, \lg i$ -кривые при $N_{\text{Hg}} = 0,0214$ в растворах: 1 - I н LiCl ; 2 - I н CsCl ; 3 - I н KCl ; 4 - I н NaCl ; 4' - 0,1 н $\text{NaCl} + 0,9$ н LiCl .

Потенциал, соответствующий переходу от первого участка φ , lgi-кривой ко второму, зависит от концентрации ртути в сплаве и природы катиона в растворе. Чем выше N_{Hg} , тем при более положительных потенциалах происходит переход от первого участка поляризационной кривой ко второму (рис.2). При $N_{\text{Hg}} = \text{const}$ потенциал перехода в растворах исследованных катионов смещается в отрицательную сторону в следующей последовательности: Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+ (рис.3).

Из полученных данных следует, что первый участок поляризационных кривых соответствует электрохимическому выделению водорода за счет разряда молекул воды



На втором участке преимущественно разряжаются катионы щелочных металлов и, также как и на ртутном электроде /5/, водород начинает выделяться по химическому механизму в результате химического взаимодействия атомов разрядившихся катионов щелочных металлов с молекулами воды



Из рисунка 3 (кривые 4, 4') видно, что уменьшение концентрации разряжающегося катиона щелочного металла в 10 раз приводит к смещению участка поляризационной кривой, соответствующего его разряду, в сторону отрицательных значений потенциала на $\sim 40-50$ мВ.

На сплавах Hg-Ga разряд катионов щелочных металлов происходит при более отрицательных значениях потенциала, чем на ртути.

Участки поляризационных кривых, соответствующие непосредственному разряду молекул воды, на сплавах Hg-Ga, также как и на других электродах, в растворах содержащих Li^+ , Na^+ и K^+ совпадают. В растворе, содержащем катион Cs^+ , φ , lgi-кривые смещены в сторону менее отрицательных значений потенциала на 10-30 мВ в зависимости от N_{Hg} .

Следует отметить, что при $N_{\text{Hg}} = \text{const}$ $\Delta\eta$ в случае разряда молекул воды больше, чем в случае разряда ионов гидроксония (рис.1). Полученный результат соответствует данным на ртути и галлии по соотношению констант α в уравнении Та-

феля для реакции разряда молекул воды и ионов гидроксония. На ртути константа в щелочных растворах на 0,3 в выше, чем в кислых /6/ и на галлии соответственно на 0,15 в /7/.

Л и т е р а т у р а

1. I. Butler, I. Giner, I. Parry, Surf. Sc., 18, 140 (1969).
2. Е.А.Прейс, К.Сабо, С.Райчева, И.А.Багоцкая, Электрохимия, 2, 1209 (1966).
3. Н.С.Поляновская, А.Н.Фрумкин, Электрохимия, 3, 1129 (1967).
4. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev, J. Electroanal. Chem., 33, 319 (1971).
5. В.Н.Коршунов, З.А.Иофа, ДАН СССР, 141, 143 (1961);
А.Н.Фрумкин, В.Н.Коршунов, З.А.Иофа, ДАН СССР, 141, 413 (1961).
6. В.Н.Коршунов, А.Н.Фрумкин, Т.В.Иванова, Электрохимия, 4, 1120 (1968).
7. И.А.Багоцкая, Диссертация, Институт электрохимии АН СССР, Москва 1970 г.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА НИКЕЛЕ

Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, С.А.Лилин, Л.А.Бекетаева

Институт электрохимии АН СССР

В настоящее время нет систематических данных по адсорбционному поведению никеля в различных электролитах, которые позволили бы сделать определенные заключения о строении двойного электрического слоя на границе никель/электролит. Такие данные, однако, необходимы для объяснения электрохимического и каталитического поведения никеля в разных условиях.

В настоящей работе исследовалась кинетика адсорбции и обмена, а также зависимости величин адсорбции катионов Na^+ , Tl^+ , Cd^{2+} и анионов SO_4^{2-} , Br^- , H_2PO_4^- на гладком и порошковом никеле от потенциала, pH и концентрации растворов.

Измерения адсорбции производились методом радиоактивных индикаторов по радиоактивности раствора /I/ на порошковом, и по радиоактивности электрода без вынесения его из раствора /2/, на компактном никеле. Порошковый никель получался восстановлением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при 300°C в токе водорода и без соприкосновения с воздухом переводился в раствор. Истинная поверхность его определялась методом БЭТ и составляла $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Компактный никель обезжиривался спиртом, зачищался стеклянным порошком, отмывался в бидистилляте, катодно восстанавливался в $0,05 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$ и отмывался в насыщенном водородом бидистилляте. Затем без сообщения с внешней атмосферой он погружался в рабочий раствор. Истинная поверхность компактного никеля определялась путем сопоставления величин адсорбции Na^+ или Tl^+ на электродах электрополированных, прокатанных и зачищенных стеклянным порошком. Предполагалось, что фактор шероховатости (f) полированного никеля равен 3. Вычисленный по отношению к нему f используемых электродов составлял 25–30. Воспроизводимость результатов была удовлетворительная, особенно в щелочных растворах. Потенциалы измерялись против обратимого водородного электрода в том же растворе (φ_n).

В $1 \cdot 10^{-3}$ н растворах Na_2SO_4 , CdSO_4 и Tl_2SO_4 при уменьшении концентрации H^+ -ионов наблюдалось увеличение адсорбции (Γ) катионов Na^+ и Ca^{2+} в интервале рН 0,3–3,0, а Tl^+ в интервале рН 0,3–2,0. С дальнейшим ростом рН адсорбция всех этих катионов оставалась постоянной. Эти результаты свидетельствуют о преимущественной адсорбируемости катионов Na^+ , Ca^{2+} и Tl^+ перед катионами H^+ . Наблюдалась линейная зависимость между $\lg \Gamma$ и $\lg c$ в случае адсорбции катионов Na^+ . Адсорбция их при всех концентрациях и рН растворов происходит быстро (минут) и вполне обратимо. Обмен адсорбированных катионов Na^+ с теми же ионами раствора и десорбция в воде происходит менее, чем за минуту, что свидетельствует о слабой связи этих катионов с поверхностью никеля.

Зависимость величин адсорбции Na^+ от потенциала имеет сложный вид (рис. I). При изменении φ_n от наиболее отрицательных значений в анодную сторону наблюдается спад адсорб-

ции Na^+ в кислых и щелочных растворах, что по-видимому, отражает уменьшение отрицательного заряда поверхности никеля.

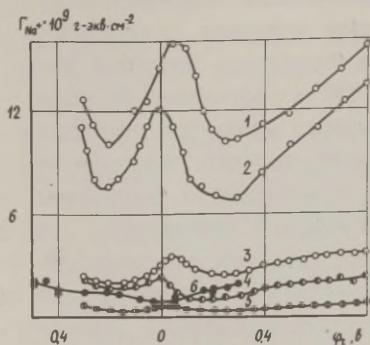


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость адсорбции катионов Na^+ от потенциала в случае порошкового (кривые 1-5) и гладкого (кривая 6) никеля в растворах: 1 - $1 \cdot 10^{-1}$ н NaOH + $1 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4 ; 2 - $1 \cdot 10^{-1}$ н NaOH ; 3 - $1 \cdot 10^{-2}$ н NaOH + $1 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4 ; 4 - $2 \cdot 10^{-2}$ н NaOH ; 5 - $1 \cdot 10^{-2}$ н NaOH ; 6 - $1 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ н H_2SO_4 .

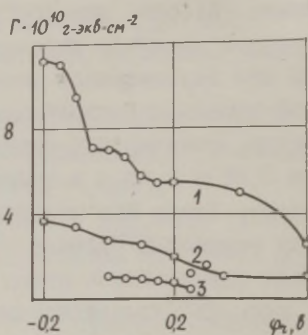


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость величин адсорбции Tl^+ и Cd^{2+} от потенциала гладкого никеля в $1 \cdot 10^{-3}$ н растворах Tl_2SO_4 (кривая 1), CdSO_4 (кривая 2) и Na_2SO_4 (кривая 3) с pH 3.

Из потенциостатических i, φ_n -кривых, полученных в том же растворе, что и кривая 6 рис. 1, следует, что до $\varphi_n < 0,2$ в происходит активное растворение никеля, что не препятствует адсорбции Na^+ . Пассивация гладкого никеля начинается при $\varphi_n = 0,2$ в, затем вновь наблюдается активация и лишь при $\varphi_n = 0,35$ в наступает полная пассивация никеля. Эти данные согласуются с данными /3/, относящимися к 1 М H_2SO_4 . Появление двух максимумов на i, φ -кривых объяснено в /3/ активирующим действием адсорбированных анионов SO_4^{2-} . По нашим данным адсорбция анионов SO_4^{2-} из $1 \cdot 10^{-3}$ н и $1 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4

с рН 2 и 3 наблюдается при всех значениях φ_n , возрастая с их изменением в анодную сторону. Величины адсорбции SO_4^{2-} в области $\varphi_n = -0,3-0,0$ в меньше, чем Na^+ . Адсорбция SO_4^{2-} протекает медленно и является малообратимой. Так, например, обмен адсорбированных при катодных потенциалах анионов SO_4^{2-} за 30 минут происходит на $\sim 75\%$ от исходного количества.

Для анионов H_2PO_4^- и Br^- в аналогичных условиях адсорбция при катодных потенциалах близка к нулю и возрастает с ростом φ_n . Обмен анионов фосфорной кислоты протекает почти так же медленно, как и анионов серной кислоты. Обмен анионов Br^- происходит значительно быстрее. Эти данные указывают на специфическую адсорбцию анионов SO_4^{2-} на никеле, которая может в определенной степени влиять на адсорбцию Na^+ . Такое влияние наблюдается в подщелоченных растворах Na_2SO_4 (кривые I, 3 рис. I). В этих случаях, по-видимому, специфически адсорбированные анионы SO_4^{2-} притягивают своим зарядом катионы Na^+ . В щелочных растворах, однако, основную роль играет степень окисления поверхности никеля и образование на ней фазовых окислов.

Ход потенциодинамических i, φ -кривых в 0, I и KOH показывает, что адсорбция кислорода на никеле начинается при $\varphi_n = -0,15$ в /4/. При $\varphi_n = 0,11$ в образуется $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /5/. Из адсорбционных кривых рис. I. видно, что в области φ_n , соответствующих началу адсорбции кислорода, происходит возрастание адсорбции катионов Na^+ , которая при $\varphi_n = 0,0$ в в растворах NaOH и при $\varphi_n = 0,05$ в при наличии в них анионов SO_4^{2-} , проходит через максимум. Эти данные указывают на участие катионов Na^+ и анионов SO_4^{2-} в образовании окисных слоев на никеле. При φ_n , соответствующих образованию окисла $\text{Ni}(\text{OH})_2$, адсорбция Na^+ снижается, но при $\varphi_n > 0,3$ в вновь заметно возрастает. В /4/ при $\varphi_n = 0,28$ в наблюдался пик на i, φ -кривых, объясненный образованием фазового окисла $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Это значение φ_n отражает наступление нового состояния поверхности никеля. Катионы Na^+ включаются, по-видимому, в состав пассивирующих пленок. Количество их при $\varphi_n = 0,8$ в в 0, I и NaOH соответствует 2,3 монослоя.

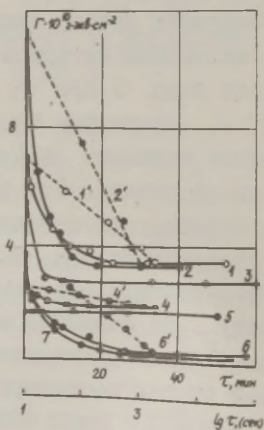
Адсорбция катионов Tl^+ и Ca^{2+} на гладком никеле из под-

кисленных $1 \cdot 10^{-3}$ н растворов Tl_2SO_4 и $CdSO_4$ протекает во времени, значительно больше, чем адсорбция Na^+ . Для случая Tl^+ стационарные величины адсорбции при всех φ_k устанавливаются за 15–20 минут. Кинетика адсорбции Cd^{2+} зависит от φ_k . При $\varphi_k = 0,0$ в стационарное значение адсорбции достигается за 60 минут, а при $\varphi_k > 0,1$ в – за 15–20 минут. Для предельных адсорбций обоих катионов наблюдается логарифмическая изотерма с насыщением в случае Cd^{2+} при $c = 10^{-4}$ н и в случае Tl^+ при $c = 10^{-3}$ н.

При $\varphi_k = 0,0$ в предельные степени заполнения поверхности в случае Cd^{2+} составляют 0,05, в случае Tl^+ – 0,28. Для катионов Na^+ в тех же условиях степень покрытия равна 0,02. Адсорбция Cd^{2+} и Tl^+ с изменением φ_k от –0,2 в в анодную сторону непрерывно падает, однако, наклон адсорбционных кривых не остается постоянным (рис.2). Спад адсорбции с ростом φ_k , по-видимому, связан с уменьшением отрицательного заряда поверхности никеля. Отсутствие монотонности этого спада отражает изменения состояния поверхности никеля с φ_k . Данные по обмену катионов Cd^{2+} и Tl^+ с теми же катионами растворов показывают, что прочность связи для Cd^{2+} и Tl^+ и зависимость ее от φ_k различны (рис.3). В обоих случаях об-

Рис.3.

Зависимость адсорбированного количества катионов Tl^+ (кривые 1–3) и Cd^{2+} (кривые 4–7) от времени обмена с теми же катионами в растворах $1 \cdot 10^{-3}$ н Tl_2SO_4 и $CdSO_4$ при разных потенциалах адсорбции-обмена. Та же зависимость в координатах $\Gamma, \lg \tau$ ($1', 2', 4', 6'$). 1, 1', 6, 6' – 0,0 в; 2, 2', 7 – –0,2 в; 3 – 0,2 в; 4, 4' – 0,1 в; 5 – 0,3 в.



мен протекает медленно, но в случае Cd^{2+} более полно, чем в случае Tl^+ . В первом случае наблюдается замедление обмена с ростом φ_k , а во втором — ускорение обмена. В обоих случаях в координатах $\Gamma, \lg t$ кинетические кривые адсорбции и обмена линейны. Из полученных данных можно заключить, что адсорбция Cd^{2+} и Tl^+ на никеле имеет специфический характер. Наблюдаемые различия связаны, по-видимому, с природой катионов и характером взаимодействия их с поверхностью никеля, состояние которой изменяется с φ_k .

Л и т е р а т у р а

1. Н.А.Балашова, Н.С.Меркулова, Тр.Ин-та физ.хим. АН СССР, вып.6, Новые методы физ.хим.исследов., стр.12, М., 1957.
2. В.Е.Казаринов, Электрохимия, 2, 1170 (1966).
3. Я.М.Колотыркин, Защита металлов, 3, 131 (1967); Н.Я.Бунэ, Защита металлов, 1, 168 (1965); 3, 50 (1967).
4. Н.А.Шумилова, Гу-Лин-ин, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 3, 460 (1967).
5. В.М.Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы, Изд-во ИЛ, М., 1954.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В.В.Батраков, Ю.Диттрих, А.Н.Попов

Московский государственный университет

Вопрос о влиянии структуры поверхности металла на адсорбцию поверхностно-активных веществ и ионов в последнее время привлекает все большее внимание исследователей, что связано с необходимостью учета состояния поверхности при изучении адсорбционного и электрохимического поведения твердых электродов /1/.

В настоящей работе было проведено сравнительное изучение адсорбционного поведения основных граней монокристалла

и поликристаллических образцов меди в I н H_2SO_4 и 0, I н Na_2SO_4 , методами поляризационных кривых и импедансных измерений. Использовалась медь, содержащая 99,999 % Cu. Поликристаллические пластинки после холодной прокатки (деформация 90 %) подвергались отжигу при $500^{\circ}C$ в течение 6 часов в вакууме и водороде. Монокристаллы с помощью электроискрового метода разрезались по граням (I00), (II0) и (III), которые затем полировались механически и подвергались длительной электрополировке в фосфорной кислоте для удаления деформированного слоя металла. Контроль за состоянием граней осуществлялся рентгенографически и с помощью метода ямок травления. Плотность дислокаций для отдельных граней составляла $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$.

В кислых растворах оценка адсорбционной активности электродов проводилась в основном с помощью поляризационных измерений, т.к. импедансные измерения были затруднены из-за экранирующего действия выделяющегося водорода.

Измерения катодных поляризационных кривых в I н H_2SO_4 показали, что структура поверхности не оказывает значительного влияния на перенапряжение выделения водорода. Ранее подобные наблюдения были сделаны для железа и цинка, а также меди в кислых и щелочных растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ /2-5/. Действие структуры на перенапряжение водорода проявляется при введении в раствор поверхностно-активных анионов галоидов. Как известно, анионы Cl^- , Br^- и I^- , адсорбируясь на меди, повышают перенапряжение водорода в сернокислых растворах, что связано с понижением теплоты адсорбции атомарного водорода /6,7/. Согласно нашим исследованиям, повышение перенапряжения водорода в присутствии Cl^- -ионов возрастает для следующего ряда поверхностей: (III) < (I00) ~ поликристаллическая пластинка (II0). Возрастание адсорбционной активности при переходе от грани (III) к (II0) соответствует уменьшению ретикулярной плотности и может быть объяснено возрастанием свободной поверхностной энергии граней, которое соответствует ряду (III) < (I00) < (II0).

Поведение поликристаллической пластины по характеру дей-

ствия анионов Cl^- на ход поляризационной кривой близко к поведению грани (100), что обусловлено близостью текстуры пластины к грани (100) /8/. При потенциале $\varphi = -0,6$ в (по н.в.э.) наблюдается слияние кривых, измеренных в растворе фона и в растворе, содержащем 10^{-2} и HCl , что указывает на десорбцию анионов Cl^- (см.рис.1). Последнее подтверждается результатами емкостных измерений.

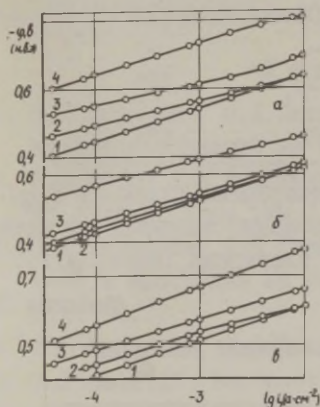


Рис.1.

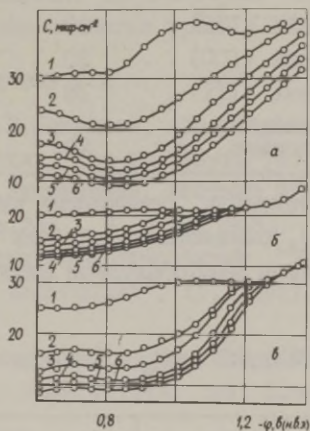


Рис.2.

Рис.1. Поляризационные кривые выделения водорода на грани (110) (а), грани (111) (б) монокристалла и поликристаллическом (в) медном электроде в I и H_2SO_4 с добавками: 1 - 0; 2 - 10^{-3} и KCl ; 3 - 10^{-3} и KBr ; 4 - 10^{-3} и KI .

Рис.2. Кривые дифференциальной емкости, измеренные на грани (110) (а), грани (111) (б) монокристалла и поликристаллическом медном электроде (в) в O_2 и Na_2SO_4 с добавками БТА: 1 - 0; 2 - 10^{-6} ; 3 - 10^{-5} ; 4 - 10^{-4} ; 5 - 10^{-3} ; 6 - 10^{-2} М.

Влияние анионов Br^- и особенно I^- на перенапряжение водорода выражено сильнее (см.табл.1). Согласно результатам поляризационных измерений, порядок расположения граней по их адсорбционной активности сохраняется. На поляризационных

кривых при более катодных потенциалах имеется участок с меньшим наклоном, соответствующий началу десорбции анионов (см. рис. I).

Таблица I

Повышение перенапряжения водорода (мВ) в I и II H_2SO_4 при введении галоидных ионов при $i = 10^{-4}$ а/см²

Электрод	10^{-2} н КСI	10^{-3} н КВг	10^{-3} н KI
Грань (IIO)	40	100	183
Грань (IOO)	30	-	-
Грань (III)	18	32	135
Поликрист. пластина	30	63	153

Потенциалы, отвечающие началу десорбции (излом на φ , $\lg i$ -кривой), смещаются в область отрицательных значений по мере увеличения адсорбционной активности электрода (см. табл. 2).

Таблица 2

Потенциал излома (мВ) на φ , $\lg i$ -кривых (по н.в.э.)

Электрод	КВг		KI	
	10^{-3} н	10^{-1} н	10^{-4} н	10^{-3} н
Грань (IIO)	610	630	750	770
Грань (III)	480	550	600	620
Поликрист. пластина	545	575	-	-

Снижение наклона поляризационной кривой в присутствии KI на поликристаллическом электроде не наблюдается, что указывает на более прочную адсорбцию аниона на поликристалле.

Значительное влияние структуры поверхности обнаруживается при изучении адсорбции анионов галоидов и органических веществ (нафталин, бензотриазол) в нейтральных растворах. Как следует из рис. 2, наибольшее снижение емкости в присутствии бензотриазола (БЗТА) наблюдается на грани (IIO), а наименьшее на грани (III), что свидетельствует о более высо-

кой адсорбционной активности грани (IIО). Поликристаллический электрод занимает по адсорбционной активности промежуточное положение. Более высокие значения емкости и небольшой максимум на грани (IIО) в 0,1 н Na_2SO_4 , по-видимому, связаны с адсорбцией некоторого количества атомарного водорода при этих потенциалах. Десорбция БЗТА на грани (III) начинается при менее отрицательных потенциалах по сравнению с поликристаллическим электродом и гранью (IIО). Измерения емкости в присутствии нафталина также показали, что наиболее активной гранью по адсорбционным свойствам является грань (IIО).

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968 г.
2. З.А.Иофа, В.В.Батраков, Ю.А.Никифорова, Вестник МГУ, №6, II (1967); (сер.хим.), *Sov. Sci.*, 8, 573 (1968).
3. В.В.Батраков, А.И.Сиднин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970г. стр. 98.
4. И.В.Кудряшов, Л.А.Фалин, *Электрохимия*, 7, 1770 (1971).
5. R.Piontelli, Bertocci Ugo, C.Tampelenizza, *Ist. Lomb. (Rend. sci.)*, 91, 378 (1957).
6. М.Мяги, М.Пярноя, У.Пальм, Уч.зап.Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 83 (1969).
7. У.Пальм, М.Пярноя, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 265, 34 (1970).
8. З.А.Иофа, В.А.Макарова, *Электрохимия*, I, 230 (1965).
9. С.С.Барретт, Структура металлов, Металлургиздат, М., 1948 г.

О МЕХАНИЗМЕ СОВМЕСТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ НА КАТОДЕ ВОДОРОДА
С НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

С.И.Березина, Л.В.Бурнашева, А.Н.Гильманов,
Р.М.Сагеева, А.В.Ильясов, Б.Г.Явишев

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова АН СССР

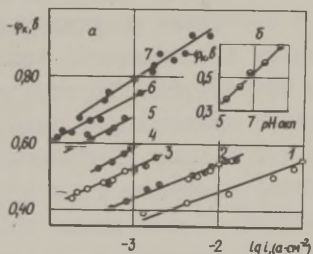
Принцип о независимости протекания сопряженных электродных реакций, впервые высказанный А.Н.Фрумкинским /1/ и подтвержденный за последние годы в ряде экспериментальных исследований, имеет существенное значение для выяснения закономерностей электрохимической кинетики совместных реакций. Одним из основных требований независимости протекания электродных реакций является отсутствие заметных изменений свойств среды и состояния поверхности электрода. Однако такие изменения могут иметь место и в ряде случаев для понимания механизма совместных электрохимических реакций существенно выявить роль указанных факторов. Несмотря на значительное количество работ, выполненных в этом направлении, многие вопросы остаются недостаточно изученными. В частности, не совсем выяснена роль сдвига сольватационных равновесий, который имеет существенное значение при одновременном выделении на катоде водорода и восстановлении комплексов металлов.

В настоящей работе изучался механизм совместного выделения водорода с никелем и медью в зависимости от анионного состава раствора, концентрации ионов металлов, рН и температуры электролита. Наряду с чисто электрохимическими методами исследования в работе применялся метод спинового эха /ЯМР/ и метод ЭПР.

На рис.1а представлены полулогарифмические поляризационные кривые выделения водорода из 0,9 М растворов хлорида, сульфата и перхлората никеля с различными значениями рН в объеме (кривые 1-5). Кривые построены с учетом рН оклокатодного пространства (ОКП), который определялся по методике, описанной в /2/. Изменение рН ОКП для отдельных

точек поляризационной кривой допускалось в пределах 0,2–0,3 единиц. Все поляризационные кривые в рассматриваемой области плотностей тока прямолинейны. Величина коэффициента β изменяется в пределах 95–120 мВ, что соответствует литературным данным /3/. Линейная зависимость потенциала электрода от рН ОКП для постоянной плотности тока (рис. 1б) отве-

Рис. 1 а) Парциальные поляризационные кривые выделения водорода для 0,9 М растворов NiSO_4 (○), NiCl_2 (◊), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (●) и для раствора NiSO_4 (0,1–0,5 М) с добавкой этилендиамина (0,1–0,5 М) (◐), построенные с учетом рН ОКП: 1– 5,4; 2 – 5,9; 3 – 7,1; 4 – 7,6; 5 – 8,4; 6 – 9,3; 7 – 10–13. б) Зависимость потенциала электрода от рН ОКП



при $i_{\text{H}}=1,25 \text{ ма/см}^2$. Концентрация соли никеля 0,9 моль/л. чает первому порядку реакции по ионам водорода в уравнении электрохимической кинетики

$$i = k [\text{H}_3\text{O}^+] \exp \left(\frac{-F\psi}{RT} \right).$$

Влияние кислотности раствора на кинетику выделения водорода в области более высоких значений рН исследовалось в растворах сульфата никеля, содержащих этилендиамин, в присутствии Na_2SO_4 в качестве фона. Как следует из рис. 1 (кривая 7), выделение водорода в этом случае происходит при более отрицательных потенциалах, однако изменение рН ОКП в области 10–13 единиц существенного влияния на скорость процесса не оказывает. Последнее согласуется с литературными данными по выделению водорода на никелевом электроде из щелочных растворов /4/.

Изменение концентрации ионов никеля в изученных растворах не оказывает влияния на скорость электрохимической реакции разряда ионов водорода. Эффективная энергия активации, рассчитанная из линейной зависимости логарифма силы тока от обратной температуры при перенапряжении $-0,4 \text{ в}$, имеет для хлоридных и перхлоратных растворов близкие значения

($\sim 13,7$ ккал/моль).

Совокупность приведенных экспериментальных данных свидетельствует о том, что разряд ионов водорода, протекающий одновременно с восстановлением комплексов никеля, подчиняется закономерностям электрохимической кинетики.

Вместе с тем изменение кислотности в ОКП, происходящее при значительных плотностях тока по иону водорода, может привести к сдвигу сольватационных равновесий, изменению структуры и состояния разряжающихся комплексных ионов металлов. Поскольку в большинстве комплексных ионов металлов во внутренней сфере координируются протонсодержащие лиганды, то особый интерес представляет получение информации о состоянии протонов как в самих комплексах, так и в окружающем их растворе, а также выяснение роли этого фактора в электрохимических реакциях. С этой целью проводилось измерение времен магнитной спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2) протонов в растворах комплексов никеля и меди в широкой области рН.

На рис. 2 представлены кривые изменения T_1 при увеличении рН сульфатных растворов никеля (кривая 1) и зависимость потенциала выделения никеля от кислотности электролита при постоянной плотности тока (кривая 2). При возрастании рН от 0,5 до $\sim 3,0$ единиц наблюдается увеличение T_1 , т.е. уменьшение скорости магнитной релаксации протонов. В растворах с низкими значениями рН скорость релаксации протонов выше, чем в более щелочных растворах, что связано с ускорением реакции переноса протонов между гидратной сферой и раствором /5/. Максимальное значение T_1 достигается при рН раствора ~ 3 . Повышение рН выше 3 (вплоть до рН начала гидратообразования) заметного влияния на T_1 не оказывает, равно как и на поляризацию электрода. Антибатный ход кривых изменения поляризации никелевого электрода и изменения T_1 от рН указывает на то, что перенапряжение восстановления аквакомплексов никеля зависит от состояния протонсодержащих лигандов.

Роль эффекта протонного обмена в электрохимическом поведении комплексов металлов может проявиться также при восстановлении пирофосфатных комплексов меди, для которых устано-

лено характерное смещение ионно-сольватационных равновесий при изменении рН /6/.

Рис.2. Зависимость T_I и потенциала выделения никеля при $i_{Ni} = 0,66 \text{ а/см}^2$ от рН растворов $NiSO_4$: 1 - 0,01 М; 2 - 0,9 М.

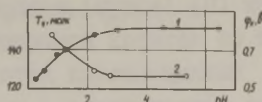
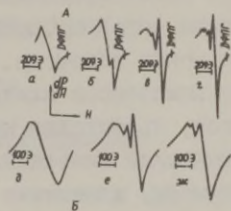
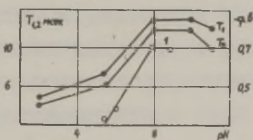


Рис.3 А) Спектры ЭП комплексов $Cu(II)$ в 0,3 М растворе $K_4P_2O_7$: а - г, снятые в процессе катодного восстановления кислого раствора при $i = 5 \text{ ма/см}^2$, д-ж - для препаративных растворов 0,1 М $CuSO_4 + 0,2 \text{ М } K_4P_2O_7$ со значениями рН соответственно 1,8; 6,9; 8,3.



Б) Зависимость T_I , T_2 и потенциала выделения меди при $i_{Cu} = 2 \text{ ма/см}^2$ от значений рН растворов: (о) - 0,15 М $CuSO_4 + 0,33 \text{ М } Na_4P_2O_7 + 0,1 \text{ М } Na_2HPO_4$; (●●) - 0,1 М $CuSO_4 + 0,4 \text{ М } K_4P_2O_7$.



Нами показано, что при достижении предельной плотности тока по ионам водорода на парциальной поляризационной кривой выделения меди появляется излом, связанный со сдвигом сольватационных равновесий в ОКП /7/. С целью выяснения состава преобладающих в околочатодной зоне комплексов меди была произведена запись спектров ЭП в процессе электролиза кислых пиррофосфатных растворов. Для этого использовалась ячейка специальной конструкции, описанная в /8/, с помощью которой можно было записать на радиоспектрометре кривую поглощения электромагнитной энергии комплексами меди (II) вблизи катода. Полученная серия спектров ЭП (рис.3, а-г) сопоставлялась со спектрами ЭП препаративных растворов комплексов меди с известным значением рН (рис.3, д-ж). Сопостав-

ление показало, что концентрация имеющейся в начале электролиза формы аквакомплексов меди (II) (а и д) постепенно уменьшается и у катода появляются пирофосфатные комплексные ионы меди (II) (г и ж) с характерной для них сверхтонкой структурой из четырех компонентов с $q = 2,16$ и $a = 55$ э.

Наблюдавшееся методом ЭПР изменение состава комплексов меди сопровождается изменением протонного обмена в комплексе и в окружающей его среде (рис.3). Состояние протонов в растворе комплексов меди (II) коррелируется с поляризацией их катодного восстановления (рис.3, кривая I).

Таким образом, представленные результаты показывают, что разряд ионов водорода, протекающий одновременно с восстановлением комплексов никеля из растворов с различным анионным составом, происходит независимо и подчиняется уравнению электрохимической кинетики. Однако как показано для выделения никеля и меди, изменение кислотности в ОКП, связанное с выделением водорода, может отразиться на состоянии комплексов металлов и кинетике их катодного восстановления. Информация о состоянии протонсодержащих лигандов в комплексном ионе может быть получена измерением времен магнитной релаксации протонов.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 39.
2. С.И.Березина, Г.С.Воздвиженский, Ж.прикл.химии, 24, 832 (1951); С.И.Березина, Г.С.Воздвиженский, Г.П.Дезидерьев, ДАН СССР. 77. 53 (1951).
3. А.Легран, С.Левина, Ж.физ.химии, 14, 211 (1940); П.Д.Луковцев, С.Д.Левина, Ж.физ.химии, 29, 1508 (1955).
4. П.Д.Луковцев, С.Д.Левина, А.Н.Фрумкин, Acta physicochim. URSS, 11, 21 (1939).
5. А.В.Захаров, Канд.диссертация, Казанский гос.университет, Казань, 1970.
6. Э.К.Ястребова, А.Т.Ваграмян, Ж.физ.химии, 38, 1551 (1964); Ж.физ.химии, 38, 2503 (1964).
7. С.И.Березина, Л.В.Бурнашева, Р.Н.Войцеховская, А.В.Илья-

сов, Б.Г.Явишев, Материалы научной конференции ИОФХ, Казань, 1972, стр. 157.

8. Н.В.Гудин, М.С.Шапник, А.В.Ильясов, Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов, 3, Изд-во "Мир", М., 1968, стр. 388.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ТИТАНЕ И СПЛАВАХ СИСТЕМЫ ТИТАН-КИСЛОРОД

А.П.Брынза, Л.М.Данилова

Днепропетровский государственный университет

Важнейшие конструкционные материалы - титан и его сплавы - всегда окислены, а также содержат кислород в объеме. В связи с этим изучение электрохимического поведения фаз, существующих в системе титан-кислород, представляет известный практический и теоретический интерес. Перенапряжение водорода является одной из характеристик электрохимического поведения металлов, поэтому изучить влияние материала катода на водородное перенапряжение можно, изменяя свойства электрода легированием основного материала другим компонентом в широком интервале концентраций последнего.

В настоящей работе изучение процессов катодного выделения водорода проводилось на иодидном титане и сплавах системы Ti-кислород, содержащих до 35 % атомарного кислорода. В этой системе наряду твердыми растворами внедрения кислорода в α -титане существуют субокислы нестехиометрического состава Ti_6O и Ti_3O /1/ с металлическим типом связи.

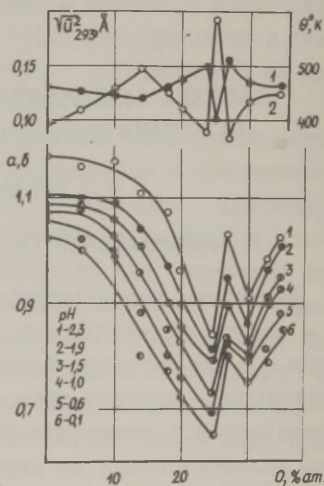
Выделение водорода на титане исследовалось ранее в работах Колотыркина, Страуманиса, Хаккермана и др. авторов, но лишь в сообщениях /2,3/ обсуждается механизм этого процесса. Данные, приведенные различными авторами, существенно отличаются друг от друга, поскольку водородное перенапряжение на титане, металле, легко пассивирующемся окисными и гидрид-

ными пленками, весьма зависит от состояния поверхности электрода и условий эксперимента.

Катодные поляризационные кривые выпрямляются в полупериодических координатах (рис. I). Отклонение от тафелевской зависимости наблюдается при малых значениях катодного тока вследствие протекания реакции ионизации металла.

Рис. I.

Зависимость коэффициента α среднеквадратичного отклонения атомов от положения равновесия $\sqrt{\bar{u}_{293}^2}$ (1) и характеристической температуры Θ (2) /I/ от состава электрода.

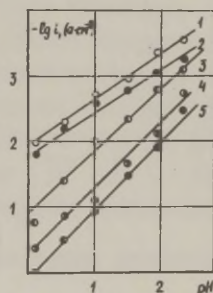


Перенапряжение водорода зависит от содержания кислорода в сплаве (рис. I и 2). Однако, прежде чем обсуждать эту зависимость, необходимо выяснить механизм реакции выделения водорода, поскольку для различных механизмов природа материала катода должна сказываться по-разному. Титан относится к группе металлов, способных адсорбировать и растворять большие количества водорода. Величина энергии связи титана с водородом (E_{Ti-H}), рассчитанная нами по уравнению Полинга/4/, равна 78 ккал/моль. Как показал Кришталик /5,6/, выделение водорода на металлах с такой большой энергией связи протекает по механизму замедленной электрохимической или химической десорбции. Однако все эти выводы относятся к свежевозогнанной чистой поверхности металла. В реальных же условиях катодной поляризации на его поверхности находится зна-

чительное количество адсорбированного и связанного водорода, на что указывается в работах Колотыркина, Томашова, Сухотина и других авторов. Растворенный в поверхностном слое водород может существенно понизить величину E_{T1-H} и, следовательно, изменить механизм выделения водорода на данном катоде. Наиболее вероятным для титана и его сплавов с кислородом, как и для металлов группы железа, представляется замедленный разряд с электрохимической десорбцией. Этот вывод может быть подтвержден согласно /7/ экспериментальным определением татфелевского наклона и порядка реакции по ионам водорода. Найденные методом графического дифференцирования функции $\eta - pH$ и $lg i - pH$ (рис.2) значения $(\partial \eta / \partial lg i)_{pH}$ и $(\partial lg i / \partial pH)_{\varphi}$ приведены в таблице.

Рис.2.

Зависимость плотности тока от pH раствора при $\varphi = const$ для титана (кривая 2) и сплавов с содержанием кислорода 10; 14; 30 и 25 % ат. (кривые 1, 3, 4, 5 соответственно).



Из полученных данных следует, что на сплавах с содержанием кислорода более 10 % катодное выделение водорода идет по механизму: замедленный разряд с последующей электрохимической десорбцией при $H \rightarrow I$.

При концентрациях кислорода в сплавах до 10 % ат. значения производных $(\partial lg i / \partial pH)_{\varphi} < 1$. По-видимому, на титане и этих сплавах даже после активации сохраняется окисно-гидридная пленка. Перенос электронов через нее связан с преодолением определенного энергетического барьера. Для реакций электровосстановления, происходящих на таких электродах, вероятно, можно применить теорию двойного барьера Мотта и Коуберн. Такой подход, впервые осуществленный Мейером /8/ и примененный в ряде работ /3,9/, приводит при совместной записи уравнений для скорости переноса электронов через окисную пленку

Таблица

Зависимость тафельского наклона, порядка реакции и коэффициента α от содержания кислорода в титане

Количество кислорода в титане (%ат.)	$(\partial \eta / \partial \lg i)_{pH}$	$(\partial \lg i / \partial pH)_{\varphi}$	$\alpha_{\text{эксп.}}$	$\alpha_{\text{расчетн.}}$
0	0,172	0,63	0,34	0,52
5	0,162	0,68	0,36	0,55
10	0,144	0,73	0,4	0,55
14,3	0,140	1,01	0,42	0,42
20	0,143	1,04	0,41	0,4
25	0,114	1,03	0,52	0,5
27	0,157	0,85	0,39	0,46
30	0,133	0,89	0,45	0,5
33,3	0,150	0,88	0,39	0,45
35	0,148	1,05	0,4	0,39

$$i_f = k_f \exp \left(\frac{-\beta F \varphi_f}{RT} \right) \quad (1)$$

и скорости переноса заряда через двойной электрический слой

$$i_d = k_d \cdot c_{H_2O^+} \exp \left(\frac{-\alpha F \varphi_d}{RT} \right) \quad (2)$$

в предположении механизма замедленного разряда, к зависимости между скоростью суммарного процесса (i) и потенциалом электрода (φ)

$$i = k \cdot c^{\frac{\beta}{\alpha+\beta}} \exp \left[\frac{-\alpha \beta F \varphi}{(\alpha+\beta) RT} \right]. \quad (3)$$

В этих уравнениях φ_f - падение потенциала в пленке, φ_d - падение потенциала в двойном слое, $\varphi = \varphi_f + \varphi_d$ - потенциал электрода, α и β - коэффициенты переноса. Следовательно, наблюдаемые тафельский наклон (b) и порядок реакции (n) будут следующими

$$b = \frac{(\alpha+\beta) 2,3 RT}{\alpha \beta F}; \quad n = \frac{\beta}{\alpha+\beta}. \quad (4)$$

Совместное решение уравнений (4) дает истинные значения α (см. таблицу). Эти величины близки к 0,5, что подтверждает наше предположение о протекании реакции электролитического выделения водорода на титане и его сплавах с кислородом по механизму замедленного разряда. Согласно теории замедленного разряда /10/ величина постоянной α , определяемая током обмена, является функцией энергии связи водорода с металлом. Поэтому для объяснения наблюдаемой нами зависимости α от количества кислорода в сплаве (рис.1) желательно было бы знать величины $E_{\text{Me-H}}$, однако определение этих величин, к сожалению, не представляется возможным в настоящее время. Изменение теплоты адсорбции водорода при переходе от одного металла к другому определяется, в основном, изменением энергии связи Me-H, последнюю же можно связать с рядом свойств металлов, характеризующих прочность межатомных связей, таких как модуль упругости (ΔE), среднеквадратичное отклонение атомов от положения равновесия ($\sqrt{\bar{u}^2}$) и характеристическая температура (Θ). Как видно из рис.2, величины постоянной α удачно коррелируются с вышеперечисленными параметрами $\sqrt{\bar{u}^2}$ и Θ /1/. что еще раз подтверждает правильность выбранного механизма.

Л и т е р а т у р а

1. И.И.Корнилов, В.В.Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, Изд-во "Наука", М., 1967.
2. Я.М.Колотыркин, П.С.Петров, Ж.физ.химии 31, 659 (1957).
3. N.T.Thomas, Ken Nobe, J.Electrochem.Soc., 117, 622 (1970).
4. D.D.Eley., J.Phys.Colloid Chem., 55, 1016 (1951).
5. Л.И.Кришталлик, Ж.физ.химии, 34, II7 (1960).
6. L.I.Krishtalik, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed. P.Delahay, v.7, John Wiley and Sons, 1970.
7. B.E.Conway, Theory and Principles of Electrode Processes, Ronald Press Compt, N-Y., 1965, p.174.
8. R.E.Meyer, J.Electrochem.Soc., 107, 847 (1960).
9. J.McDonald, B.E.Conway, Proc.Roy.Soc., A269, 499 (1962).

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. Я. Винников, В. А. Шепелин, В. И. Веселовский

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Эллипсометрический метод, основанный на измерении параметров отраженного от изучаемого объекта света, имеет высокую чувствительность к различного рода изменениям строения границы раздела электрод-электролит и, что особенно важно, позволяет изучать поверхностные покрытия непосредственно в момент реакции. Кроме количественной характеристики метод позволяет оценить оптические свойства покрытий — показатель преломления и коэффициент поглощения, т. е. дает информацию и о природе покрытия /1-9/.

Целью настоящей работы является изучение хемосорбции кислорода на анодно поляризуемом Au-электроде и роли его при электроокисления олефинов (на примере окисления пропилена).

В комбинации с другими методами эллипсометрическое измерение пленок адсорбционного характера /7, 10/ показало, что эффект изменения эллиптичности отраженного света пропорционален количеству адсорбата. Вместе с тем интерпретация экспериментальных результатов, особенно в случае поглощающих пленок, встречает значительные трудности и требует дополнительных независимых измерений для выбора реальной физической модели процесса. В нашей работе в качестве такого дополнительного метода использовалась кулонометрия.

Исследование анодного окисления Au с применением эллипсометрии описана в /5, 6/. Тем не менее, вопрос об оптических свойствах, толщинах и природе образующихся покрытий ос-

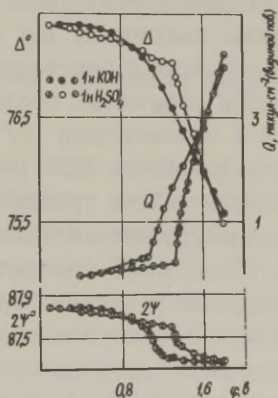
тается неясным. Авторы /6/ указывают, что экспериментальное изменение относительного сдвига фаз Δ и относительного уменьшения амплитуды ψ (параметров эллиптически поляризованного света) не может быть объяснено образованием одной пленки с постоянным показателем преломления n_f и коэффициентом поглощения k_f .

Измерения проводились на эллипсометре с компенсатором до образца. Угол падения луча составлял 73° , длина волны - 6050Å , точность измерения азимутов поляризатора и анализатора $\pm 0,01^\circ$. В качестве электрода использовалась полированная Au-пластинка, размером $18 \times 28 \times 2$ мм. Электролит готовился из дважды перегнанной H_2SO_4 и КОН марки "оч". Для поляризации применялась обычная потенциостатическая схема. Измерения проводились в стационарных условиях. Потенциалы даны по отношению к водородному электроду в том же растворе.

На рис. I приведены зависимости Δ , ψ и количества электричества Q от потенциала электрода в I н растворах H_2SO_4 и КОН. Анодное потенциала I,8 в наблюдающиеся значительные изменения Δ и ψ связаны с ростом фазового окисла. В настоящей работе исследовались только монослойные образования. Как видно из рисунка, изменения Δ и ψ с потенциалом имеют сложный характер. На зависимости $Q - \psi$ хорошо различимы отдельные линейные участки.

Рис. I.

Стационарные зависимости Δ , ψ и Q от потенциала в I н растворах H_2SO_4 и КОН.



Для анализа оптических данных обратимся к зависимости $\Delta - \psi$ (рис.2). Как известно [2-4,7,10], для очень тонких пленок ($d_F < 50 \text{ \AA}$) с постоянным $N_F = n_F - ik_F$ (i - мнимая единица) эллипсометрический эффект $\delta\Delta$ и $\delta\psi$ пропорционален толщине. Для толщин, меньших монослоя, под d_F понимается $d_{\text{моносл}} \cdot \theta$, где θ - степень заполнения поверхности. Следовательно, при заполнении поверхности частицами одной природы ($N_F = \text{const}$) зависимость Δ от ψ должна быть линейна.

На приведенных экспериментальных зависимостях $\Delta - \psi$ имеются два четко выраженных линейных участка, соответствующих двум областям потенциалов. Полная идентичность первого участка в кислых и щелочных (а также в растворах KF и K_2SO_4 , кривые для которых здесь не приводятся) дает основание полагать, что по крайней мере основная часть эллипсометрического эффекта вызывается адсорбцией частиц одной и той же природы, независимо от анионного состава водного электролита.

При потенциалах 1,32-1,40 в в кислоте и 1,05-1,25 в в щелочи зависимости Δ от ψ не линейны (на втором участке). Вместе с тем, как видно из рис.1, рост потенциала в этой области сопровождается сильным окислением электрода. Для более анодных ψ зависимость $\Delta - \psi$ опять становится линейной (3-й участок). На наш взгляд нелинейность зависимости Δ от ψ на втором участке вызывается изменением оптических констант подложки в результате экранирования металла от раствора окисными частицами, так как первый слой металлических атомов, граничащий с раствором, может значительно отличаться по своим оптическим свойствам от глубинных слоев. Это находится в соответствии с [8,11/.

Анализ на ЭЦВМ экспериментальной зависимости Δ от ψ на основе точных уравнений Друдэ показал, что минимально возможная расчетная толщина пленки, при $\psi = 1,30 \text{ в}$ в H_2SO_4 и 1,05 в в КОН составляет 1,1 \AA . Полагая, что размер адсорбирующихся частиц близок к размеру молекул H_2O (2,9 \AA) минимальная степень заполнения равна 0,4. Вместе с тем, при указанных потенциалах величина Q с учетом фактора шероховатости (5-6), хотя и больше Q , необходимого для заряде-

ния двойного электрического слоя, явно недостаточна для создания окисного покрытия с $\Theta \geq 0,4$. Вследствие того, что рассчитанная "эллипсометрическая" толщина превышает "кулонометрическую" можно предположить, что в данном случае мы имеем дело со слоем, по своей природе занимающим промежуточное положение между покрытиями из электростатически притянутых и разрядившихся на электроде частиц. Обращает на себя внимание значительная величина K_F ($K_F > 0,3$) пленки. Это говорит об относительно сильном взаимодействии электронов металла и покрытия.

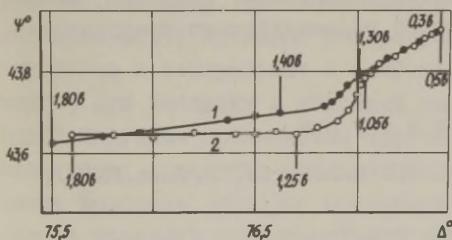


Рис. 2.

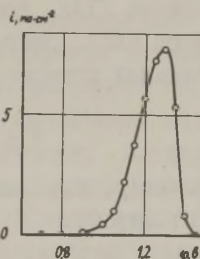


Рис. 3.

Рис. 2. Зависимости Δ от Ψ при анодной поляризации Au в I в H_2SO_4 (кривая 1) и I в KOH (кривая 2). Для характерных точек указаны значения потенциалов.

Рис. 3. Стационарная поляризационная кривая окисления пропилена на Au-электроде в I в H_2SO_4 при 90° .

К потенциалам 1,45 в в кислоте и 1,25 в в щелочи золото покрывается монослоем окисла, что согласуется с [12,13]. В пользу этого вывода говорят кулонометрические данные, а также тот факт, что при более анодных потенциалах вновь наблюдается линейный участок на зависимости Δ от Ψ (рис. 2). По всей вероятности, увеличение потенциала на третьем участке вызывает превращение уже образованного монослоя в окисное покрытие, соответствующее большей валентности Au ($\text{Au}^{1+} \rightarrow \text{Au}^{3+}$). $\Theta = 1$ достигается для этого окисла к $\Psi = 1,7-1,8$ в.

На рис.3 приведена поляризационная кривая анодного окисления пропилена на Au- электроде в 1 н H_2SO_4 . Как видно, начало процесса относится к $\varphi = 0,5-0,6$ в (здесь токи относительно малы). Максимальный ток достигается при $\varphi = 1,32$ в, т.е. при том потенциале, при котором достигается максимальное покрытие первого слоя кислородсодержащих частиц и выше которого формируется окисная пленка. Последняя вызывает пассивацию процесса, так что к $1,4-1,45$ в (когда по эллипсометрическим данным заканчивается формирование монослоя окисла) ток падает практически до нуля. Следовательно, окисление пропилена и, что важно подчеркнуть - синтез полупродуктов окисления олефинов /14/, протекают на электроде, покрытом частицами первого слоя. Природа этого взаимодействия представляет самостоятельный интерес.

Л и т е р а т у р а

- I. A.K.N.Reddy, M.A.Genshaw, J.O'M.Bockris, J.Chem.Phys., 48, 671 (1968).
2. W.Vischer, Optics, 26, 402 (1967).
3. J.L.Ord, F.C.Но, J.Electrochem.Soc., 118, 46 (1971).
4. В.А.Шепелин, Ц.И.Залкинд, В.И.Веселовский, Электрохимия, 4, 138 (1968).
5. W.E.Reid, J.Kruger, Nature, 203, 402 (1964).
6. R.S.Sirohi, M.A.Genshaw, J.Electrochem.Soc., 116, 910 (1969)
7. Y.C.Chiu, M.A.Genshaw, J.Phys.Chem., 73, 3571 (1969).
8. Woon-kie Paik, M.A.Genshaw, J.O'M.Bockris, J.Phys.Chem., 74, 4266 (1970).
9. Ю.Н.Черных, А.А.Яковлева, Электрохимия, 4, 530, 533 (1971).
10. G.A.Bootsma, F.Meyer, Surface Sci., 13, 110 (1969); 14, 53 (1969)
11. Т.Такamura, К.Такamura, E.Yeager, J.Electroanalyt.Chem., 29, 279 (1971).
12. S.B.Brummer, A.C.Makrides, J.Electrochem.Soc. 111, 1122 (1964)
13. R.A.Bonewitz, G.M.Shmid, J.Electrochem.Soc., 117, 1367 (1970).
14. M.Dahms, J.O'M.Bockris, J.Electrochem.Soc., 111, 728 (1964); C.Cwiklinski, J.Perichou, Compt.Rend., C269,

1480 (1969); С272, 1930 (1971), О.Г.Турикова, Н.Б.Миллер, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 7, 728 (1971).

О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ИНДИЕВОМ КАТОДЕ
В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННОГО РАЗРЯДА ИОНОВ МАРГАНЦА

В.П.Галушко, В.И.Троценко, В.Н.Ковтун, А.Б.Журавлева

Днепропетровский государственный университет

Индиевый электрод с хорошо подготовленной чистой поверхностью (например, изготовленный в виде затвердевшей капли) является почти идеально поляризуемым в широком диапазоне потенциалов в нейтральных и слабощелочных растворах солей аммония. При введении в исходный раствор различных количеств солей марганца проявляется другая особенность исследуемого электрода: осаждению металла предшествует интенсивное выделение водорода, которое протекает с незначительным торможением в условиях одновременного разряда ионов Mn^{2+} на чужеродной (In) основе. Участок поляризационной кривой, соответствующий ускоренному выделению водорода, описывается уравнением Тафеля с угловым коэффициентом b , составляющим 20-25 мВ. Поскольку электрод в этом случае становится неполяризуемым, то последующее осаждение металла при более отрицательных потенциалах связано с глубокими изменениями в составе и pH раствора в прикатодном пространстве. Исследования катодного процесса в данной области поляризации, проведенные методами i, t -; φ, t - и i, φ -кривых, показали, что кристаллический марганец не может быть выделен на чистой поверхности индиевого электрода, свободной от $Mn(OH)_2$ несмотря на присущее индию высокое водородное перенапряжение.

На полярограммах и потенциодинамических i, φ -кривых обозначена круто восходящая волна выделения водорода с более или менее отчетливо выраженным максимумом (спад тока вызван адсорбцией на катоде $Mn(OH)_2$, вероятность образования которой в приповерхностном слое раствора тем больше, чем выше концентрация соли металла и ниже содержание буферной

добавки). Для того, чтобы показать необычный характер установленной зависимости, на рисунке приведена для сравнения i, φ -кривая, снятая по методу треугольных импульсов потенциала на электроде из другого близкого по свойствам к индию металла - висмута (то же на Cd - и Pb -электродах). В последнем случае (на Bi) зафиксирована типичная суммарная по марганцу и водороду поляризационная кривая с переходом из области катодного выделения металла к его анодному растворению. Большая доля тока, прошедшего за время катодной поляризации, расходуется на осаждение металла, если судить по величине анодного пика. Характерным является значительное кристаллизационное перенапряжение при образовании зародышей новой фазы (γ -марганца) на чужеродной подложке.

Иной вид имеет кривая совместного выделения марганца и водорода на электроде из индия. Рост тока почти от нуля до нескольких десятков ма/см^2 (при быстрой съемке плотность тока достигает 200 ма/см^2) и его последующее уменьшение осуществляется в узком диапазоне потенциалов в пределах 20-30 мв. Близкий ход кривой в прямом и обратном направлениях, а также отсутствие анодного пика, свидетельствует о том, что весь ток израсходован на выделение водорода, который является единственным конечным продуктом восстановления.

Анализ установленной зависимости показывает, что ускоренное выделение водорода подчиняется кинетическим закономерностям разряда ионов марганца. В связи с этим может быть предложена следующая схема электродного процесса $\text{Mn}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^+$ ад с последующим окислением неустойчивых одновалентных ионов металла по реакции:

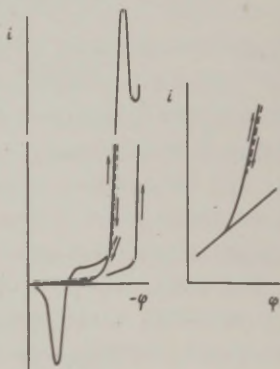
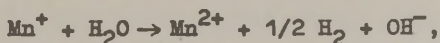


Рис. Поляризация In- и Bi-электродов в растворе 1,0 н MnCl_2 + 2,0 н NH_4Cl рН = 7,0; $\Delta\varphi/\Delta t = 8 \text{ мв/сек}$.



которая протекает с большой скоростью в соответствии с уравнением

$$v = k [\text{Mn}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

По мере возрастания скорости разряда на стадии $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^+$ наступают диффузионные ограничения, связанные с гидролизом соли марганца в реакционном слое. Максимальный ток выделения водорода для не слишком концентрированных растворов хлорида или сульфата марганца находится в близкой к линейной зависимости от корня квадратного из скорости развертки. Изменения в условиях разряда ионов металла, вызываемые адсорбцией на электроде гидратов закиси марганца, резко влияют на ход кривых. На индиевом катоде действие адсорбированного соединения проявляется в торможении разряда ионов металла и, тем самым, подавляется кинетически связанный процесс выделения водорода по предложенной схеме. На электроде с необновленной поверхностью, покрытой $\text{Mn}(\text{OH})_2$, повторно воспроизвести ход кривой не удастся. Чистота индиевого катода, его подобие ртути в отношении однородности поверхности, в немалой степени способствовали выявлению рассмотренных особенностей кинетики выделения водорода в условиях одновременного разряда ионов марганца.

АДСОРБЦИЯ НА МЕДИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ОСНОВНОГО СИНЕГО К ИЗ НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЫ

Ю.Е.Геренрот, Т.Л.Гогель, В.В.Ландис

Украинский научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт местной промышленности

Трифенилметановый краситель основной синий К (ОСК) хорошо ингибирует процесс электроосаждения меди из сернокислого раствора и способствует получению выровненных медных

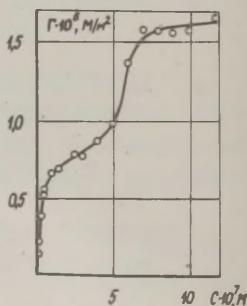
покрытий /1/. Однако какие-либо данные об адсорбции на меди указанного красителя отсутствуют.

Для определения количества адсорбированного на меди ОСК применялись методы десорбции и равновесной остаточной концентрации. В качестве образца использовалась медная проволока диаметром 0,12 мм. Время достижения адсорбционного равновесия составляло 10–15 мин, рН раствора имело значение 6,5. Адсорбция ОСК на меди изучалась также методом измерения дифференциальной емкости с помощью импедансного моста Р-568 на частоте 390 гц с амплитудой переменного напряжения 5 мв. Электродом служила запрессованная в тефлоновый наконечник медная проволока, которая подвергалась электрохимической полировке. Измерения проводились в 1 н растворе сульфата натрия в атмосфере водорода; принимались обычные меры предосторожности по очистке химикатов и воды. Подробно методика описана в /2/.

Полученные данные свидетельствуют об обратимом характере адсорбции основного синего К на меди. Обратимость в данном случае следует понимать как возможность удаления адсорбата с поверхности адсорбента в исходном молекулярном состоянии. Цвет красителя, десорбированного с меди, а также максимум поглощения в видимой области не отличаются от исходного. Изотерма адсорбции ОСК на меди (рис. I) подчиняется уравнению Ленгмюра; об этом свидетельствует прямолинейная

Рис. I.

Изотерма адсорбции красителя основного синего К на меди, построенная из водного раствора при рН = 6,5.



зависимость между c_p/Γ и c_p , где c_p — равновесная концентрация красителя в растворе. Начальный участок изотермы яв-

ляется прямолинейным (область Генри); при $c_p = 3 \cdot 10^{-7}$ М на кривой появляется плато, соответствующее, по-видимому, монослойному заполнению медной поверхности. Если исходить из видимой (геометрической) поверхности образца и значения $\Gamma_m = 0,9 \cdot 10^{-6}$ М/м² (плато), то на одну молекулу ОСК приходится 185 Å². При учете коэффициента шероховатости 2,3 /3/ эта величина возрастает до 425 Å². Принимая во внимание расчетные геометрические размеры молекул ОСК, можно предположить, что они плоско ориентированы на поверхности меди. С увеличением концентрации красителя продолжает расти и Γ , на изотерме возникает второе плато с $\Gamma_m = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М/м², а затем и третье (на рис. I не показано). По-видимому, вслед за первым слоем застраивается второй слой, третий и т.д. Возникновение полислойных адсорбционных пленок следует приписать специфическим особенностям красителей (известно, что на волокнах тканей они также образуют полислои). Здесь же следует отметить, что изотерма адсорбции ОСК, построенная из I н раствора Na₂SO₄ при pH = 6,5 практически не отличается от описанной.

Расчет уменьшения свободной энергии при адсорбции по формуле

$$\Delta G = 2,3 RT (\lg c / 55,5 - \lg \theta)$$

(участок Генри) дает величину -12 ккал/М. Если же ΔG определять по соотношению $\Delta G = -2,3 RT \lg K_a$, где $K_a = c_a / c_p$ - константа адсорбционного равновесия, то получаем значение -9,8 ккал/М (в соответствии с /4/ c_a рассматривается как отношение количества молекул, адсорбированных на единице поверхности, к количеству молекул растворителя, оставшихся на поверхности адсорбента после наступления адсорбционного равновесия).

Адсорбция ОСК на меди вначале протекает очень быстро. За время $\tau = 5$ сек адсорбируется примерно 60 % монослоя Γ_m . В дальнейшем скорость адсорбции уменьшается; в интервале $\Gamma = (0,35 - 0,95) \Gamma_m$ количество адсорбированного красителя изменяется линейно с логарифмом времени τ . Этот процесс хорошо описывается известным уравнением Рогинского-Зельдовича

$$d\Gamma/d\tau = \kappa_1 c \exp(-\kappa_2 \Gamma),$$

где κ_1 и κ_2 - константы.

Представляло интерес проверить чувствительность дифференциальной емкости двойного слоя к адсорбции на меди катионного красителя. Оказалось, что при введении в раствор сульфата натрия ОСК дифференциальная емкость медного электрода падает (рис.2), хотя форма C, φ -кривой практически не изменяется. Отсутствие пиков десорбции позволяет предположить, что в исследованном диапазоне потенциалов молекулы ОСК не десорбируют (указанный факт можно также объяснить и неоднородностью поверхности).

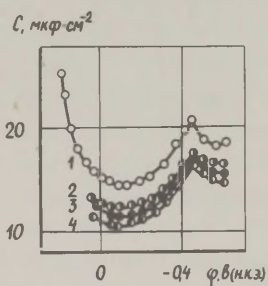


Рис.2.

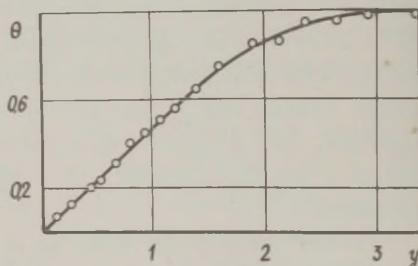


Рис.3.

Рис.2. Зависимость дифференциальной емкости медного электрода от потенциала в присутствии красителя основного синего К в растворе I и сульфата натрия при $\text{pH} = 6,5$. Концентрация ОСК: 1 - 0; 2 - $3,2 \cdot 10^{-6}$; 3 - $6,4 \cdot 10^{-6}$; 4 - 10^{-5} М.

Рис.3. Изотерма адсорбции красителя основного синего К на меди, построенная по данным емкостных измерений.

Следует подчеркнуть, что понижение емкости наблюдается только при очень больших концентрациях красителя. Так при $c_p = 7 \cdot 10^{-7}$ М, когда по данным рис.1 на электроде уже сформировались два слоя молекул ОСК, метод дифференциальной емкости показывает степень заполнения $\theta = 0,1$. Понижение C, φ -кривых прекращается при концентрации красителя $c_p = 10^{-5}$ М. Для построения изотермы адсорбции была использована модель

двух параллельных конденсаторов (хотя из приведенных фактов видна вся условность этого приема)

$$C = C_0(I - \theta) + C'\theta,$$

где θ - степень заполнения, а C_0 и C' - емкости при $\theta = 0$ и $\theta = I$. C' находим путем экстраполяции зависимости обратного значения емкости при $-0,08$ в (н.в.э.) от обратного значения концентрации к $I/c_p = 0$. На рис.3 приведена полученная изотерма в координатах θ - γ , где $\gamma = c_p/c_{p_{\theta=0,5}}$.

Сопоставление двух изотерм (рис.1 и 3) показывает, что метод дифференциальной емкости не может быть использован для изучения адсорбции катионных веществ на меди, поверхность которой при потенциале максимальной адсорбции имеет положительный или небольшой отрицательный заряд /5/. Это явление описано и объяснено в /6/. Понижение емкости медного электрода в присутствии ОСК (рис.2) следует, по-видимому, приписать образованию полислоистой пленки красителя.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Е.Геренрот, Л.А.Вайсбурд, Н.А.Мокринич, Защита металлов 8, 81 (1972).
2. Ю.Е.Геренрот, В.В.Ландис, Электрохимия, 7, 1056 (1971).
3. И.М.Новосельский, Н.И.Коневских, Л.Я.Егоров, Е.П.Сидоров, Электрохимия, 7, 893 (1971).
4. J.Fu, R.S.Nansen, F.E.Bartell, J.Phys.Chem., 52, 374 (1948).
5. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968, стр.230.
6. С.Л.Дяткина, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 2, 1340 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АДсорБИРОВАННОГО НА ЗОЛОТЕ КИСЛОРОДА И КИНЕТИКИ ЕГО АДсорБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

М.Д.Гольдштейн, Ц.И.Залкинд, В.И.Веселовский

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Исследование свойств хемосорбированного кислорода и кинетики его адсорбции имеет большое значение при изучении механизма электрохимических процессов, протекающих на электроде при потенциалах адсорбции кислорода.

В настоящем докладе приводятся некоторые результаты работы по исследованию кинетики адсорбции и свойств адсорбированного на золотом электроде кислорода, являющейся частью проводимого в лаборатории исследования кинетики и механизма окисления органических веществ, в частности этилена и пропилена, на золотом электроде.

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию адсорбции кислорода на золотом электроде как в гальваностатических, так и в потенциостатических условиях. Однако в этих работах не учитывается изменение свойств адсорбированного кислорода во времени и, за исключением недавно опубликованной работы Шульце и Феттера /1/, практически не рассматриваются вопросы кинетики адсорбции.

В данной работе адсорбция кислорода исследовалась в интервале потенциалов $E, 30 - E, 60$ в растворах серной и хлорной кислот. Время адсорбции составляло от ~ 1 мсек до десятков секунд. Адсорбция и десорбция кислорода проводились методом потенциодинамических импульсов треугольной и трапециoidalной формы при скорости изменения потенциала до 100 в/сек, реализуемых с помощью потенциостата П-5827 и генератора GSTR фирмы Такуссель или специального программного устройства, изготовленного Отделом электронных приборов института. Потенциодинамические кривые регистрировались на запоминающем осциллографе С1-37 и фотографировались. Методика

эксперимента изложена в статье /2/.

Полученные результаты показали, что свойства хемосорбированного кислорода — прочность связи его с поверхностью золота — зависят от времени пребывания (τ_a) кислорода на поверхности электрода. На рис.1 приведены потенциодинамические кривые десорбции кислорода, адсорбированного из раствора 2 н серной кислоты при потенциале 1,45 в в течение времени, соответственно равного ~1 мсек, 5, 10 и 20 мсек. На этих кривых имеются два пика, отвечающие двум разным формам адсорбированного кислорода. Как видно, при увеличении τ_a связь кислорода с золотом упрочняется и потенциал максимума первого пика ($\psi_{\text{max}} = 1,35-1,30$ в) постепенно сдвигается к менее положительным потенциалам. При дальнейшем увеличении τ_a , в частности для потенциала 1,45 в, при $\tau_a > 100$ мсек на аналогичных кривых имеется лишь один пик восстановления кислорода, максимум которого отвечает потенциалам 0,90-0,95 в, т.е. более прочно связанному кислороду. Скорость упрочнения адсорбированного кислорода растет с увеличением потенциала адсорбции.

На рис.2 приведены аналогичные кривые, снятые при адсорбции кислорода из раствора 2 н хлорной кислоты при потенциале 1,40 в и τ_a соответственно равных 1, 10 и 50 мсек. Хотя при большом времени адсорбции в растворе хлорной кислоты также как и в серной кислоте на кривых десорбции кислорода имеется лишь один пик, при малых величинах τ_a четко различаются три формы адсорбированного кислорода. Адсорбция начинается с посадки слабо связанного с поверхностью кислорода, снимаемого при потенциалах 1,20-1,25 в. Количество его, как видно на рисунке, вначале растет со временем, но при дальнейшем увеличении τ_a падает, что связано с переходом его в более прочно связанные с поверхностью формы. Количество кислорода, отвечающего этим формам, увеличивается с увеличением τ_a . Следует отметить, что третий пик, отвечающий наиболее прочно связанному кислороду, появляется раньше, чем второй, хотя основное количество кислорода, адсорбирующегося при больших τ_a , связано с увеличением количества кислорода, отвечающего второму пику.

Количества кислорода, адсорбированного на золотом электроде в растворах серной и хлорной кислот при стационарном заполнении поверхности, практически одинаковы, однако скорости адсорбции кислорода в этих двух растворах существенно различны.

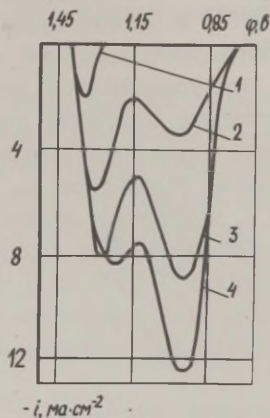


Рис. I.

Рис. I. Потенциодинамические кривые восстановления кислорода, адсорбированного на золотом электроде из раствора 2 н серной кислоты при потенциале 1,45 в. Время адсорбции: 1 - ~1 мсек; 2 - 5 мсек; 3 - 10 мсек; 4 - 20 мсек.

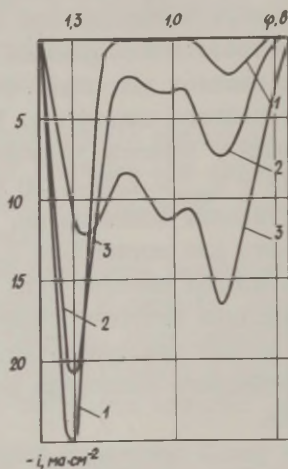


Рис. 2.

Рис. 2. Потенциодинамические кривые восстановления кислорода, адсорбированного на золотом электроде из раствора 2 н хлорной кислоты при потенциале 1,40 в. Время адсорбции: 1 - ~1 мсек; 2 - 10 мсек; 3 - 50 мсек.

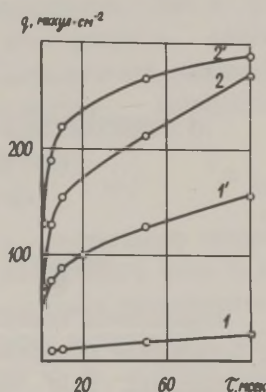
Это различие проявляется прежде всего в том, что при скорости изменения потенциала 100 в/сек адсорбция кислорода в серной кислоте начинается при потенциале, приблизительно на 100 мв положительнее, чем в хлорной. Замедленность адсорбции в серной кислоте, по-видимому, связана с более прочной ад-

сорбцией сульфат-ионов, медленнее вытесняемых с поверхности адсорбируемым кислородом. Добавление в раствор хлорной кислоты сульфата натрия приводит к торможению адсорбции кислорода.

На рис.3 приведены кривые зависимости количества адсорбированного кислорода (q) от времени адсорбции при потенциалах I,4 и I,5 в для растворов серной и хлорной кислот. Приведенные величины q рассчитаны по соответствующим катодным кривым восстановления адсорбированного кислорода. На рисунке ясно видно различие в скоростях адсорбции кислорода в этих кислотах, которое тем больше, чем меньше потенциал электрода.

Рис.3.

Зависимость количества адсорбированного кислорода от времени адсорбции в серной (1,2) и хлорной (1',2') кислотах при потенциале I,4 (1, 1') и I,5 (2, 2') в.



Получены данные по зависимости скорости адсорбции кислорода для растворов серной и хлорной кислот от количества кислорода, адсорбированного на электроде при постоянном потенциале. Значения скоростей адсорбции определялись по кривым зависимости тока от времени при данном потенциале или дифференцированием зависимости q от τ_a . Установлено, что скорость адсорбции кислорода на золотом электроде при постоянном потенциале как в серной, так и в хлорной кислотах падает экспоненциально с заполнением поверхности кислородом.

Полученные зависимости скорости адсорбции от количества адсорбированного кислорода для разных потенциалов позволили найти зависимость скорости адсорбции от потенциала при рав-

ных заполнениях поверхности кислородом, в пределе, при заполнениях, равных нулю. Установлена линейная зависимость логарифма тока (скорости адсорбции) от потенциала. Величины тафелевских коэффициентов составляют ≈ 55 мВ для серной и 60-65 мВ для хлорной кислот.

Л и т е р а т у р а

1. J.W.Schultze, K.J.Vetter, Ber.Bunsen Gesellschaft, 75, 470 (1971).
2. М.Д.Гольдштейн, Ц.И.Залкинд, В.И.Веселовский, Электрохимия, 8, 606 (1972).

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И УПРУГОМ ЗАРЯЖЕНИИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

А.Я.Гохштейн

Институт электрохимии АН СССР

Зависимость поверхностного натяжения твердых электродов от потенциала содержит существенную информацию о поверхностных явлениях /1,2/. Например, при адсорбции водорода на платиновом электроде методом эстанса /1,2/ обнаружены эффект перерыва адсорбции (указывающий на взаимное влияние двух типов адсорбированного водорода), эффект внутреннего перехода (перераспределение атомов водорода между двумя типами вакансий в поверхностном слое платины при изменении поверхностного скачка потенциала), эффект увеличения плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины и ряд других /2/. Метод эстанса опирается на два взаимно обратных эффекта - изменение поверхностного натяжения твердого электрода при изменении потенциала и упругое заряджение межфазного слоя. Поэтому он одинаково чувствителен к тому, что происходит на электроде в результате упругой деформации при постоянном потенциале (например, последний из указанных эф-

фактов), а также к тому, что происходит на электроде при изменении потенциала в условиях, когда упругой деформации нет (первые два эффекта).

I. Для твердых электродов /2/

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\epsilon - \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} , \quad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение, φ - потенциал, ϵ - плотность заряда, ν - относительное изменение площади электрода при его упругой деформации. Член $\partial \epsilon / \partial \nu$ описывает влияние упругой деформации на плотность заряда электрода при постоянном потенциале. Уравнение Липпмана, $\partial \sigma / \partial \varphi = -\epsilon$, остается справедливым и для твердых электродов. Здесь σ - обратимая работа образования единицы поверхности. Как и σ , величина σ представляет собой силу, отнесенную к единице длины. Она может быть разложена на поверхностную компоненту τ и объемную компоненту ρ , обусловленную внутренними напряжениями,

$$\sigma = \tau + \rho , \quad \rho = \int_0^{\tau} p(z) dz , \quad (2)$$

где z - расстояние от поверхности, p - нормальное напряжение в направлении измеряемого τ (у изотропного тела τ и p одинаковы во всех направлениях, параллельных поверхности), τ - толщина слоя релаксации внутренних напряжений, $p(z) = 0$ при $z > \tau$. Вводя эффективную толщину $\bar{\tau}$ и среднее напряжение \bar{p} , уравнение (2) можно переписать в виде $\rho = \bar{p} \bar{\tau}$. Толщина $\bar{\tau}$ растет с вязкостью тела. Для воды оценка дает $\bar{\tau}$ порядка 10 \AA , тогда как для твердых тел вдали от температуры плавления $\bar{\tau}$ может превосходить 1 см и практически распространяется на всю толщину образца. Так как внутренние напряжения могут быть обнаружены - например, по изменению постоянной решетки в твердом теле, - то разложение (2) имеет объективную основу. Изменение ρ - медленный процесс. Поэтому при быстром изменении потенциала (у твердых электродов даже при весьма низких частотах) успевает следовать за потенциалом только сила поверхностного натяжения τ , которая таким путем регистрируется.

2. Эстанс $\partial \tau / \partial \epsilon$ при потенциале нулевого заряда φ_0 равен

смещению потенциала нулевого заряда при упругой деформации твердого электрода /2/,

$$\left. \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \right|_{\varphi_0} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial \varphi} . \quad (3)$$

Измерения могут быть проведены также на границе твердое тело-вакуум, причем для изменения плотности заряда используются две пластины конденсатора (соответствующие им величины обозначены ниже индексами 1 и 2) с работами выхода электрона φ_{01} и φ_{02} и наложенной извне разностью потенциалов φ . В отличие от границы электрод-электролит поверхность каждой из пластин электронейтральна только при $\varphi = \varphi_{01} - \varphi_{02}$. При остальных измеряемые натяжения τ_1 и τ_2 включают электростатическую компоненту,

$$\begin{cases} \frac{\partial \tau_1}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \varphi_{01}}{\partial \varphi_1} - \varphi + \varphi_{01} - \varphi_{02} , \\ \frac{\partial \tau_2}{\partial \varepsilon_2} = \frac{\partial \varphi_{02}}{\partial \varphi_2} + \varphi - \varphi_{01} + \varphi_{02} , \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \tau_1}{\partial \varepsilon_1} + \frac{\partial \tau_2}{\partial \varepsilon_2} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_1} (\tau_1 - \tau_2) = \frac{\partial \varphi_{01}}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \varphi_{02}}{\partial \varphi_2} . \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) позволяют найти изменение работы выхода электрона при упругой деформации твердого тела в вакууме.

3. Пусть α - фактор шероховатости: отношение площади шероховатой поверхности Ω к площади, усредняющей ее плоскости Ω_0 , $\alpha = \Omega / \Omega_0$. В методе эстанса более важен дифференциальный фактор шероховатости (диффактор), определяемый как отношение приращений этих площадей при упругой деформации твердого тела, $\beta = \Delta \Omega / \Delta \Omega_0$. Для изотропной поверхности /2/

$$\beta = \frac{1}{2} [(1 - \nu)\alpha + (1 + \nu)\alpha^{-1}] , \quad (6)$$

где ν - коэффициент Пуассона. Знание диффактора β позволяет найти истинное значение эстанса из его плоской равнодействующей (индекс 0), измеренной на опыте,

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial \varepsilon_0} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} . \quad (7)$$

Неравенство $\beta/\alpha \leq 1$ дает при $\beta > 0$

$$\left| \frac{\partial \sigma_0}{\partial \varepsilon_0} \right| \leq \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right| \quad (8)$$

- измеряемая на опыте равнодействующая не превосходит истинного значения эстанса.

4. Для наклона кривой эстанс - потенциал имеем

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right) = -1 - \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \varphi} + C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \frac{d^2 \varphi}{d\varepsilon^2}, \quad (9)$$

где C - емкость электрода. При потенциале нулевого заряда φ_0 производная $d^2\varphi/d\varepsilon^2$ обращается в нуль, а емкость C при неорганиченном разбавлении стремится к емкости диффузного слоя, которая не зависит от упругой деформации электрода. Поэтому при $\varphi = \varphi_0$ по мере уменьшения концентрации электролита c

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \varphi} \rightarrow 0 \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right) \rightarrow -1 \end{array} \right. \quad \text{при } \varphi = \varphi_0 \text{ и } c \rightarrow 0 \quad (10)$$

Это свойство кривых эстанс-потенциал может быть использовано для определения масштаба по оси эстанса наряду с другими способами калибровки /I/.

5. Результаты измерения эстанса не зависят от формы электрода. Это - один из признаков отсутствия побочных эффектов. Электрод может быть выполнен в виде ленты фольги, натянутой за оба конца, либо в виде пластин, закрепленных на одном конце и частично либо полностью погруженных. Предпочтителен специально разработанный для измерений эстанса L-образный надменисковый электрод /I/. Он обеспечивает работу в диапазоне 0-250 кгц. Малая вибрация его рабочего горизонтального участка приводит систему электрод-пьезоэлемент в крутильные колебания относительно оси, соединяющей пьезоэлемент с держателем электрода. На частотах 0-10 кгц основное значение имеют изгибные колебания рабочего участка надменискового электрода. Ниже собственной частоты этого участка (обычно до 2 кгц) - это простой изгиб без гармоник. В таких

условиях вклад малой области рабочего участка в общий сигнал возрастает с расстоянием x этой области от свободного конца электрода длиной l ,

$$\frac{\partial M}{\partial E} = 3 \frac{\eta \omega^2}{\gamma \lambda} \frac{\partial \tau}{\partial E} x^2 \left(l - \frac{2}{3} x \right). \quad (II)$$

Здесь M - момент, развиваемый за счет сил инерции при изгибе электрода, E - количество электричества, подводимое к малой области электрода, $\partial M / \partial E$ - отношение малых амплитуд этих величин, γ - модуль упругости и λ - толщина пластины электрода, η - его плотность, ω - частота тока.

Квадратичный рост вклада с удалением от свободного конца электрода подтверждается в опытах, в которых контакт с электродом осуществлен с помощью малой капли электролита, перемещаемой вдоль рабочего участка электрода, а также в опытах с использованием зондов. Вклад малой области, обусловленный продольными колебаниями электрода, возрастает с x линейно. Такое различие позволяет оценить доли продольных и изгибных колебаний электрода в общем сигнале.

Л и т е р а т у р а

1. А.Я.Гохштейн, Авт.свид. № I78I6I, Булл.изобр. № 2 (I966); Электрохимия, 2, I3I8 (I966); Заводская лаборатория, 36, IO77 (I970).
2. А.Я.Гохштейн, Электрохимия, 7, 3 (I97I); ДАН АН СССР, 200, 620 (I97I).

НЕВОЗМОЖНОСТЬ АПРИОРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛНОГО ТОКА НА ФАРАДЕЕВСКУЮ И ДВОЙНОСЛОЙНУЮ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ДРОБНОГО ЗАРЯДА

Б.М.Графов

Институт электрохимии АН СССР

Электрический ток $I(t)$, протекающий через идеально или совершенно поляризуемый электрод, является током заряжения двойного электрического слоя. Причем изменение заряда двойного электрического слоя $\varepsilon(t)$ однозначно связано с тем количеством электричества, которое было пропущено через электрод за данный отрезок времени $t-t_0$:

$$\varepsilon(t) - \varepsilon(t_0) = \int_{t_0}^t J(t) dt. \quad (I)$$

При протекании на поверхности электрода электрохимической, например, окислительно-восстановительной реакции положение сильно усложняется, ибо соотношение (I) между зарядом двойного электрического слоя и количеством электричества, пропущенным через электрод, уже не выполняется. Можно было бы определить заряд электрода при наличии электрохимической реакции, как тот заряд, который имеет электрод при данном потенциале, в отсутствие в растворе реагирующих на электроде веществ. Однако, так можно поступать только в том случае, если при введении в раствор реагирующих веществ структура двойного слоя не меняется, т.е. практически отсутствует адсорбция реагирующих веществ.

Фрумкин, Петрий и Дамаскин показали, что при наличии адсорбции реагирующих веществ понятие о заряде электрода можно сохранить, но при этом возникает неоднозначность и обратимый электрод характеризуется, по крайней мере, двумя полными зарядами. Такая неоднозначность заряда электрода, а можно было бы, вообще говоря, положить заряд обратимого электрода и равным нулю, проявляющаяся в равновесном состоянии, в релаксационном режиме прохождения тока приводит к полной условности понятий тока заряжения и фарадеевского тока.

Анализ возникающей ситуации проводится на примере электрохимической реакции, протекающей в две стадии через одно адсорбированное состояние. На первой стадии окисленная форма из состояния вблизи поверхности электрода переходит в адсорбированное состояние. На второй стадии вещество из адсорбированного состояния переходит в виде восстановленной формы в состояние вблизи поверхности электрода. На каждой из стадий в условиях постоянства потенциала электрода электроду сообщается свое число электронов соответственно n_1 и n_2 . Величины n_1 и n_2 не обязательно должны быть целыми числами. Только их сумма является целым числом.

Анализ состоит из следующих этапов:

- 1) Вводится понятие интегрального заряда электрода, производная по времени от которого совпадает с электрическим током, протекающим через электрод.
- 2) Находится связь между интегральным зарядом электрода и полными зарядами электрода.
- 3) Находится связь между интегральным зарядом электрода и числом электронов, эффективно переносимых на отдельной стадии электрохимической реакции
- 4) Как следствие этапов 2) и 3) находится связь между числом электронов, эффективно переносимых на отдельной стадии электрохимической реакции и полными зарядами обратимого электрода. Например, для числа электронов n_1 , эффективно переносимых на первой адсорбционной стадии получается:

$$n_1 = n \frac{\left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2} + \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1}}{\left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2} + \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1} + 2\left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1}}, \quad (2)$$

где Γ_1 и Γ_2 - гиббсовские адсорбции окисленной и восстановленной формы, отвечающие образованию границы электрод-раствор без подвода электричества извне, μ_1 и μ_2 - химические

потенциалы окисленной и восстановленной формы.

5) Проводится сопоставление данного анализа с термодинамической теорией обратимого электрода, развитой Фрумкинским и сотр.

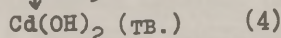
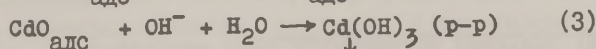
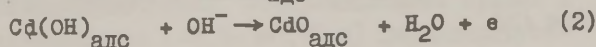
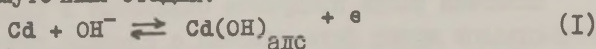
Численный расчет по уравнению (2) с использованием термодинамических экспериментальных данных по платино-водородному электроду показывает, что число электронов, переносимых на стадии разряда иона водорода, может существенно отличаться от единицы и зависит от состава и pH раствора. Наблюдаемые значения n_1 лежат в пределах от плюс 0,9 до плюс 1,4, а наблюдаемые значения n_2 лежат в пределах от плюс 0,1 до минус 0,4. Это значит, что число электронов, отвечающее стадии электрохимической десорбции и равное $(1 + n_2)$, меняется, соответственно от плюс 1,1 до плюс 0,6 электрона, а число электронов, отвечающее стадии рекомбинации и равное $2n_2$, меняется от плюс 0,2 до минус 0,8 электрона на одну молекулу H_2 .

АДСОРЦИОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ АКТИВНОГО
РАСТВОРЕНИЯ И ПАССИВАЦИИ ГЛАДКОГО КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА
В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Д.К.Грачев, Л.А.Львова, Ю.И.Объедков

Саратовский государственный университет

В /I-3/ механизм анодного окисления кадмия был описан с помощью кинетической схемы, предусматривающей ряд последовательных промежуточных стадий:



В настоящей работе для выявления количественных закономерностей кинетики процесса, в особенности адсорбционных промежуточных стадий, наряду с хроноамперометрическими (i-t) /3/ и импедансными /2,3/ измерениями применялись хронопотенциометрический ($\varphi-t$; 0,1-500 ма/см²) и потенциодинамический (0,0002-100 в/сек) методы, а также потенциодинамический метод с остановкой на различных уровнях потенциала в широком интервале концентраций КОН (0,1-13 н) и температур (60- -50°C). Методика эксперимента описана в основном в /2,3/.

С помощью потенциодинамических измерений, проведенных в разбавленных растворах КОН (0,1-1 н), было установлено, что при скоростях развертки потенциала v больше, чем 0,2 в/сек, в области потенциалов активного растворения (-0,9 - -0,75 в^ж) количество электричества соответствует образованию не более одного монослоя адсорбированных кислородных частиц (рис.1). (Коэффициент шероховатости принимался равным 3. Образование монослоя CdO соответствует 0,3 мкул/см² истинной поверхности). В точке максимума (рис.1) заполнение около 1/3 монослоя.

В концентрированных растворах КОН (2-13,4 н) происходит сильное увеличение скорости активного растворения. В области - 0,9 - -0,75 в количество электричества соответствует образованию от нескольких до ~150 монослоев при изменении v от 20 до 0,0002 в/сек.

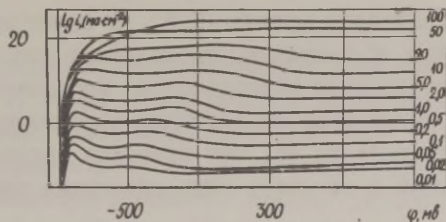
В области пассивных потенциалов -0,75-1,1 в на потенциодинамических кривых наблюдается относительное постоянство тока (i предварительной пассивации - $i_{пп}$) при постоянной v . Величина $i_{пп}$ растет с увеличением скорости развертки потенциала пропорционально $v^{0,95}$ (0,1-1 н КОН) и $v^{0,7-0,8}$ (2-13 н КОН).

Кинетика роста продуктов окисления в пассивной области потенциалов может быть описана с помощью уравнений сильного поля /5/.

ж) Значения потенциалов даны относительно окисно-ртутного электрода сравнения в том же растворе щелочи.

Рис. I.

Потенциодинамические поляризационные кривые в I и KOH при 20°C ($v, \text{в/сек}$)



Вид кривых "включения" (рис. 2), описанный в /3, 4/, одинаков для всех концентраций KOH. Начальный участок их (I) отражает течение адсорбционного процесса, кинетика которого подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. Последующий участок (II) кривой отражает собственно электродный процесс. При этом скорость растворения [стадия (3)] с ростом потенциала достигает предельного значения i_{II} , (точка перегиба кривой - переход к III области), отвечающего максимально достижимому заполнению поверхности частицами по стадии /2/. Величина этого предельного тока практически остается постоянной при увеличении потенциала до 1,0 в.

Зависимость i_{II} от концентрации KOH показывает, что реакция (3) не может рассматриваться как реакция n порядка по OH^- -ионам и характеризуется резким возрастанием скорости процесса в интервале от 1 до 5 н KOH.

С помощью φ, t -кривых также были установлены предельные величины плотностей тока, выше которых невозможно квазистационарное растворение электрода. Предельные токи, найденные из хроноамперо- и хронопотенциометрических измерений, примерно одинаковы. Вычисленная энергия активации процесса, характеризующегося i_{II} , составляла 11-14 ккал/моль. Обращает на себя внимание тот факт, что при постоянном потенциале (рис. 2, область II) процесс превращения адсорбционных промежуточных частиц в зависимости от условий ускоряется во времени в 1,3-3 раза.

Наклон потенциодинамических поляризационных кривых в активной области потенциалов (-0,9- -0,75 в) характеризуется весьма сильной нестационарностью процесса и составляет ~ 10 мВ/порядок тока. При гальваностатическом снятии поля-

ризационных кривых /I,6/, а также при построении их с помощью φ, t -кривых, наблюдаются участки с нулевым наклоном, т.е. процесс ускоряется во времени при постоянном потенциале независимо от величины поляризующего тока. Эти результаты указывают на то, что кинетика изучаемого процесса весьма сложна и не может быть объяснена так, как предложено в /7/.

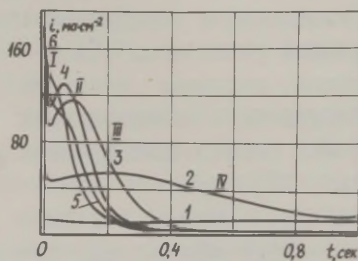


Рис. 2.

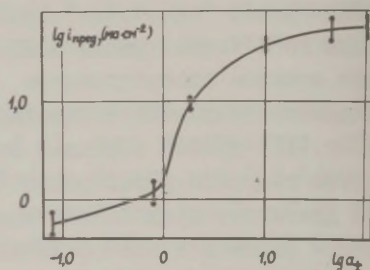


Рис. 3.

Рис. 2. Хроноамперометрические кривые (кривые "включения") ($i - t$) в IO и KOH при 20°C : I - $-0,87$; 2 - $-0,85$; 3 - $-0,825$; 4 - $-0,80$; 5 - $-0,75$; 6 - $-0,70$ в.

Рис. 3. Зависимость предельной скорости химического растворения ($i_{\text{л}}$) от средне-ионной активности растворов KOH при 20°C .

Мы связываем данный процесс с конкурирующим вытеснением специфически адсорбированных ионов OH^- с поверхности по необратимо идущей реакции (2). Поэтому учет членов взаимного энергетического влияния частиц, заполняющих поверхность по реакциям (1) и (2) в кинетических уравнениях типа Темкина-Фрумкина, отвечающих рассматриваемой нами модели процесса, приводит сначала к ускорению реакции (3) во времени. Последующее необратимое торможение (пассивация) процесса в целом является результатом более сильного воздействия энергетических членов, отражающих влияние заполнения частицами по реакции (1) и (2) на энергию активации процесса химического растворения (3), чем на собственно адсорбционные стадии про-

цесса (1) и (2).

В разбавленных растворах при относительно быстром проведении процесса реакцией (3) можно пренебречь, и процесс отражает только самоторможение адсорбционной стадии (2).

Установлено, что торможение реакции (3) в концентрированных растворах КОН описывается с момента начала развития пассивации (переход в область III, рис.2) уравнением типа Рогинского-Зельдовича. Однако в этих условиях происходит образование большого количества продуктов окисления. Выполнение указанной закономерности может быть рассмотрено как результат накопления таких ингибирующих частиц, которые не способны принимать участие в реакции (3) и необратимо накапливаются на границе металл-окисел-электролит.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Львова, А.В.Фортунов, Сб. Анодная защита металлов, Машиностроение, 1964, стр.395.
2. Л.А.Львова, Д.К.Грачев, В.А.Панин, Электрохимия, 5, 623 (1969); 7, 230 (1971).
3. Л.А.Львова, Д.К.Грачев, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" I, Тарту, 1968, стр. 94, 98.
4. Д.К.Грачев, Л.А.Львова, Тезисы докладов всесоюзной конференции по электрохимии, Тбилиси, 1969, стр.207.
5. G.Adams, P.van.Rysselberghe, H.Maraghini, J.Electrochem. Soc., 102, 502 (1955).
6. Л.А.Львова, Труды молодых ученых, Изд-во СГУ, в.хим., 1965, стр.3.
7. Я.Д.Зытнер, Е.А.Максимюк, В.А.Никольский, Н.И.Алексеева, Е.А.Беркман, Электрохимия, 7, 1581 (1971).

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НЕЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

М.С.Грилихес, М.А.Соколов, А.Д.Андреев

Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторский
институт научного приборостроения

При изучении границы раздела полупроводник-электролит применение существующих экспериментальных методов определения потенциалов нулевого заряда (пнз) твердых электродов, развитых в применении к металлам, имеет ряд особенностей. Они носят как принципиальный (проникновение электрического поля вглубь твердой фазы - полупроводника), так и технический характер (неоднозначность в трактовке емкостных измерений, необходимость поддержания заданного электрического режима во избежание вырождения поверхности и т.д.)

Современные методы измерения пнз твердых электродов можно разделить на методы, в основе которых лежит регистрация изменений свойств твердой фазы при поляризации ее в электролите (пластическая деформация, деформация под напряжением, твердость, трение), и методы, использующие изменение состава и свойств жидкой фазы (метод дифференциальной емкости, адсорбционный метод в его различных модификациях, в том числе с применением радиоактивных изотопов, иммерсионный, звукоэлектрохимический методы). При этом, теоретически обоснованными и наиболее чувствительными являются первые три из перечисленных методов, использующие свойства жидкостной обкладки двойного слоя.

Поскольку отличительной особенностью полупроводника является наличие скачка потенциала в области пространственного заряда, который при постоянстве состава электролита и условий поляризации, в зависимости от электронной структуры полупроводника, по своей абсолютной величине может определять строение двойного слоя на межфазной границе, пнз полупроводникового электрода следует измерять методом, дающим информацию о распределении скачка потенциа-

ла в твердой фазе. В растворе поверхностно-инактивного электролита алгебраическая сумма заряда поверхностных состояний Q_t , пространственного заряда в полупроводниковой обкладке Q_1 и заряда электростатически адсорбированных ионов во внешней обкладке двойного слоя Q_2 равна нулю: $Q = Q_t + Q_1 + Q_2 = 0$. В точке, отвечающей потенциалу плоских зон, $Q_1 = 0$, однако $Q \neq 0$, т.к. на полупроводнике сохраняется заряд поверхностных уровней Q_t , лежащих в запрещенной зоне и нейтрализованных зарядом электростатически адсорбированных ионов электролита $Q_t = -Q_2/l$. Строение двойного слоя при потенциале плоских зон подобно строению двойного слоя на металле при специфической адсорбции. В этом смысле с терминологической точки зрения, по-видимому, целесообразно говорить об измерении не пнз, а потенциала незаряженной поверхности полупроводникового электрода, который в общем случае отличается от его нулевой точки на величину, зависящую от соотношения между $C_t dQ_t$ и E_g , где C_t - емкость поверхностных состояний, а E_g - ширина запрещенной зоны.

Потенциал плоских зон, совпадающий для собственного или достаточно близкого к нему по проводимости примесного полупроводника с потенциалом собственной поверхности, и, следовательно, потенциал незаряженной поверхности экспериментально определяется по минимуму кривых дифференциальная емкость - потенциал или поверхностная проводимость - потенциал (C, φ - или σ, φ -кривые) /1,2/. Однако съемка σ, φ -кривых для этих целей предпочтительнее с точки зрения преодоления таких технических трудностей, как вопросы измерения параметров электрода в режиме контролируемого потенциала, а также резко выраженная зависимость формы емкостных кривых от адсорбции ионов и молекул из электролита.

Постояннотоковый метод измерения σ /1,3/ отличается невысокой чувствительностью, значительной трудоемкостью и не позволяет вести измерения в динамическом режиме. В работе предложен метод определения потенциала незаряженной поверхности полупроводников, заключающийся в съемке потенциостатических (потенциодинамических) σ, φ -кривых на переменном токе низкой частоты с выделением активной составляющей импе-

данса вдоль образца. Установка (рис.1) состоит из электролитической ячейки I, поляризационной схемы и схемы измерения поверхностной проводимости. Поляризация исследуемого электрода осуществляется потенциостатом 2 типа П-5827 со встроенным генератором развертки 3 и измерителем потенциала 4; измеритель тока - самописущий потенциометр 5 типа КСП-4. Схема

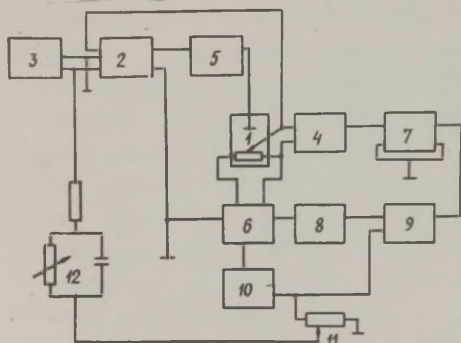


Рис.1.

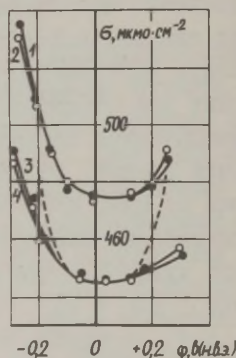


Рис.2.

Рис.1. Блок-схема установки для съемки σ, φ -кривых в режиме контролируемого потенциала. I - электролитическая ячейка; 2 - потенциостат; 3 - генератор развертки; 4 - измеритель потенциала; 5 - измеритель тока; 6 - трансформаторный мост; 7 - двухкоординатный самописец; 8 - усилитель переменного тока; 9 - фазовый детектор; 10 - генератор переменного тока; 11 - потенциометр; 12 - фазовращающая цепочка.

Рис.2. Кривые поверхностной проводимости p-германия, $\rho = 25 \text{ ом}\cdot\text{см}$ (1,2) и n-германия, $\rho = 40 \text{ ом}\cdot\text{см}$ (3,4), снятые на постоянном (1,3) и переменном (2,4) токе. Пунктир - теоретическая кривая.

измерения поверхностной проводимости представляет собой трансформаторный мост, работающий на частоте 10 гц, с фазовым детектированием выходного сигнала. σ, φ -кривая записывается на двухкоординатном самописце 7 типа ПДС-021м.

Благодаря применению в схеме измерения фазового детектирования регистрируется, в основном, активная составляющая измерительного тока и, тем самым, снижается ошибка измерения σ за счет емкости межфазной границы. Выбор рабочей частоты $f = 10$ гц ограничен, со стороны высоких частот, требованием увеличения реактивного сопротивления межфазной границы X_C , по сравнению с активным X_R : $X_C = \frac{1}{2\pi f C} \gg X_R$, а со стороны низких частот, условием, в соответствии с которым ток поляризации не должен регистрироваться схемой измерения проводимости. По сравнению с постоянноточковой, описанная установка обладает повышенной чувствительностью - до $5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Благодаря этому на ней можно измерять σ полупроводников различного типа с малым соотношением между поверхностной и объемной проводимостью, т.е. образцов толщиной до 0,4 мм или образцов с удельным сопротивлением $\rho > 2 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

На этой установке нами снимались σ, φ -кривые р- и n-германия грани (III) марки ГДГ и ГЭС в 0,1 н растворе сульфата натрия при скоростях развертки 0,05-0,01 в/сек. Перед опытом образцы травили в горячем растворе перекиси водорода и едкого кали и анодно поляризовали 10 мин при $i = 1 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$. Из рис.2 видно, что σ, φ -кривые, снятые на постоянном токе по схеме /1.3/ и на переменном по схеме рис.1, в диапазоне около 0,5 в удовлетворительно совпадают между собой. Это обстоятельство указывает на незначительное влияние в указанном диапазоне потенциалов шунтирования σ по постоянному и переменному токам, имевшее место при работе по схеме моста переменного тока с преимущественно резистивными плечами /4,5/.

Потенциал незаряженной поверхности грани (III) n-германия с $\rho = 40 \text{ ом} \cdot \text{см}$ составляет $+0,05 \pm 0,03$ в (рис.2). В пределах ошибок опыта, эта же величина соответствует потенциалу незаряженной поверхности р-германия с $\rho = 25 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Для расчета распределения скачка потенциала на межфазной границе на том же рисунке нанесена теоретическая кривая, вычисленная по уравнению эффекта поля /2/. Экспериментальные кривые шире теоретических, т.е. электродный потенциал распределяется не только в области пространственного заряда, но и в слое Гельм-

гольца. За исключением области минимума проводимости, в которой производилось совмещение кривых, соотношение между скачком потенциала в слое Гельмгольца и в области пространственного заряда $d\psi_0/d\psi_1 \sim 1$, что совпадает с выводами работы /6/, относящимися к границе раздела германий-метилформамид. Эти данные дают основание полагать, что состояние поверхности германия и строение двойного слоя при анодной поляризации образца в водном и неводном растворах зависят, главным образом, от предварительной обработки электрода, которая в работе /6/ и у нас была идентичной. Возможно, что существенную роль при этом играет активный кислород, выделяющийся при термическом разложении щелочного раствора H_2O_2 .

Л и т е р а т у р а

1. В.А.Мямлин, Ю.В.Плесков, Электрохимия полупроводников, Изд-во "Наука", М., 1965.
2. G.G.V.Garrett, W.H.Brattain, Phys.Rev., 99, 376 (1955).
3. H.-U.Harten, R.Memming, Phys.Letters, 3, 95 (1962).
4. W.H.Brattain, P.J.Boddy, J.Electrochem.Soc., 109, 574 (1962).
5. P.J.Boddy, W.H.Brattain, Surf.Sci., 3, 348 (1965).
6. M.D.Krotova, Yu.V.Pleskov, Phys.Stat.Sol., 3, 2119 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ ω -АМИНОЭНАНТОВОЙ КИСЛОТЫ НА НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

О.Ю.Гусакова, Н.В.Николаева-Федорович

Московский государственный университет

Как было показано в /1,2,3/, однозначный вывод о механизме влияния адсорбированных органических ионных добавок можно сделать, сопоставляя эффекты их действия на электродные реакции, в которых участвуют частицы с зарядами разных знаков, поскольку ψ_1 -потенциал оказывает противоположное влияние на скорости разряда анионов и катионов. Так, на основании сравнения каталитического действия ряда органичес-

ких катионов на реакции восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ /2/, а также органических анионов $C_6H_{13}OSO_3^-$ и $C_9H_{10}OSO_3^-$ на реакцию окисления катиона Eu^{2+} /3/ и ингибирующего эффекта указанных добавок на электровосстановление катионов /4/, был сделан вывод об электростатическом характере влияния ионных органических веществ на кинетику электродных реакций. Органические нейтральные вещества при адсорбции на поверхности электрода ингибируют все реакции, и заключение о механизме их действия обычно делают на основании сопоставления зависимости степени ингибирования различных реакций и степени заполнения от концентрации органических добавок в растворе /5/.

В настоящее время ряд авторов /4/ считает, что причиной уменьшения скорости реакции при адсорбции нейтральных органических веществ является закрытие поверхности электрода органическим веществом. Однако в работах /5/ было показано, что кроме эффекта блокировки необходимо также учитывать и изменение ψ_1 -потенциала из-за ориентированной адсорбции органических веществ на поверхности электрода. Для выяснения механизма действия органических добавок на скорость электрохимических реакций безусловный интерес представляет исследование влияния органического вещества, знак заряда которого меняется в зависимости от состава раствора.

С этой целью изучено влияние ω -аминоэнантовой кислоты (ω -АЭК) на реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ и Ca^{2+} на ртутном капельном электроде. Выбор органической добавки определялся тем, что при изменении pH среды ω -АЭК может быть в растворе в анионной, катионной или нейтральной формах и следует ожидать существенно разного действия на скорость изучаемых реакций. Адсорбционное поведение ω -АЭК на границах ртуть-раствор и раствор-воздух было исследовано в /6/.

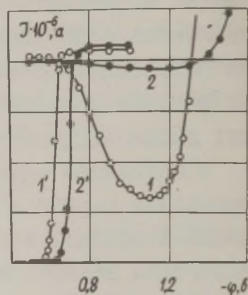
Приведенные в работе J, ψ -кривые исправлены на ток заряжения; потенциалы даны в вольтах против нормального каломельного электрода. Константы капилляра: период капанья в воде $\tau = 9$ сек, скорость вытекания $m = 0,62$ мг/сек. ω -АЭК была дважды перекристаллизована, причем при перекристаллизации в насыщенные водные растворы вводился для удаления вы-

сокомолекулярных органических примесей активированный уголь.

На рис. I представлены J, φ -кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ и Ca^{2+} в отсутствие и в присутствии $5 \cdot 10^{-2}$ М ω -АЭК. В качестве индифферентного электролита выбрана H_2SO_4 в концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ н. В этом растворе восходящая ветвь J, φ -кривой восстановления $S_2O_8^{2-}$ после минимума отвечает реакции разряда иона водорода (рис. I, кривая 1).

Рис. I.

Поляризационные кривые восстановления IO_3^- и $Na_2S_2O_8$ и IO_3^- и $CaSO_4$ в растворах: 1 и 1' - $5 \cdot 10^{-2}$ н H_2SO_4 ; 2 и 2' - $5 \cdot 10^{-2}$ н H_2SO_4 + $5 \cdot 10^{-2}$ М ω -АЭК ($NH_2(CH_2)_6COOH$).



В исследуемом растворе фона ω -АЭК диссоциирует с образованием катионов, поэтому при добавке органической кислоты наблюдается увеличение скорости восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ (рис. I, кривая 2), в то время как скорость разряда H_3O^+ и Ca^{2+} уменьшается (рис. I, кривая 2). Увеличение скорости реакции при введении ω -АЭК в $5 \cdot 10^{-2}$ н раствор H_2SO_4 происходит и в случае восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$. В то же время скорость разряда $S_2O_8^{2-}$ в щелочных растворах фона (рис. 2) уменьшается во всей области потенциалов адсорбции исследуемой добавки [7], поскольку в щелочных растворах равновесие сдвинуто в сторону образования анионов ω -АЭК. Полученная зависимость скоростей различных реакций при добавке ω -АЭК в кислых и щелочных растворах аналогична эффектам, которые наблюдались при введении в растворы органических катионов и анионов (2, 3) и связаны с соответствующим изменением величины φ_4 -потенциала.

Однако при восстановлении анионов в нейтральных растворах, когда ω -АЭК не диссоциирована, вместо обычно наблюдаемого ингибирования реакции при адсорбции нейтральной органической молекулы, обнаруживается увеличение скорости ре-

кции восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ (рис.3). Увеличение скорости реакции восстановления анионов подобно ускоряющему влиянию неорганических и органических катионов, что указывает на электростатический характер влияния нейтральной формы ω -АЭК на скорость разряда и связано с уменьшением отрицательного значения Ψ_1 -потенциала при адсорбции молекул ω -АЭК на электроде. Ускоряющий эффект в нейтральных растворах меньше каталитического действия ω -АЭК в кислых растворах (рис.1, кривая 2, рис.3, кривая 2).

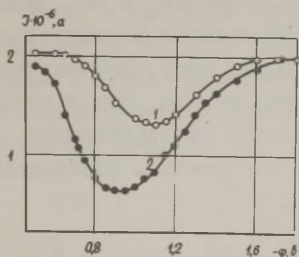


Рис.2.

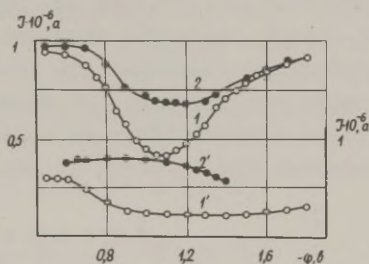


Рис.3.

Рис.2. Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} н $Na_2S_2O_8$ I - $5 \cdot 10^{-2}$ н $NaOH$; 2 - $5 \cdot 10^{-2}$ н $NaOH$ + $5 \cdot 10^{-2}$ М ω -АЭК.

Рис.3. Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} н $Na_2S_2O_8$, $Fe(CN)_6^{3-}$ с добавками: I - $5 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4 ; 2 - $5 \cdot 10^{-2}$ н Na_2SO_4 + $5 \cdot 10^{-2}$ М ω - $NH_2(CH_2)_6COOH$; I' - 10^{-3} н Na_2SO_4 ; 2' - 10^{-3} н Na_2SO_4 + 10^{-3} М ω - $NH_2(CH_2)_6COOH$.

В литературе до настоящего времени не описано влияние нейтральных органических добавок на кинетику реакций, обусловленное, в основном, изменением электрического поля двойного слоя. Возможно, что отсутствие подобных эффектов определяется тем, что в качестве добавок обычно использованы органические вещества с дипольным моментом 1-5 Д. Хотя данных по величине дипольного момента ω -АЭК в литературе нет, по оценкам авторов работы /8/ дипольный момент ϵ -аминокапро-

новой кислоты равен ~ 29 Д. и можно предположить, что величина дипольного момента у ω -АЭК того же порядка. Столь большой дипольный момент диполярных молекул, возможно, и приводит к необычному эффекту действия нейтральных молекул ω -АЭК, несмотря на нивелирующее влияние электрического поля двойного слоя на реакцию восстановления анионов. Различное влияние ω -АЭК на скорость реакций восстановления в растворах с различным рН коррелируется с величинами адсорбционных скачков потенциалов ($\Delta\varphi$) для ω -АЭК /6/ в щелочных, нейтральных и кислых растворах. В щелочных растворах $\Delta\varphi$ имеет отрицательное значение практически для всех концентраций, в то время, как в кислых растворах величина $\Delta\varphi$ существенно положительна. В нейтральных растворах для исследованных нами концентраций $\Delta\varphi$ также положительно, но величина его меньше, чем в кислых растворах и катализирующий эффект ω -АЭК соответственно уменьшается при переходе от кислых к нейтральным растворам.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Гирст, Ж.Тондер, Р.Корнелиссен, Р.Лами, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во "Мир", М., 1965, стр. 425.
2. N.V.Nikolaeva-Fedorovich, B.B.Damaskin, O.A.Petry, Coll. Czech.Chem.Comm., 25, 2981 (1960).
3. Е.В.Яковлева, Х.Э.Кейс, Н.В.Николаева-Федорович, Электрохимия, 4, 563 (1968).
4. М.А.Лошкарев, А.А.Крюкова, Ж.физ.химии, 31, 452 (1957).
М.А.Лошкарев, Ф.И.Данилов, В.Ф.Волошин, Электрохимия, 7, 868 (1971).
5. В.К.Венкатесан, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, Ж.физ.химии, 39, 129 (1965); М.М.Андрусев, Н.В.Николаева-Федорович, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 3, 1094 (1967); Электрохимические процессы с участием органических веществ, Изд-во "Наука", М., 1970, стр. 29.
6. Н.А.Боровая, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 7, 571 (1971).
7. Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, Р.В.Иванова, Ж.физ.химии, 34, 894 (1960).

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОЙ АДсорбЦИИ
ДВУХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Б.Б.Дамаскин

Московский государственный университет

Если в растворе присутствуют два поверхностно-активных компонента, которые адсорбируются на поверхности электрода помимо молекул растворителя, то для описания адсорбционного поведения этих компонентов следует использовать систему уравнений типа /1-3/.

$$\left. \begin{aligned} b_1 c_1 &= \frac{\theta_1}{n_1 (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2a_1 n_1 \theta_1 - 2a_3 n_1 \theta_2) \\ b_2 c_2 &= \frac{\theta_2}{n_2 (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2a_2 n_2 \theta_2 - 2a_3 n_2 \theta_1) \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

если жесткие частицы компонентов 1 и 2 адсорбируются в одной плоскости, или типа /4/

$$\left. \begin{aligned} b_1 c_1 &= \frac{\theta_1}{n_1 (1 - \theta_1)^{n_1}} \exp(-2a_1 n_1 \theta_1 - 2a_3 n_1 \theta_2) \\ b_2 c_2 &= \frac{\theta_2}{n_2 (1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2a_2 n_2 \theta_2 - 2a_3 n_2 \theta_1) \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

если не появляется стерического эффекта, связанный с конкурирующей адсорбцией частиц 1 и 2 (например, если эти частицы при адсорбции локализуются в разных плоскостях). В уравнениях (1) и (2) c_i , θ_i и b_i - концентрация, степень заполнения и константа адсорбционного равновесия i -го компонента; n_i - коэффициент вытеснения адсорбированных молекул растворителя (или их ассоциатов) i -ым компонентом; величины a_1 , a_2 и a_3 учитывают межмолекулярное взаимодействие в адсорбционном слое соответственно между компонентами 1-1, 2-2 и 1-2.

Однако если компонент 2 является специфически адсорбирующимся ионом, а его концентрация в растворе остается постоянной ($c_2 = \text{const}$), то в электрохимической практике адсорбцию компонента I обычно рассматривают, как индивидуальную, которую в первом приближении может описать, например, с помощью изотермы Фрумкина

$$v_1^* c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \exp(-2a_1^* \theta_1) \quad (3)$$

с некоторыми эффективными значениями константы адсорбционного равновесия v_1^* и аттракционной постоянной a_1^* . Если теоретически проанализировать, как эффективные величины a_1^* зависят от истинных адсорбционных параметров, входящих в системы уравнений (1) или (2), то затем по опытному изменению аттракционной постоянной $\Delta a_1 = a_1^* - a_1$ при введении второго активного компонента можно будет сделать вполне определенные выводы о характере взаимодействия адсорбирующихся частиц и о структуре адсорбционного слоя.

Количественная проверка теории была осуществлена нами по влиянию добавок жирных кислот (валериановой и капроновой) на адсорбцию на ртути алифатических спиртов ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) /5/, а также по результатам совместной адсорбции катионов Ca^{2+} и Na^{+} на платинированном платиновом электроде /6/. В первом случае система уравнений (1) при $n_1 = n_2 = 1$ решалась совместно с уравнением для дифференциальной емкости при общем потенциале максимальной адсорбции для обоих поверхностно-активных веществ

$$C = C_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + C_1\theta_1 + C_2\theta_2 \quad , \quad (4)$$

где C_0 - емкость в растворе фона, а C_1 и C_2 - предельные емкости в растворах, содержащих спирт (1) и кислоту (2). Таким образом, из трех уравнений были найдены три неизвестные величины θ_1 , θ_2 и a_3 . Этих данных было достаточно для теоретического расчета Δa_1 по формуле

$$\Delta a_1 = a_3 \frac{d\theta_2}{d\theta_1} - \frac{\theta_2 + (1 - \theta_1)d\theta_2/d\theta_1}{2(1 - \theta_1)(1 - \theta_1 - \theta_2)} \quad , \quad (5)$$

$$\text{где } \frac{d\theta_2}{d\theta_1} = \left[2a_3\theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1-\theta_1}\right) - \frac{\theta_2}{1-\theta_1} \right] / \left[1 - 2a_2\theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1-\theta_1}\right) \right]. \quad (6)$$

Одновременно по уравнению (3) определялись опытные значения a_I^* для адсорбции спиртов при постоянной добавке жирной кислоты. Сопоставление рассчитанных и опытных величин Δa_I , приведенное в таблице, подтверждает выводы теории.

Таблица

компонент I	компонент 2	Δa_I (расчет)	Δa_I (опыт)
$n-C_4H_9OH$	$n-C_4H_9COOH$	-0,63	-0,5
$n-C_4H_9OH$	$n-C_5H_{11}COOH$	-0,54	-0,7
$n-C_3H_7OH$	$n-C_5H_{11}COOH$	-0,63	-0,5

Количественное подтверждение теории было обнаружено и при совместной адсорбции ионов Na^+ и Ca^{2+} на $Pt(Pt)$ -электроде, где в области средних заполнений вместо системы (I) использовалась система уравнений с вириальными коэффициентами B_i :

$$\begin{aligned} \ln(\beta_1 c_1) &= 2 B_1 \Gamma_1 + 2 B_3 \Gamma_2 \\ \ln(\beta_2 c_2) &= 2 B_2 \Gamma_2 + 2 B_3 \Gamma_1 \end{aligned} \quad (7)$$

При условии $c_2 = \text{const}$ адсорбцию компонента I можно описать уравнением

$$\ln(\beta_1^* c_1) = 2 B_1^* \Gamma_1, \quad (8)$$

где $B_1^* = B_1 - B_3^2/B_2$ и $\ln \beta_1^* = \ln \beta_1 - (B_3/B_2) \ln(\beta_2 c_2)$.

В дальнейшем предложенная теория была использована для изучения роли поверхностно-активных ионов фона при адсорбции на электроде органических веществ (триэтилфосфата /7/ и *n*-бутилового спирта /8/). Полученные таким образом результаты позволяют сделать следующие краткие выводы:

1) При малых заполнениях поверхности органическим веществом и поверхностно-активными анионами последние препятствуют специфическому взаимодействию полярной группы органической молекулы с электродом.

2) При больших заполнениях поверхности органическим веществом в области небольших отрицательных зарядов электрода ($\xi \leq 0$) специфически адсорбированные анионы фона отделены от металлической поверхности слоем органических молекул.

3) При $\xi > 0$ происходит внедрение специфически адсорбирующихся анионов в мономолекулярный слой органического вещества. Потенциал, при котором наблюдается это явление, зависит от специфической адсорбируемости аниона, его геометрических размеров и концентрации в растворе.

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Темкин, *Ж.физ.химии*, 14, 1153 (1940); 15, 296 (1941).
2. Г.А.Тедорадзе, Р.А.Аракелян, Е.Д.Белоколов, *Электрохимия*, 2, 563 (1966).
3. Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия*, 5, 346 (1969); *J. Electroanalyt. Chem.*, 21, 149 (1969).
4. Б.Б.Дамаскин, А.Н.Фрумкин, Н.А.Боровая, *Электрохимия*, 8, № 5 (1972).
5. Н.А.Боровая, Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия*, 8, 416 (1972).
6. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.Е.Казаринов, *Электрохимия* (в печати).
7. С.Л.Дяткина, Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия* (в печати).
8. Б.Б.Дамаскин, Н.А.Боровая, С.Л.Дяткина, Ю.В.Батракова, настоящий сборник, стр. 100.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ ФОНА

Б.Б.Дамаскин, Н.А.Боровая, С.Л.Дяткина, Ю.В.Батракова
Московский государственный университет

Как показывает теоретический анализ /I/, введение в систему содержащую поверхностно-активное органическое вещество (компонент 1), постоянной концентрации с другого специфически адсорбирующегося компонента (компонент 2) приводит к из-

менению аттракционной постоянной a_I . Поэтому при сопоставлении адсорбционного поведения вещества I в присутствии $c_2 = \text{const}$ с изотермой Фрумкина мы получаем некоторую эффективную величину a_I^* , отличающуюся от a_I как за счет взаимодействия частиц I и 2 в поверхностном слое, так и в результате стерического эффекта при конкурирующей адсорбции двух поверхностно-активных веществ. Первый эффект, независимо от знака взаимодействия между частицами I и 2 (притяжение $a_3 > 0$ или отталкивание $a_3 < 0$) приводит к возрастанию a_I ($\Delta a_I = a_I^* - a_I > 0$). В результате стерического эффекта $\Delta a_I > 0$, если $a_3 < 0$ и $\Delta a_I < 0$, если $a_3 > 0$. Естественно, стерический эффект проявляется только при адсорбции обоих компонентов в пределах одного слоя. При локализации компонентов I и 2 в параллельных слоях этот эффект отсутствует. Таким образом, при известном знаке a_3 по анализу изменения a_I при введении в раствор второго активного компонента и по зависимости a_I^* от потенциала φ можно судить о строении поверхностного слоя.

Нами была предпринята попытка объяснить с помощью этого метода влияние, которое оказывают на адсорбционное поведение бутилового спирта (компонент I) различные специфически адсорбирующиеся анионы и катионы. Для этого надо было определить знак a и оценить изменение аттракционной постоянной Δa_I .

Для оценки знака a_3 в случае неорганических анионов фона нами на основе измеренных электрокапиллярных и C, φ -кривых (С-дифференциальная емкость) была изучена зависимость адсорбции этих анионов Γ_- от концентрации бутилового спирта c_I . Приведенные на рис. I Γ_-, c_I -кривые свидетельствуют о значительном притягательном взаимодействии между молекулами C_4H_9OH и анионами Cl^- и Br^- . Даже в случае I^- , где в первом приближении Γ_- не зависит от c_I , $a_3 > 0$, так как в противном случае стерический эффект привел бы к падению Γ_- с ростом концентрации бутилового спирта $/I/$.

Для органических ионов можно также предположить, что $a_3 > 0$ поскольку в этом случае a_3 определяется, в основном, ван-дер-ваальсовским взаимодействием углеводородных цепей бутилового спирта и органического иона. Этот вывод подтверждается величинами a_3 , рассчитанными при изучении совместной адсорбции

кислот жирного ряда и бутилового спирта ($a_3 \approx 1,2$) /2/.

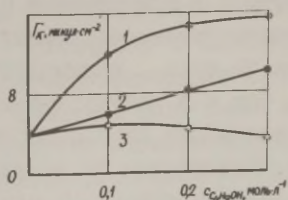


Рис. 1.

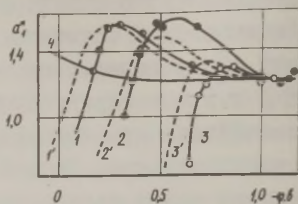


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость адсорбции анионов Cl^- (1), Br^- (2) и I^- (3) от концентрации бутилового спирта при $\varepsilon = \text{const}$. Заряд электрода ε соответствует условию $\Gamma_- = 4 \text{ мккул/см}^2$ при $C_{\text{I}}=0$.

Рис. 2. Зависимость эффективной аттракционной постоянной от потенциала в растворах бутилового спирта на фоне: 1 и 1' - I и $0,1$ н KCl ; 2 и 2' - I и $0,1$ н NaBr ; 3 и 3' - I и $0,1$ н KI ; 4 - $0,1$ н NaF .

Методами, описанными в /3/, нами были определены значения a_{I}^* при потенциале максимальной адсорбции (φ_m), а также зависимость a_{I}^* от φ в присутствии анионов Cl^- , Br^- и I^- . Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 2. Там же приведены данные для системы $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 0,1$ н NaF , которая в первом приближении отражает изменение истинной аттракционной постоянной с потенциалом, поскольку ни анионы F^- , ни ка-

Таблица

Электролит фона	NaF	KCl	NaBr	KI
Его конц-ия	0,1	0,1	0,1	0,1
a_{I}^*	1,20	1,21	1,28	1,30

тионы Na^+ не обладают заметной специфической адсорбируемостью. Как видно из рис. 2, по мере сдвига потенциала в положительную сторону вначале наблюдаются положительные значения Δa_{I} , а затем в области анодных потенциалов a_{I}^* резко

падает. Максимальное увеличение a_I^* наблюдается в случае Br^- , а падение a_I^* происходит тем раньше, чем выше специфическая адсорбируемость аниона, чем больше его размеры и концентрация в растворе.

Наблюдаемые явления можно объяснить следующим образом. При отрицательных зарядах электрода ($\xi < 0$) специфическое взаимодействие анионов с поверхностью ртути невелико, и они адсорбируются во втором слое, так как при $a_3 > 0$ значения $\Delta a_I > 0$ указывают на отсутствие стерического эффекта. При $\xi > 0$ растет взаимодействие анионов с поверхностью ртути и они внедряются между адсорбированными молекулами C_4H_9OH . Возникающий при этом стерический эффект из-за конкурирующей адсорбции ионов и органических молекул при $a_3 > 0$ вызывает резкое уменьшение эффективного значения a_I^* . Следует подчеркнуть, что этот вывод отличается от объяснения, данного в /4/, где уменьшение a_I^* в этой области трактовалось как ослабление истинного аттракционного взаимодействия между молекулами органического вещества, связанное и с их пространственным разделением анионами фона. В случае анионов I^- , специфическая адсорбируемость которых очень велика, вхождение анионов в поверхностный слой наблюдается уже при $\xi < 0$. Поэтому область адсорбции I^- в параллельном слое здесь заметно уже, а вызываемое этим положительное значение Δa_I меньше, чем в случае анионов Br^- .

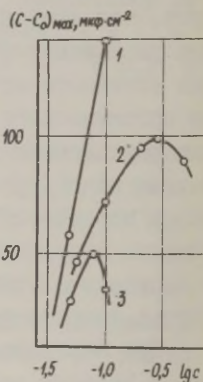
При переходе от систем, содержащих неорганические анионы, к анализу адсорбционного поведения бутилового спирта в присутствии органических ионов мы сталкиваемся со следующими особенностями: 1) присутствие органических ионов вызывает вырождение одного из пиков на C, φ -кривых, вследствие чего обычные методы расчета аттракционной постоянной по ширине пика /3/ оказываются непригодными и с зависимости a_I^* от φ можно получить лишь качественное представление; 2) при увеличении концентрации спирта наблюдается смещение потенциала максимальной адсорбции $n-C_4H_9OH$, указывающее на сильно выраженную зависимость a_I^* от φ /3/; 3) при сопоставлении опытных Θ_1, C_I -кривых, полученных вблизи φ_m , с уравнением изотермы Фрумкина величина a_I^* , как правило, не остается

ся постоянной, а изменяется с ростом Θ_1 . Так, в системе I н $KCl + 2,05 \cdot 10^{-2}$ н $[(C_2H_5)_3HN]Cl + n-C_4H_9OH$ величина a_I^* уменьшается от 1,60 при $\Theta_1 = 0,1$ до 1,20 при $\Theta_1 = 0,8$, а в системе I н $KCl + 7,5 \cdot 10^{-3}$ н $[(C_2H_5)_4N]Cl + n-C_4H_9OH$ уменьшение a_I^* в аналогичных условиях происходит от 2,25 до 1,0. С другой стороны, в системах, содержащих анионы капроната или катионы бутиламмония, изменения a_I^* вдоль изотермы не превышают 0,1.

Влияние, оказываемое органическими ионами на пики десорбции бутилового спирта, гораздо сильнее, чем в случае неорганических анионов. В качестве иллюстрации на рис.3 приведена зависимость высоты анодных пиков бутилового спирта от $\lg c_I$ в присутствии анионов SO_4^{2-} , Br^- и $C_5H_{11}COO^-$. Как легко видеть, внедрение в поверхностный слой анионов капроната приводит к наиболее резкому падению емкости. Аналогичный эффект

Рис.3.

Зависимость высоты анодного пика емкости от логарифма концентрации бутилового спирта в присутствии: 1 - I н Na_2SO_4 (неактивный анион); 2 - I н $NaBr$; 3 - 0,004 н ($\Theta_2^0 = 0,2$) $C_5H_{11}COONa + 0,1$ н $NaOH + I$ н Na_2SO_4 .



наблюдается и для катодных пиков в присутствии органических катионов. Таким образом, нет сомнений в том, что в области адсорбционных пиков на C, φ -кривых происходит внедрение в поверхностный слой органических ионов (анионов при $\epsilon > 0$ и катионов при $\epsilon < 0$).

Что же касается средней области потенциалов вблизи φ_m , то расшифровка строения поверхностного слоя при совместном присутствии органических ионов и нейтральных молекул требует дальнейшего исследования. В отличие от неорганических ионов, здесь, по-видимому, значительно большую роль играют аттракционное взаимодействие между органическими ионами ($a_2 \geq 0$), а также стерические факторы (размеры и форма органических ионов, их взаимное расположение относительно нейтральных мо-

лекул).

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, А.Н.Фрумкин, Н.А.Боровая, Электрохимия, 8, № 5 (1972).
 2. Н.А.Боровая, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 8, 416 (1972).
 3. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968, гл.IV.
 4. Б.Б.Дамаскин, А.А.Сурвила, Л.Е.Рыбалка, Электрохимия, 3, 927 (1967).
-

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Д.И.Джапаридзе, Т.Р.Челидзе, Л.И.Кришталик

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГрузССР
Институт электрохимии АН СССР

Систематическое исследование влияния растворителя на перенапряжение водорода представляет значительный интерес в связи с развитием теории элементарного акта электродных реакций. Согласно современным представлениям, основной вклад в энергию активации разряда ионов водорода вносит процесс реорганизации диэлектрической среды – растворителя /1/. Поэтому представляло интерес сравнить перенапряжение водорода в таких гидроксилсодержащих растворителях, как вода и спирты, с перенапряжением в гликолях – жидкостях, во многих отношениях близких к вышеупомянутым, но существенно отличающихся от них по некоторым свойствам, в первую очередь – по вязкости.

В качестве объекта исследования нами был выбран этиленгликоль. Перенапряжение водорода (η_{H_2}) в нем исследовалось в двух работах, выполненных еще в 40-ых годах /2,3/, результаты которых противоречат друг другу. Так, по Хиклингу η_{H_2} выше в неводном растворе, Бокрис и Парсонс обнаружили обратное.

Снятие поляризационных кривых на покоящейся ртутной поверхности с площадью 10 см^2 производилось в ячейке, описанной в работе /4/. Ртутный катод устанавливался на таком уровне, что кончик сифона для ввода в систему водорода был погружен в ртуть и при пропускании водорода поверхность ртути встряхивалась с целью перемешивания раствора. Электролитический водород очищался от следов кислорода обычным способом, а затем пропускался через U-образную трубку, заполненную специально очищенным активированным углем и охлаждаемую снаружи жидким азотом, и далее через последовательно соединенные сосуды с чистым этиленгликолем и исследуемым раствором.

Раствор, после предварительной продувки водородом в течение 8–10 часов переводился давлением водорода в рабочую часть измерительной ячейки и очищался от примесей катодной поляризацией в течении 16–18 часов при одновременном пропускании водорода. За час до начала измерений донная ртуть менялась, прекращалось пропускание водорода и продолжалась катодная поляризация силой тока 2 ма. Поляризационная кривая снималась 2–3 раза в прямом и обратном направлении. Воспроизводимость потенциала поляризуемого электрода в одном опыте составляла 1–3 мв, в параллельных опытах – 2–4 мв. Потенциал катода измерялся относительно водородного электрода в том же растворе, который, по литературным данным /5/, хорошо обратим. Постоянство его потенциала периодически проверялось по отношению к водному стандартному водородному электроду. Установка находилась в воздушном термостате, температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Удельная электропроводность обезвоженного и дважды перегнанного гликоля составляла $(3-5) \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для приготовления безводного раствора кислоты в гликоле газообразный HCl получали путем действия H_2SO_4 на NaCl марки "х.ч.", затем промывали чистым этиленгликолем и растворяли в безводном этиленгликоле.

Ртуть очищали обычными способами, затем перегоняли и для исследования брали среднюю фракцию.

Сравнение кривых I и I' рис. I показывает, что величина

перенапряжения в I н растворах HCl в гликоле на 120 мв ниже, чем в водных растворах. Перенапряжение водорода и в гликолевых растворах подчиняется уравнению Тафеля с наклоном $b = 113$ мв. Перенапряжение в I н HCl на 50 мв ниже, чем в 0,1 н HCl, поляризационные кривые 0,1 и 0,01 н растворов HCl в гликоле практически совпадают.

Результаты экспериментов, проведенные в гликолевых растворах кислот, содержащих 0,8 н NaCl, приводятся на рис.2 (аналогичные результаты были получены в растворах, содержащих в качестве добавки NaClO₄).

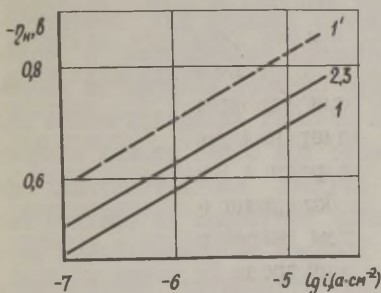


Рис.1.

Рис.1. Зависимость перенапряжения водорода в гликоле от концентрации кислоты: 1 - I н HCl; 2 - 0,1 н HCl; 3 - 0,01 н HCl; 1' - I н HCl в воде.

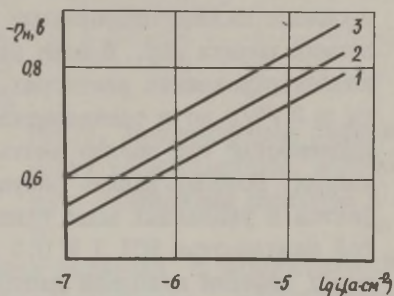


Рис.2.

Рис.2. Зависимость перенапряжения водорода в гликолевых растворах от pH: 1 - 0,1 н HCl + 0,8 н NaCl; 2 - 0,01 н HCl + 0,8 н NaCl; 3 - 0,001 н HCl + 0,8 н NaCl.

Сопоставление кривых 1,2 и 3 показывает, что влияние pH близко к теоретическому в очень разбавленных растворах кислот, тогда как с ростом объемной концентрации HCl экспериментальные данные отклоняются от теоретических. Так, величины перенапряжения в 0,01 и 0,001 н растворах HCl отличаются на 52 мв, а в 0,1 и 0,01 н растворах - лишь на 36 мв.

Следует отметить также, что введение индифферентной соли в децинормальных гликолевых растворах кислот практически

не вызывает увеличения перенапряжения водорода. Можно было бы предположить, что этот факт, а также пониженное значение η_{H_2} в I и HCl связаны со специфической адсорбцией катионов H^+ из гликолевых растворов (катионы щелочных металлов из гликолевых растворов обнаруживают заметную адсорбируемость /6/). Однако электрокапиллярные измерения в кислых гликолевых растворах не подтвердили такое предположение.

Наиболее вероятным объяснением аномального поведения более концентрированных растворов (I и HCl, 0,1 и HCl + 0,8 и NaCl) представляется существенное влияние неполной диссоциации кислоты в этих растворах, т.е. участие в электродном процессе недиссоциированных молекул кислоты или соответствующих ионных пар. В воде это явление наблюдается в более концентрированных растворах – при средней молярности кислоты ≥ 2 /7/, но в растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью оно должно иметь место при более низких концентрациях. Поэтому вполне разумно ожидать соответствующих эффектов в указанных выше гликолевых растворах со средней ионной молярностью HCl I и 0,3 н. В более же разбавленных растворах эффекты неполной диссоциации становятся несущественными и поведение как растворов чистых кислот, так и подкисленных растворов солей довольно хорошо описывается теорией замедленного разряда ионов водорода /8/.

Из температурной зависимости перенапряжения в растворах I и кислоты в гликоле (рис.3) были рассчитаны величины энергии активации (A) для трех значений перенапряжения -0,5; -0,6 и -0,7 в. Энергии активации в ккал/моль для I и 0,1 н растворов HCl в гликоле приводятся в таблице.

Таблица

η (в)	A ккал/моль I и HCl в гликоле	A ккал/моль 0,1 и HCl в гликоле	A ккал/моль 0,1 и HCl в метаноле /10/
-0,5	13,2	11,1	13,1
-0,6	11,4	10,9	11,6
-0,7	10,2	10,7	10,6

Таблица показывает, что энергия активации процесса разряда водорода из гликолевых растворов на 3–5 ккал ниже, чем из водных растворов и очень близка к энергии активации разряда водорода на ртути из растворов в метаноле.

В работах /10–15/ было показано, что η_{H_2} уменьшается в ряду растворителей вода > метанол > этанол.

По нашим данным, этиленгликоль оказывается ближе всего к метанолю. Отметим, что эти растворители обладают весьма близкими диэлектрическими проницаемостями (37,7 для гликоля и 33 для спирта). Таким образом, в ряду химически подобных растворителей – вода, спирты, гликоль – наблюдается кор-

релляция между кинетикой выделения водорода и диэлектрическими свойствами среды. Меньшая диэлектрическая проницаемость соответствует более легкой реорганизации растворителя.

Интересно отметить, что изменение электрической поляризации среды, т.е. переориентация диполей происходит для гликоля и спирта практически с одинаковой легкостью, тогда как диффузионное передвижение молекул в гликоле существенно затруднено – его вязкость более чем в 30 раз превышает таковую для метанола.

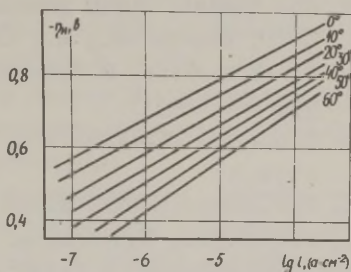


Рис.3. Температурная зависимость перенапряжения водорода в гликолевом растворе I M HCl.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Р.Догондзе, А.М.Кузнецов, Электрохимия 1967.Итоги науки, серия хим., Изд-во ВИНТИ, М., 1969.
2. J.O'M. Bockris, R.Parsons, Trans.Faraday Soc., 44, 860 (1948).
3. A.Hickling, F.Salt, Trans.Faraday Soc., 37, 224 (1941).
4. Д.И.Джапаридзе, Диссертация, Институт электрохимии АН СССР, М., 1963.
5. К.Швабе, Основы технических измерений pH, М., 1962, стр. 452.

6. Д.И.Джапаридзе, Г.А.Тедорадзе, Ш.С.Джапаридзе, Электрохимия, 5, 955 (1969).
 7. Л.И.Кришталлик, Ж.физ.химии, 39, 1087 (1965).
 8. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
 9. М.И.Темкин, Труды всесоюзного совещания по электрохимии 1950, Изд-во АН., М., 1953, стр.181.
 10. J.O'M. Bockris, R.Parsons, H.Rosenberg, Trans.Faraday Soc., 47, 766 (1951).
 11. S.Levina, M.Silberfarb, Acta physicochim., U.R.S.S., 4, 275 (1936).
 12. И.С.Новосельский, Ж.физ.химии, II, 3 (1938).
 13. А.Э.Легран, С.Д.Левина, Ж.физ.химии, I4, 211 (1940).
 14. J.O'M. Bockris, R.Parsons, Trans. Faraday Soc., 45, 916 (1949).
 15. S.Minc, J.Sobkowski, Bull.Acad.polon.sci. Ser.sci.chim., 7, 29 (1959).
-

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ НА РТУТНОМ И СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Я.В.Дурдин, Е.Г.Цвентарный, С.Е.Островская
Ленинградский государственный университет

Исследование механизма и закономерностей протекания катодного процесса выделения водорода в большинстве работ проводилось на примере разряда иона водорода. В последнее время в работах ряда авторов, особенно подробно в работах А.Н.Фрумкина, И.А.Багоцкой, В.Н.Коршунова был исследован процесс выделения водорода из щелочных и буферных растворов, где в качестве протонодоноров могут выступать молекулы воды или анионы буфера.

В настоящей работе исследован процесс выделения водорода из растворов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$, где можно было предполагать выде-

ление водорода за счет разряда иона NH_4^+ .

Использовавшиеся в работе реактивы, ртуть и вода подвергались тщательной очистке. Для приготовления свинцового электрода использовался свинец с суммарным содержанием примесей $< 3 \cdot 10^{-4} \%$. Поверхность свинцового электрода полировалась по методу, предложенному в работе /1/. Исследуемые растворы подвергались предварительной длительной очистке электролизом на ртутном катоде. Все измерения проведены в ячейке из кварцевого стекла при температуре 25°C в атмосфере очищенного водорода. Потенциал исследуемых электродов измерялся относительно насыщенного каломельного электрода.

Исследование проводилось как методом снятия обычных φ , $\lg i$ -кривых, так и с использованием импульсной гальваностатической методики с записью φ, t -кривых с помощью осциллографа С1-16 или быстрой (за ~ 2 сек) фиксацией вновь устанавливавшегося значения потенциала электрода (φ) с помощью обычной компенсационной схемы. В случае ртутного электрода этот метод позволил получить $\varphi, \lg i$ -кривую, отвечающую разряду NH_4^+ -иона на чистой ртути благодаря тому, что потенциал исходной плотности тока (i), от которой на электрод подавалась серия последовательно возрастающих импульсов тока, был на $\sim 0,8$ -I в положительнее потенциалов, отвечающих $\varphi, \lg i$ -кривой разряда NH_4^+ -иона.

$\varphi, \lg i$ -кривые, полученные на ртутном электроде по указанной методике, приведены на рис. I. При $\text{pH} = 9$, где влиянием разряда иона водорода можно пренебречь, $b = 60$ мв. Уменьшение pH до 4 несколько увеличивает значение b , что, по-видимому, связано с увеличением влияния разряда H_3O^+ -иона; при $i = 1 \cdot 10^{-2}$ а/см² значение φ практически не меняется с изменением pH . Уменьшение концентрации NH_4Cl на порядок при $\text{pH} = 9$ смещает $\varphi, \lg i$ -кривую в сторону отрицательных значений φ на 60 мв.

Полученные закономерности могут быть объяснены при предположении, что разряд NH_4^+ -иона на ртути протекает в практически обратимых условиях, в пользу чего говорят данные работ /2-5/, и что лимитирующей является стадия диффузии радикала аммония с поверхности в толщу ртути. Принимая, что перемешивание ртути за счет тангенциальных движений ртутной поверх-

ности в исследованном интервале потенциалов практически не меняется, можно с точки зрения обратимого разряда NH_4^- -иона получить зависимость потенциала ртутного электрода от плотности тока в следующем виде:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2,3 RT}{F} \lg i \quad (I)$$

Из (I) следует, что угол наклона $\varphi, \lg i$ -кривой должен быть равен 59,2 мВ, что практически точно совпадает с экспериментальным значением. С принятой точки зрения изменение концентрации NH_4Cl должно смещать $\varphi, \lg i$ -кривую на ~60 мВ при изменении концентрации NH_4Cl на порядок, что также наблюдается на опыте, как указывалось выше. Следует оговорить, что полу-

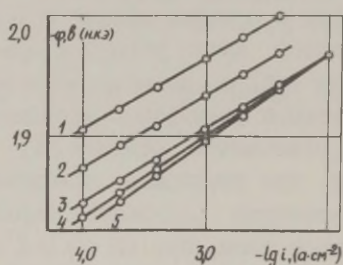


Рис. I.

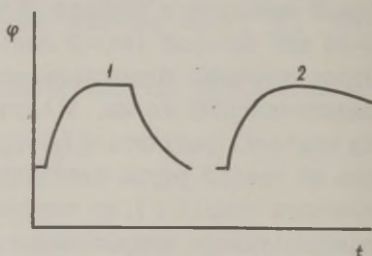


Рис. 2.

Рис. I. $\varphi, \lg i$ -кривые, полученные на ртутном электроде в растворах NH_4Cl : 3, 4, 5 - 1 М NH_4Cl , рН соответственно 9, 5, 4; 2 - 0,3 М NH_4Cl , рН = 9; 1 - 0,1 М NH_4Cl рН = 9.

Рис. 2. φ, t -кривые, полученные на ртутном и свинцовом электродах в растворах HCl и NH_4Cl : 1 - ртутный электрод, 1 М HCl ; 2 - свинцовый электрод, 1 М NH_4Cl .

ченные закономерности могут быть объяснены и при предположении о необратимом разряде NH_4^+ -иона с коэффициентом переноса, равным единице (например, при безбарьерном разряде), однако против этого говорят данные работы [2], а также вид полученных нами φ, t -кривых, одна из которых приведена на рис. 2. Там же для сравнения приведена φ, t -кривая, отвечающая типично необратимому разряду H_3O^+ -иона на ртути в 1 М HCl .

В случае свинцового электрода выделение водорода из растворов NH_4Cl при $i > 1 \cdot 10^{-4}$ а/см² происходит за счет разряда NH_4^+ -иона, а не молекул воды, что подтверждается наличием предельного тока, величина которого в 0,01 М NH_4Cl равна $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ а/см², не зависит от рН и увеличивается с увеличением концентрации NH_4Cl , а также тем фактом, что увеличение общей концентрации раствора за счет соли KCl приводит к сдвигу $\varphi, \lg i$ -кривой в сторону отрицательных значений φ , а за счет соли NH_4Cl - в сторону положительных значений, тогда как при разряде молекул воды обе соли должны были бы давать качественно одинаковый эффект.

Потенциал свинцового электрода, подобно тому, как это наблюдали многие авторы для кислых растворов /6-9/, со временем смещается в сторону положительных значений, независимо от плотности тока, на $\sim 0,1$ в, причем вначале скорость изменения составляет 10-15 мв в час. Это изменение не связано с изменением истинной поверхности электрода и не является следствием внедрения радикала аммония в свинец, как можно было бы предположить по аналогии с внедрением щелочных металлов /10-13/, так как величина емкости, определенная из пересчитанных в соответствующие координаты φ, t -кривых /14-15/ для случая $\Delta\varphi \approx 5-8$ мв, снятых сразу после помещения электрода в раствор и после установления постоянного значения φ при $i = \text{const}$, не меняется и равна 34 ± 2 мкф/см², а на анодных φ, t -кривых отсутствует "задержка" при съемке их после 5-6 часов катодной поляризации, хотя изменение потенциала электрода за это время уже составляет величину ~ 50 мв. Поэтому причиной указанного изменения потенциала свинцового электрода следует, по-видимому, считать изменение активности поверхности.

$\varphi, \lg i$ -кривые, снятые на полированном свинце в 1 М NH_4Cl при рН = 9 в интервале плотностей тока $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ а/см² обычным методом за $\sim 5-7$ минут и с использованием импульсной гальваностатической методики (исходная плотность тока - $1 \cdot 10^{-4}$ а/см²), совпадали и имели угол наклона ~ 150 мв. Повышенное значение угла наклона связано, по-видимому, с дополнительным перенапряжением, вызываемым замедленностью удаления продуктов реакции с поверхности электрода. На это ука-

зывает тот факт, что пересчитанные в соответствующие координаты φ, t -кривые /I4-I5/ для $\Delta\varphi \geq 30$ мВ отклоняются от теоретической зависимости, притом тем сильнее, чем больше $\Delta\varphi$, тогда как φ, t -кривые для $\Delta\varphi \approx 5-8$ мВ хорошо укладываются в соответствующую теоретическую зависимость во всем интервале плотностей тока, в котором снималась $\varphi, \lg i$ -кривая. При этом, значения емкости, определенные из φ, t -кривых для $\Delta\varphi \approx 5-8$ мВ, не меняется в исследованном интервале плотностей тока и равна, как указывалось выше, 34 ± 2 мкф/см², тогда как найденные из φ, t -кривых, отвечающих переходу от большей плотности тока к меньшей, для $\Delta\varphi \geq 30$ мВ по уравнению $C = \Delta i / \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)_{t_0}$ оказываются тем больше, чем больше плотность тока, от которой производится съемка соответствующей φ, t -кривой. Аналогичная картина имеет место и при определении емкости из анодных φ, t -кривых, что говорит за то, что в этом случае мы имеем дело с псевдоемкостью, обусловленной наличием промежуточного продукта реакции на поверхности электрода, по-видимому, радикала аммония. Таким образом, на свинцовом электроде, также как и на ртутном, первой ступенью восстановления NH_4^+ -иона является, по-видимому, образование радикала аммония, скорость удаления которого с поверхности электрода за счет взаимодействия с водой или по какому-либо другому механизму соизмерима со скоростью разряда NH_4^+ -иона.

Л и т е р а т у р а

1. E. Jones, H. R. Thirsk, Nature, 171, 841 (1953).
2. М. Лопкарев, О. Есин, Ж. общей химии, 8, 510 (1938).
3. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 413 (1955).
4. I. M. Kolthoff, I. F. Coetrel, J. Am. Chem. Soc., 78, 870 (1957).
5. H. A. Laitinen, C. E. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., 72, 4975 (1950).
6. Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Венюкова, З. Иофа, А. Прокофьев, Ж. физ. химии, 13, 341 (1939).
7. З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 19, II7 (1945).
8. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Буне, Ж. физ. химии, 21, 581 (1947).
9. D. I. G. Ives, F. R. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 217 (1967).
10. Б. Н. Кабанов, И. И. Астахов, И. Г. Киселева, Успехи химии, 34, 1813 (1965).

11. Б.Н.Кабанов, И.Г.Киселева, И.И.Астахов, Н.Н.Томашова, Электрохимия, 1, 1023 (1965).
12. А.И.Черноморский, И.Г.Киселева, Б.Н.Кабанов, Электрохимия, 6, 429 (1970).
13. А.И.Черноморский, Б.Н.Кабанов, Электрохимия, 6, 1280 (1970).
14. V.I.Kravtsov, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 18, 321 (1959).
15. В.И.Кравцов, Чжан Чжи-бин, Ж.физ.химии, 34, 2205 (1960).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА РТУТИ
И КАДМИИ ДВУХЧАСТОТНЫМ МЕТОДОМ

В.В.Елкин, В.Н.Алексеев, Е.А.Соломатин,
Л.Л.Кноц, Д.И.Лейкис

Институт электрохимии АН СССР

Настоящее сообщение - результат исследования возможностей применения нелинейных переменноточковых методов для изучения электрохимических систем с "нелинейной" емкостью. Как показал Баркер /1/, наличие зависимости дифференциальной емкости от потенциала приводит к сдвигу заряда поверхности электрода под влиянием переменного тока, пропускаемого через ячейку (при постоянном среднем потенциале электрода):

$$\Delta \varepsilon = \frac{V^2}{4} C'_{\varphi} \quad (I)$$

где V - амплитуда переменного напряжения на двойном слое, C'_{φ} - производная дифференциальной емкости двойного слоя по потенциалу при заданном среднем потенциале электрода.

Для изучения систем с "нелинейной" емкостью на электродах с достаточно хорошей поляризуемостью, когда можно пренебречь влиянием электродных реакций, нами использовался двухчастотный метод с контролируемым потенциалом. Принцип этого метода заключается в том, что через электрохимическую ячейку пропускаются два синусоидальных тока одинаковой амплитуды.

литуды с разными, но близкими по величине частотами ν_1 и ν_2 /2/. Стабилизация токов высокой частоты обеспечивалась малой величиной емкости балластных конденсаторов ($C_6=25-50$ пф), включаемых между генераторами напряжения и ячейкой. При этом на исследуемый электрод с помощью потенциостата накладывался изменяющийся по линейному закону потенциал φ . При этих условиях регистрировалась зависимость амплитуды $V_{\Delta\nu}$ гармонической составляющей напряжения разностной частоты $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ от потенциала.

Если схему замещения двойного слоя принять состоящей из двух последовательных емкостных нелинейных элементов, то выражение для амплитуды напряжения разностной частоты принимает вид

$$V_{\Delta\nu} = \frac{V_r^2 C_5^2}{2} \left| \frac{C_1'}{C_1^3} + \frac{C_2'}{C_2^3} \right|, \quad (2)$$

где V_r - амплитуда напряжений, измеренных на выходе каждого генератора напряжения высокой частоты при условии равенства значений этих напряжений, C_5 - значение емкости балластных конденсаторов. Очевидно, что для простой модели двойного слоя в виде двух последовательно соединенных конденсаторов значения C_1, C_2, C_1', C_2' можно интерпретировать как дифференциальные емкости диффузной и плотной частей двойного слоя и их производные по потенциалу.

Если использовать допущения Грама /3/ о том, что емкость плотного слоя зависит только от заряда поверхности электрода и не зависит от концентрации электролита и что значение потенциала, при котором производная емкости диффузного слоя по потенциалу равна нулю, не зависит от концентрации электролита, то в соответствии с уравнением (2) $V_{\Delta\nu}, \varphi$ -кривые при различных концентрациях электролита должны пересечься в одной точке.

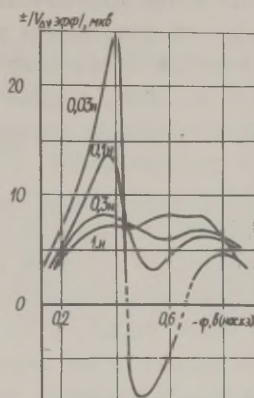
Для экспериментальной проверки изложенного были проведены измерения напряжения разностной частоты ($\Delta\nu = 1$ кГц) на ртутном электроде в растворах 1 н, 0,3 н, 0,1 н и 0,03 н Na_2SO_4 при частотах 50, 100, 200, 500 кГц, 1 и 2 МГц.

В качестве примера на рис. 1 приведены кривые зависимости

ти эффективного напряжения разностной частоты от потенциала при различных концентрациях электролита при частоте 500 кгц.

Рис. I.

Кривые зависимости эффективного напряжения разностной частоты от потенциала при концентрациях электролита: 1 - 1 н, 2 - 0,3 н, 3 - 0,1 н, 4 - 0,03 н Na_2SO_4 .



Форма полученных кривых соответствует уравнению (2). Кривые, отвечающие концентрациям 0,03 н, 0,1 н, 0,3 н Na_2SO_4 пересекли кривую, отвечающую концентрации 1 н Na_2SO_4 при потенциалах -0,440, -0,450 и -0,470 в соответственно (по насыщенному каломельному электроду сравнения). Эффект смещения точки пересечения, по нашему мнению, связан с несимметричностью валентного типа электролита /4/.

Для выяснения возможностей исследования двухчастотным методом нелинейных свойств двойного слоя на твердых электродах нами были проведены измерения на кадмиевом электроде в растворах NaF . Выбор кадмиевого электрода был обусловлен тем, что, как показано в работах /5,6/, он обладает хорошей поляризуемостью в широкой области потенциалов в этом растворе, а при соответствующей подготовке электрода имеет хорошо воспроизводимую однородную и гладкую поверхность. Применение симметричного электролита (NaF) давало возможность найти значение потенциала нулевого заряда кадмия, полученного двухчастотным методом в относительно концентрированных растворах (0,01-0,3 н NaF) и сравнить его со значением, полученным в работах /5,6/ по положению минимума емкости двойного слоя в разбавленных растворах. Поверхность кадмиевого электрода подготавливалась по методике, описанной в рабо-

те /5/. Частоты воздействующих токов имели значения $\nu_1 = 100$ кГц, $\nu_2 = 99$ кГц. Значение потенциала нулевого заряда, отвечающего точке пересечения двух кривых зависимостей напряжения $V_{\Delta\nu}$ от потенциала в растворах 0,1 н и 0,3 н NaF совпало со значением потенциала пересечения кривой, снятой в растворе 0,01 н NaF, с осью потенциалов. Полученное значение потенциала нулевого заряда кадмия $-0,73 \pm 0,01$ в по н.в.э. совпало с данными работ /5,6/.

Следует подчеркнуть, что импедансные измерения потенциала нулевого заряда электрода путем определения положения минимума на C, φ -кривой возможны лишь в весьма разбавленных растворах электролита при сравнительно низких частотах (порядка сотен герц), в то время как измерение потенциала нулевого заряда путем определения положения точки пересечения кривых $V_{\Delta\nu}, \varphi$ возможно при значительно больших концентрациях.

Следует отметить также, что к специфике нелинейных переменноточковых методов относится возможность изучения структуры двойного электрического слоя при непрерывном изменении потенциала электрода и при высоких частотах воздействующих токов (> 50 кГц).

Л и т е р а т у р а

1. G.C.Barker, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, 1959.
2. В.Г.Левич, Б.И.Хайкин, Б.М.Графов, ДАН СССР, 153, 1374 (1963).
3. D.C.Graham, Chem.Rev., 41, 441 (1947).
4. Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, Ж.физ.химии, 36, 1483 (1962).
5. В.А.Панин, Д.И.Лейкис, Л.А.Львова, Электрохимия, 8, (1972).
6. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 4, 745 (1968).

РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ МЕТАЛЛОВ В ПОЛЯРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский, С.А.Бабенко,
Л.И.Коршунов, Т.С.Руденко

Институт химической физики АН СССР

Согласно теоретическим [1] и экспериментальным [2] исследованиям фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов описывается законом "пяти вторых" с линейной зависимостью порога ω_0 от потенциала электрода φ . Прямые $I^{0,4}(\varphi)$ пересекаются с осью абсцисс в точке

$$\varphi_{\text{экстр.}} = \frac{\hbar}{e} (\omega - \omega_0) , \quad (1)$$

что позволяет определить работу выхода в раствор, если известен потенциал нулевого заряда (пнз) металла. Измерения проводили при импульсном и стационарном освещении металлических электродов (Zn, Cd, Pb, Tl, Ga, Pt, Sn, In, Sb, Bi, Al, Fe, Ni, Hg, Cu, Ag, Au) в растворах электролитов, не поглощающих возбуждающий свет (различные полярные растворители со статической диэлектрической постоянной от 8 до 80 - диоксан, диметилформамид, спирты, вода).

Для всех металлов определенной энергии кванта света соответствует один и тот же потенциал экстраполяции, независимо от положения пнз металла (для $\hbar\omega = 3,5$ эв в водных растворах $\varphi_{\text{экстр.}} = (-0,15 \pm 0,05)$ эв в вакуум, а для некоторых металлов и с неоднозначностью пнз. Зависимость между работами выхода в воду и точками нулевого заряда для металлов, значения пнз которых определены достаточно надежно (рис.1) описывается уравнением

$$\varphi_0 = \hbar\omega_0 - 3,44 , \quad (2)$$

которое фактически представляет собой соотношение для пнз выхода от условных значений потенциалов относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) к энергиям отрыва электрона, относимым к уровню свободного электрона в вакууме.

Таблица I

Металл	Работа выхода в воду $\hbar\omega_0$, эВ	$W_0 - \hbar\omega_0$	Металл	Работа выхода в воду $\hbar\omega_0$, эВ	$W_0 - \hbar\omega_0$
Cd	2,7	1,4	Tl	2,87	1,03
Zn	2,77	1,47	In	2,9	1,1
Ag	2,77	1,23	Ga	2,9	1,3
Pb	2,91	1,09	Al	3	1,25
Sn	2,94	1,44	Ni	3,25	1,25
Bi	2,97	1,43	Fe	3,02	1,29
Hg	3,05	1,45	Sb	2,82	1,26
Cu	3,46	1,24	Pt	3,5	1,15
Au	3,72	1,03			

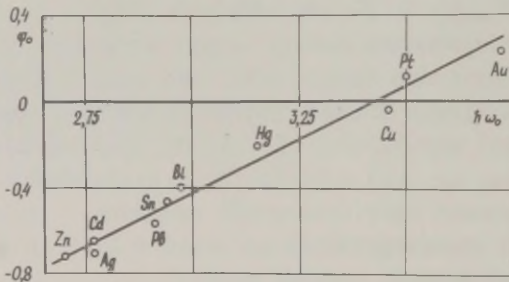


Рис. I. Зависимость между работами выхода в воду и точками нулевого заряда металлов.

Величина стандартного водородного потенциала в эВ непосредственно следует также из (I)

$$\hbar\omega - \varphi_{\text{эстр.}} = 3,5 - (0,15 - 0,24) = 3,41 \pm 0,05$$

В свое время А.Н. Фрумкин постулировал, что разность между точками нулевого заряда двух металлов равна разности работ выхода электрона в вакуум из соответствующих металлов, так что уравнение, связывающее φ_0 металла с W_0 , отличается от (2) только величиной постоянного члена

$$\varphi_0 = W_0 - 4,78 \quad , \quad (3)$$

рассчитанной из спектроскопических и термохимических данных с точностью до контактного скачка потенциала незаряженный металл-раствор $V_{M-s}/3$. Близость величины $W_0 - \hbar\omega_0$ из уравнений (2,3) к экспериментально найденной разности работ выхода электрона в вакуум и воду подтверждает гипотезу Фрумкина.

Экспериментальному определению постоянного члена уравнений (2,3) нужно отдать предпочтение, поскольку необходимые для его расчета теплоты гидратаций отдельных ионов известны с точностью не выше $\pm 0,4$ эв.

В таблице 2 представлены значения работ выхода из ртути в исследованные растворители и снижение $\hbar\omega_0$ по сравнению с работой выхода в вакуум $W_0 = 4,5$ эв.

Таблица 2

Растворитель	$\hbar\omega_0$, эв	$W_0 - \hbar\omega_0$
H ₂ O	3,05	1,45
CH ₃ OH	3,6	0,9
C ₂ H ₅ OH	3,75	0,75
ДМФ	3,95	0,55

Все приведенные значения $\hbar\omega_0$ выше соответствующих работ выхода, рассчитанных на основе термодинамического цикла, характеризующего перенос электрона из металла в раствор

$$\hbar\omega_0 = W_0 + V_{M-s} - G_e$$

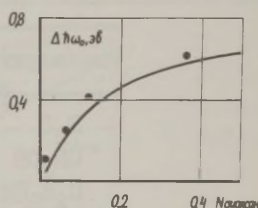
где G_e — энергия сольватации электрона в данном растворителе. В рамках зонной модели работа выхода из металла в раствор определяется положением уровня Ферми металла и дном зоны проводимости растворителя. За движением эмитированных электронов в момент вылета в среду успевает следить лишь электронная часть поляризации среды. Низкочастотная поляризуемость, связанная с ориентацией диполей и колебаниями молекул среды, релаксирует лишь после того, как электроны замедляются до тепловой скорости и потому не влияет на энергетiku фотоэмиссии. Разность $W_0 - \hbar\omega_0$ дает, таким образом, энергию дна зоны проводимости, т.е. собственную энергию "сухо-

го" (несольватированного) электрона. Энергия такого электрона, обусловленная взаимодействием с электронными возбуждениями изотропной среды равна /4/

$$\Delta E = \frac{e^2}{V_m^{1/3}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right), \quad (4)$$

где молекулярный объем $V_m = \frac{M}{\rho N}$ (ρ - плотность, M - молекулярный вес, N - число Авогадро); ϵ_∞ - высокочастотная диэлектрическая постоянная. Для сопоставления с (4) измерялись работы выхода электрона из ртути в водно-диоксановые смеси с известными величинами высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{H_2O} = 6$; $\epsilon_{C_4H_8O_2} = 2,1$ /5/. Практическое равенство плотностей воды и диоксана сводит определение параметра V_m к вычислению среднего молекулярного веса смеси.

Рис. 2. Измерение работы выхода при переходе от воды к диоксану (точки - экспериментальные значения, кривая - расчет по /4/).



Как показано на рис. 2, экспериментальные значения изменения работы выхода при переходе от воды к диоксану соответствуют рассчитанным по формуле (4). При подстановке в (4) величины диэлектрической проницаемости, соответствующей оптическим частотам ($\epsilon = n^2$; n - показатель преломления) или стационарной величины ϵ , соответствие существенно хуже. Корреляция между величинами $W_0 - \hbar\omega_0$ и рассчитанными энергиями "сухих" электронов имеет место для всех исследованных растворителей, если в уравнении (4) подставляется ϵ_∞ , соответствующие времени вылета электрона в среду (таблица 3).

Возвращаясь теперь к уравнению (2) отметим, что пнз можно интерпретировать как разность химических потенциалов электронов контактирующих фаз - металла и растворителя, фотоэмиссия в раствор электролита можно рассматривать как элементарный акт электрохимической реакции. Отсутствие связи энергетики фотоэмиссии с процессом сольватации электрона означает, что вероятность образования сольватированного электрона как

Таблица 3

Растворитель	ϵ	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta E_{H_2O}}\right)_{\text{эксп.}}$	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta E_{H_2O}}\right)_{\text{расч.}}$
Вода	6	I	I
Метиловый спирт	1,95	0,64	0,46
Этиловый спирт	2,2	0,54	0,48
Диметилформамид		0,40	0,38

промежуточной стадии электрохимической реакции мала.

Л и т е р а т у р а

1. А.М.Бродский, Ю.Я.Гуревич, ЖЭТФ, 54, 213 (1968).
2. Л.И.Коршунов, Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский, Успехи химии, 40, 1511 (1971).
3. В.Н.Новаковский, Е.А.Укше, А.И.Левин, Ж.физ.химии, 29, 1847 (1955).
4. J.Togozawa, Progr.Theoret.Phys., 12, 421 (1954).
5. S.K.Garg, C.P.Smyth, J.Chem.Phys., 43, 2959 (1965).

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

В.Е.Казаринов, А.Г.Дубинин, Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин

Институт электрохимии АН СССР

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности

Применявшиеся до настоящего времени методы изучения адсорбции при высоких потенциалах на гладких электродах из металлов платиновой группы являются косвенными и нередко допускают противоречивую интерпретацию.

Наиболее продуктивным подходом в подобных исследованиях можно считать сочетание электрохимических методик с непосредственным радиохимическим измерением хемосорбции. В настоящем сообщении рассматриваются некоторые результаты применения метода радиоактивных индикаторов для адсорбции нейтральных органических веществ на гладкой платине в области потенциалов $\varphi = 0,9-2,5$ в. Для этой цели, в частности, был использован бензол, содержащий в молекуле один атом радиоактивного изотопа C^{14} .

В 1 н H_2SO_4 зафиксирована адсорбция бензола в интервале потенциалов $2,1-2,5$ в. Кривая зависимости адсорбции Γ от φ характеризуется острым максимумом при $\varphi = 2,3$ в. Адсорбция носит резко необратимый характер.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

В.Е.Казаринов, О.А.Петрий, Ж.Н.Мальшева, С.Я.Васина
Институт электрохимии АН СССР
Московский государственный университет

В последние годы накоплен значительный экспериментальный материал по строению границы раздела металл-раствор в случае электродов из металлов платиновой группы. Это связано, с одной стороны, с развитием в работах А.Н.Фрумкина и сотрудников /1/ термодинамической теории состояния поверхности платиновых металлов в растворах электролитов. С другой стороны, была разработана достаточно совершенная методика изучения структуры двойного слоя на платиновых металлах с помощью радиоактивных индикаторов /2/. Наконец, ряд новых явлений удалось обнаружить благодаря использованию импульсных методов измерений на гладких платиновых металлах /3/.

Нами с помощью метода радиоактивных индикаторов изучалось строение двойного слоя на платинированном платиновом и родиевом электродах и получены следующие результаты.

1. Показано, что скорость адсорбции ионов цинка на платине описывается уравнением Рогинского-Зельдовича, причем константа скорости адсорбции падает по мере заполнения поверхности адсорбированным водородом. С ростом температуры увеличивается адсорбция и прочность связи адсорбированных ионов цинка с поверхностью платины. Исследование зависимости адсорбции от температуры предоставляет критерий обратимости процесса адсорбции ионов на платиновых металлах.

2. Найдено, что отличие от обмена адсорбированных ионов цинка на одноименные ионы раствора вытеснение этих ионов относительно слабо адсорбируемыми ионами H^+ , Na^+ и Mg^{2+} протекает медленно. Скорость вытеснения адсорбированных ионов цинка возрастает с ростом поверхностной активности вытесняющего иона в ряду $H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Tl^+$. Высказано предположение, что процесс вытеснения необходимо рассматривать как химическую реакцию замещения адсорбированных ионов на ионы раствора. Это предположение подтверждают данные по вытеснению адсорбированных ионов цезия ионами натрия.

3. Изучена совместная адсорбция ионов натрия и цезия на платиновом электроде при постоянных потенциалах. Показано, что совместная адсорбция может быть описана с помощью формального термодинамического метода, используемого при анализе адсорбции на обычных ионообменниках, а также с помощью изотерм Фрумкина и Темкина, записанных применительно к адсорбции смеси двух веществ. Более детальный количественный анализ возможен с помощью подхода, развитого при изучении адсорбции двух органических веществ /4/ или одного органического вещества, адсорбирующегося в двух различных положениях /5/. Изучение адсорбции из смешанного электролита позволяет установить тонкие различия в специфической адсорбируемости ионов.

4. Показано, что в щелочных растворах зависимости адсорбции катионов натрия, калия и цезия от потенциала аналогичны. Величины адсорбции мало изменяются при переходе от обратимого водородного потенциала к потенциалам выделения молекулярного кислорода. При изменении потенциала в обратном направлении найдено существенное возрастание адсорбции ионов натрия и цезия в некотором интервале потенциалов, соответствующем

щих необратимой адсорбции кислорода на платине. В отличие от других катионов щелочных металлов адсорбция ионов лития при $\varphi_k > 0,4$ в (φ_k – потенциал, отнесенный к обратимому водородному электроду в том же растворе) падает с ростом потенциала. Ход зависимости адсорбции ионов натрия от потенциала в водородной области одинаков при изменении концентрации NaOH от 10^{-2} до 3 н. Изучение обмена адсорбированных ионов на одноименные ионы раствора с помощью метода радиоактивных индикаторов не позволяет зарегистрировать изменений в характере связи ионов с платиной при изменении потенциала.

5. В присутствии прочно адсорбированных ионов иода и таллия определены потенциалы условного нулевого свободного заряда (пнз) платины, отвечающие равенствам

$$\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1)$$

и

$$\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Tl}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{или} \quad \Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{J}^-}, \quad (2)$$

где Γ – гиббсовские адсорбции соответствующих ионов. Пнз, соответствующие условию (1), сдвигаются в положительную сторону в присутствии ионов иода и в отрицательную сторону в присутствии ионов таллия. Пнз, соответствующие условию (2), сдвигаются в отрицательную сторону в присутствии ионов иода и в положительную сторону в присутствии ионов таллия. Проведенные опыты наглядно показывают роль явлений переноса заряда в процессе адсорбции прочно адсорбирующихся ионов и условность понятия потенциала нулевого свободного заряда при прочной хемосорбции ионов на платиновом электроде.

6. Найдено, что в присутствии ионов цинка и кадмия возрастает энергия связи водорода с поверхностью платины и родия при малых покрытиях $\text{H}_{\text{адс}}$. Это явление связано с электростатическим взаимодействием между катионами и диполями водорода, обращенными отрицательными концами к раствору.

Л и т е р а т у р а

- I. A. N. Frumkin, N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966); A. N. Frumkin, O. A. Petry, R. V. Marvet, J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966); Электрохимия, 3, II6, I3II (1967); A. N. Frumkin and al., J. Electroanal. Chem. 16, 175 (1968); A. N. Frumkin, O. A. Petry, Electrochim. Acta, 15, 391

- (1970); А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах," II, Тарту, 1970, стр.5.
2. В.Е.Казаринов, Электрохимия, 2, II70 (1966).
 3. V.S.Bagotzky, J.Weber, Yu.B.Vassiljev, J.N.Pirtskhalava, J.Electroanalyt.Chem., 27, 31 (1970).
 4. Г.А.Тедорадзе, Р.А.Аракелян, Е.Д.Белококос, Электрохимия, 2, 563 (1966).
 5. В.В.Дамаскин, J.Electroanalyt.Chem., 21, 149 (1969).
-

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ВИСМУТЕ В МЕТАНОЛЬНОЙ И ВОДНОЙ СРЕДАХ

К. А. Кольк, М. А. Сальве, У. В. Пальм

Тартуский государственный университет

Теория двойного слоя и адсорбции ионов /I-4/ дает возможность определить целый ряд параметров поверхностного слоя, если известна зависимость заряда специфически адсорбированных ионов ϵ_1 от заряда поверхности электрода. В работах /5-8/ методом смешанного электролита постоянной ионной силы /9,10/ вычислена величина ϵ_1 для многих ионов, адсорбированных на твердом висмутовом электроде из водной и метанольной растворов. Результаты работ /5-8/ свидетельствуют о том, что в случае висмутового электрода природа растворителя оказывает существенное влияние на строение двойного слоя, в частности, на плотную часть его. В настоящей работе излагаются некоторые данные, характеризующие закономерности изменения адсорбционных свойств висмута при переходе от водных растворов к метанольным для широкого интервала концентраций поверхностно-активной добавки x .

Расчет величин ϵ_1 по методу, разработанному в /9-10/, показал для щелочных катионов и галогенидных анионов, что величина адсорбции всех катионов и анионов Cl^- на висмуте во всем исследованном интервале концентраций активной добавки и зарядов поверхности в среде метанола превышает их адсорб-

цию в воде. В случае ионов Γ^- наблюдалась обратная картина, а соотношение величин ϵ_1 в различных средах для Br^- зависит от состава рассматриваемого раствора, т.е. от значения x .

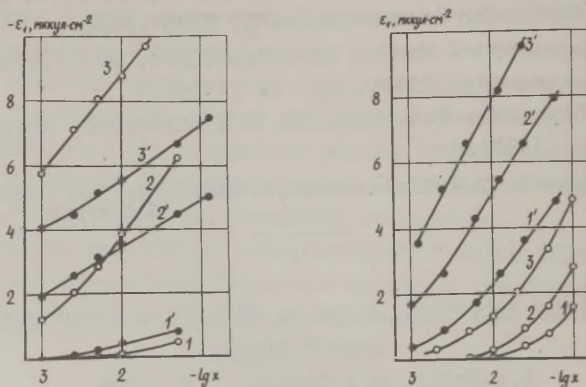


Рис.1. Изотермы специфической адсорбции ионов Cl^- (1,1'), Br^- (2,2') и I^- (3,3') при заряде поверхности висмута $\epsilon = +1$ (1,1') и $\epsilon = +3$ мккул/см² (2,2'; 3,3') в воде (1-3) и метаноле (1'-3').

Рис.2. Изотермы специфической адсорбции катионов Rb^+ (1,1', 2,2') и Cs^+ (3,3') при зарядах поверхности висмута $\epsilon = -14$ (2,2') и $\epsilon = -12$ мккул/см² (1,1'; 3,3') в водном (1,2,3) и метанольном (1',2',3') растворе.

На рис.1 и 2 представлены изотермы специфической адсорбции галоидных ионов и Rb^+ и Cs^+ в виде зависимости ϵ_1 от $\lg x$. Рисунок 1 показывает, что при $\epsilon = +3$ мккул/см² изотермы для пересекаются при $\lg x \approx -2$, таким образом в условиях низких заполнений поверхности адсорбция ионов Br^- на висмуте в метаноле больше, чем в воде. С ростом концентрации Br^- в системе x М $\text{KBr} + (c-x)$ М KF в водных растворах специфическая адсорбция Br^- , а также I^- увеличивается быстрее, чем в метаноле и уже при $x > 0,01$ М ϵ_1 для Br^- в водной среде больше, чем в CH_3OH . Изотермы для водных растворов I^- протекают выше, чем в случае метанольной среды, однако они проявляют тенденцию приближаться друг к другу при уменьшении x . Экстра-

поляция зависимости ϵ_1 от $\lg x$ дает для ожидаемой точки пересечения изотерм адсорбции ионов Γ^- в воде и метаноле значение $\lg x$ примерно - 4,5.

Изотермы специфической адсорбции щелочных катионов (рис. 2) свидетельствуют о более заметном различии в адсорбционном поведении катионов в этих двух средах, чем в случае анионов, и изотермы адсорбции Rb^+ и Cs^+ протекают во всем исследованном интервале концентраций и ϵ в метаноле значительно выше, чем в водных растворах.

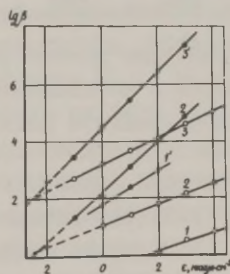
Упомянутые закономерности хода изотерм адсорбции указывают на изменение соотношений между взаимодействиями ион-ион, ион-растворитель и Vi -ион при переходе от одного растворителя к другому.

Для выяснения природы такого изменения опытные данные сопоставлялись нами с изотермой "квадратного корня" /3, II/ и с вириальной изотермой /4/. Зависимость $\lg(cx/\Delta\xi)$ от $\sqrt{\Delta\xi}$ (c - концентрация одноименного иона, $\Delta\xi$ - двухмерное давление) или зависимость $\lg(\epsilon_1/x)$ от ϵ_1 дала в широкой области ϵ параллельные прямые линии, из наклона которых были определены параметры, характеризующие отталкивательное взаимодействие между адсорбированными ионами.

Зависимость величин $\lg \beta$ (определялись при экстраполяции $\lg(cx/\Delta\xi), \sqrt{\Delta\xi}$ -прямых до пересечения с осью ординат; β - константа адсорбционного равновесия) от заряда поверхности электрода представлена на рис.3. Из этого рисунка видно, что

Рис. 3.

Зависимость величин $\lg \beta$ от заряда поверхности висмута для ионов Cl^- (1, 1'), Br^- (2, 2') и Γ^- (3, 3') в водных (1, 2, 3) и метанольных (1', 2', 3') растворах.



зависимость $\lg \beta$ от ϵ , характеризующая, по существу, связь свободной энергии адсорбции ΔG_A с зарядом электрода, дает прямые линии во всех рассмотренных случаях $\lg \beta = a + b\epsilon$ (a и

в являются постоянными).

Энергию взаимодействия адсорбированных анионов с металлом (Vi-ион) можно описывать значением стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^\circ$, определенной из постоянной a при $\varepsilon = 0$ и стандартном состоянии $sx = 1$ г-эquiv²/л² и адсорбции $\Gamma = 1$ ион/см². Взаимодействие ион-ион характеризуется величиной второго вириального коэффициента B , найденного из вириальной изотермы /4/. Кроме того, на основе зависимости падения потенциала в плотном слое ψ^u от ε и ε_1 нами определялись и величины $(x_2 - x_1)/x_2$, где x_1 и x_2 - расстояния от поверхности внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца /1,2/. При предположении, что x_1 в случае данного иона не зависит от природы среды, были рассчитаны отношения толщин слоев Гельмгольца в метаноле и воде $x_2^{CH_3OH} / x_2^{H_2O}$. Значения $B, \Delta G_A^\circ, (x_2 - x_1)/x_2$ и $x_2^{CH_3OH} / x_2^{H_2O}$ представлены в таблице.

Таблица

Ион	$B, \text{Å}^2/\text{ион}$		$-\Delta G_A^\circ, \text{ккал/моль}$		$(x_2 - x_1)/x_2$		$\frac{x_2^{CH_3OH}}{x_2^{H_2O}}$
	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH	
Cl ⁻	300	770	18,8	21,9	0,22	0,44	1,4
Br ⁻	350	1050	20,9	22,5	0,23	0,49	1,5
I ⁻	470	1250	23,9	25,6	0,30	0,70	2,3
Rb ⁺	140	300		15,5		0,16	
Cs ⁺	220	340		16,8		0,196	

Табличные данные показывают, что при переходе от водных растворов к метанольным происходит значительное раздвижение обкладок двойного слоя. Из-за удаления плоскости расположения ионов противоположного знака от плоскости расположения специфически адсорбированных ионов уменьшается нейтрализующее действие первых на заряд специфически адсорбированных ионов. Вследствие этого увеличение x_2 в метаноле сопровождается заметным усилением отталкивания между адсорбированными ионами (B_{H_2O} примерно в 2-3 раза меньше, чем B_{CH_3OH}). Отталкивание возрастает и в пределах данного растворителя при переходе от анионов Cl⁻ к I⁻, что, в основном, обусловле-

но приближением внутренней плоскости Гельмгольца к поверхности электрода по мере увеличения адсорбируемости иона.

Из сравнения величин $-\Delta G_A^\circ$ следует, что взаимодействие $Vi-I^-$, $Vi-Br^-$ и $Vi-Cl^-$ в выбранном стандартном состоянии в метаноле в среднем на 1,5-3 ккал/моль сильнее, чем в воде, однако по мере роста заряда специфически адсорбированных ионов сильное отталкивание между адсорбированными ионами ослабляет это взаимодействие. Изображенные на рис. I изотермы отражают суммарный эффект действия этих противоположно влияющих сил. Данные таблицы и изотерм на рис. I свидетельствуют о том, что при низких x (малые значения ϵ_1) доминирует действие $-\Delta G_A^\circ$, при высоких — силы отталкивания. Таким образом, в случае всех изученных анионов при достаточно низких их концентрациях и значениях ϵ_1 , адсорбция анионов в среде метанола должна превышать адсорбцию их в водных растворах. Действительно, найденные в опыте значения ϵ_1 для Br^- до концентраций $x < 0,01$ M и для Cl^- в метаноле больше, чем в водных растворах (рис. I). Влиянием отталкивания между адсорбированными ионами можно объяснить ход $lg \beta, \epsilon$ — прямых на рис. 3, наклон которых в метаноле почти в 2 раза больше, чем в воде. Увеличение $-\Delta G_A^\circ$ при переходе от воды к метанолу, в основном, связано с уменьшением сольватации анионов, однако определенное влияние оказывает также изменение энергии взаимодействия адсорбированных на висмуте молекул растворителя с металлом /12/. Поскольку на твердом висмуте по данным емкостных измерений не возможно определить абсолютных значений пограничного натяжения ни в метаноле, ни в воде, то количественно трудно оценить вклад изменения энергии взаимодействия Vi с молекулами растворителя в значения $-\Delta G_A^\circ$ при переходе от воды к метанолу.

Сопоставление значений $-\Delta G_A^\circ$ для метанольных растворов, содержащих поверхностно-активные катионы, с одной стороны, и анионы, с другой, показывает, что энергия связи $Vi-Rb^+$ и $Vi-Cs^+$ является значительно меньшим, чем Vi -галогениды. Учитывая, что величина $-\Delta G_A^\circ$ является сравнительно низкой, а отталкивание Rb^+-Rb^+ и Cs^+-Cs^+ в метаноле сильнее, чем в воде, можно считать, что значительно большие по сравнению с водой

значения ϵ_1 в метаноле во всем интервале концентраций (рис.2) вызваны, в основном, заметным ослаблением взаимодействия ион-растворитель /12/. Меньшая свободная энергия сольватации катионов молекулами CH_3OH , чем H_2O облегчает, видимо, их приближение к поверхности и взаимодействие с электродом.

Л и т е р а т у р а

1. D.C.Grahame, J. Am. Chem. Soc., 80, 4201 (1958).
 2. D.C.Grahame, R.Parsons, J. Am. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
 3. R.Parsons, Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955).
 4. R.Parsons, Trans. Faraday Soc., 55, 999 (1959).
 5. У.В.Пальм, К.А.Пальтс, Электрохимия, 7, 1312 (1971).
 6. Э.К.Петъярв, К.А.Кольк, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 102, 106 (1972).
 7. Э.Петъярв, К.Кольк, У.Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 22 (1971).
 8. К.А.Кольк, М.А.Сальве, У.В.Пальм, Электрохимия, в печати.
 9. H.D.Hurwitz, J. Electroanalyt. Chem., 10, 35 (1965).
 10. E.Dutkiewicz, R.Parsons, J. Electroanalyt. Chem., 11, 100 (1966).
 11. Б.Б.Дамаскин, И.М.Ганжина, Р.В.Иванова, Электрохимия, 6, 1540 (1970).
 12. И.М.Ганжина, Б.Б.Дамаскин, Р.В.Иванова, Электрохимия, 6, 709 (1970).
-

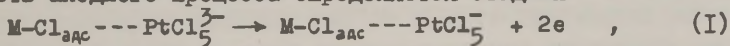
О ВЛИЯНИИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА МЕХАНИЗМ
ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.И.Кравцов

Ленинградский государственный университет

Изменение природы и состояния адсорбированных на платиновом электроде частиц, наблюдаемое при изменении его потенциала, оказывает влияние на кинетику и механизм многих реакций, протекающих на поверхности платины. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о многообразии форм влияния адсорбированных на платине частиц, в частности атомов кислорода (см., например, в /1-3/), на процессы электроокисления и электровосстановления. В настоящей работе обсуждаются причины изменения кинетики окисления на гладкой платине таких комплексов как $PtCl_4^{2-}$ и $SbCl_4^-$ при переходе от двойнослойной области кривой заряжения к области адсорбции кислорода.

При окислении на платине комплексов $PtCl_4^{2-}$ в присутствии $0,4-1 \text{ M NaCl}$ (фон $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) в области потенциалов $0,7-0,85 \text{ В}$ (потенциалы приводятся в работе относительно нормального водородного электрода) из наклона стационарных φ , $\lg i$ -кривых найден коэффициент $b_a = 65 \pm 5 \text{ мВ} / 4/$, которому отвечает кажущийся коэффициент переноса анодного процесса $\beta = 0,91$. В указанных условиях для анодного процесса определены порядки по комплексам $PtCl_4^{2-}$ и ионам Cl^- , близкие к единице. Сделан вывод /5,6/, что в двойнослойной области скорость анодного процесса определяется стадией



в которой участвуют адсорбированные на электроде комплексы двухвалентной платины (M - атом металла на поверхности электрода).

Из гальваностатических кривых с переходным временем, снятых на платине при $\varphi \approx 1,14-1,34 \text{ В}$, т.е. в области адсорбции кислорода, для процесса окисления комплексов $PtCl_4^{2-}$ в присутствии 1 M NaCl (фон $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) найдено примерно в два

раза меньшее значение кажущегося коэффициента переноса $\beta' = 0,48$ /7/. Кашинг и Хаббард /8/ потенциостатическим методом при $\varphi \approx 0,9-1,1$ в получили близкое значение $\beta' = 0,50$. Поскольку, согласно Хаббарду и Ансону /9/, продуктом окисления комплексов $PtCl_4^{2-}$ при потенциалах платинового электрода, расположенных в основном в области начала адсорбции кислорода, являются главным образом комплексы $PtCl_4(H_2O)_2$, нами /7/ было высказано предположение, что при переходе от двойнослойной области к области адсорбции кислорода изменяются условия адсорбции комплекса двухвалентной платины. Вероятно, в области адсорбции кислорода происходит преимущественное окисление комплексов $PtCl_4^{2-}$, адсорбированных на платине не через атомы хлора, а через атомы кислорода, и в результате реакции получают аквахлоридные комплексы четырехвалентной платины.

Интересно отметить, что Воинович и Шепя /10/ при исследовании кинетики анодного окисления комплексов $SbCl_4^-$ на платине (в концентрированных растворах соляной кислоты) обнаружили увеличение наклона тафельского участка анодной кривой от 40 мВ до 120 мВ при переходе от $\varphi < 0,85$ в к $\varphi > 0,85$ в. Авторы /10/ объясняют это тем, что при больших перенапряжениях скорость анодного процесса определяется медленным отщеплением от $Sb(III)$ первого электрона, а при меньших перенапряжениях — второго электрона.

При окислении комплексов $SbCl_4^-$ образовывались комплексы $SbCl_6^-$, т.е. как и при окислении комплексов $PtCl_4^{2-}$, в результате суммарного процесса координационное число комплекса возрастает от 4 до 6. Для подобных процессов характерно увеличение координационного числа исходного комплекса при образовании переходного состояния реакции. При окислении плоских комплексов $PtCl_4^{2-}$ это осуществляется путем ассоциации дополнительных лигандов, присоединяющихся к центральному иону $Pt(II)$ по обе стороны от плоскости комплекса /5-8/. Если ассоциируемые лиганды имеют отрицательный заряд, то энергия электронов на орбитали d_{z^2} , расположенной перпендикулярно плоскости комплекса, повышается, что, очевидно, и создает предпосылки для эффективного переноса электронов

от комплекса к электроду. Адсорбированные на платине ионы хлора в двойнослойной области, по-видимому, имеют избыточный отрицательный заряд и участвуют в электрохимической реакции (I) в качестве мостикового лиганда. Перенос к платине отрицательного заряда от молекул воды в двойнослойной области, по-видимому, относительно невелик. Адсорбированные молекулы воды при этом прочно удерживают протоны, которые препятствуют непосредственному взаимодействию между атомом кислорода в молекуле воды и электронами на орбитали d_{z^2} в комплексе $PtCl_4^{2-}$. Возможно, в связи с этим окисление комплексов $PtCl_4^{2-}$, связанных с электродом через молекулу воды, в двойнослойной области практически не происходит.

При переходе от двойнослойной области к более положительным потенциалам величина отрицательного заряда, переносимого к платине от молекул воды, будет увеличиваться. При этом должна возрастать подвижность ионов водорода, входящих в состав адсорбированных молекул воды, что создаст более благоприятные условия для образования на поверхности электрода комплексов вида $M-O---PtCl_4^{2-}$. Отсутствие ионов водорода, экранирующих отрицательный заряд адсорбированных на электроде атомов кислорода, будет способствовать увеличению энергии электронов на орбитали d_{z^2} , и роль мостикового лиганда при окислении Pt (II) будут выполнять атомы кислорода. Вероятность протекания реакции (I) в области, где начинается заметная адсорбция кислорода, будет понижена как из-за меньшего отрицательного заряда у адсорбированных ионов хлора (по сравнению с двойнослойной областью), так и из-за возможного вытеснения хлора с поверхности платины адсорбирующимся кислородом.

Изменение состояния адсорбированных на платине анионов и молекул воды при переходе от двойнослойной области к более положительным потенциалам может изменять условия переноса электронов от окисляемого комплекса к электроду как вследствие изменения природы мостикового лиганда, так и из-за изменения характера его взаимодействия с электродом и реагирующим комплексом. Подобные эффекты могут иметь место не только при окислении комплексов вида $PtCl_4^{2-}$ и $SbCl_4^-$, но

и при окислении других частиц, например $As(III) / II$, в случае которых наблюдается увеличение кажущегося коэффициента переноса при переходе от двойнослойной области к области адсорбции кислорода. Естественно, что изменение кинетики электроокисления при переходе к области адсорбции кислорода может вызываться и другими причинами, например, изменением строения двойного электрического слоя, пассивацией части поверхности электрода и т.д.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрэмкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. D.G.Davis, Jr., *Talanta*, 3, 335 (1960).
3. П.Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, Изд-во "Мир", М., 1967.
4. В.И.Кравцов, Б.В.Симаков, Вестн.Ленинградского ун-та, № 10, 90 (1964).
5. В.И.Кравцов, Б.В.Симаков, Вестник Ленинградского ун-та, № 10, 76 (1965).
6. В.И.Кравцов, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр.197.
7. В.И.Кравцов, Б.В.Симаков, *Электрохимия*, 7, 1069 (1971).
8. J.P.Cushing, A.t.Hubbard, *J.Electroanalyt.Chem.* 23, 183 (1969).
9. A.T.Hubbard, F.C.Anson, *Anal.Chem.*, 38, 1887 (1966).
10. M.V.Vojnović, D.B.Šepa, *J.Electroanalyt.Chem.*, 31, 413 (1971).
11. H.A.Catherino, *J.Phys.Chem.*, 70, 1338 (1966).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Л.И.Кришталик, Н.М.Алпатов, Д.В.Кокорулина, Т.В.Иванова,
Г.Е.Титова, М.Г.Фомичева, В.М.Ционский

Институт электрохимии АН СССР

В последние годы ряд авторов [1-5] развивает представление о том, что первым элементарным актом многих электродных реакций, и в частности выделения водорода, является выход электрона из металла в раствор, а затем уже электрон реагирует с той или иной частицей. Аргументы сторонников этой точки зрения оспаривались в ряде работ [6-10], однако прямое экспериментальное исследование, позволяющее сделать выбор между механизмом непосредственного разряда иона на электроде и его реакций с электроном в растворе, в литературе отсутствовало. В связи с этим нами изучена электрохимическая генерация электронов в растворы LiCl и NaBr в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА) — среде, в которой сольватированные электроны достаточно устойчивы, а также выделение водорода из кислых растворов в том же растворителе [11-14].

При электролизе нейтральных растворов наблюдаются спектры ЭПР и оптические спектры, характерные для сольватированного электрона. Кинетика генерации электронов в широком интервале плотностей тока описывается уравнением Тафеля с наклоном 60 мВ (рис.1, кривая 1). Скорость процесса не зависит от перемешивания, что указывает на отсутствие диффузионных ограничений. Образование сольватированных электронов не идет по механизму разряда иона щелочного металла с последующим растворением металла в виде иона и электрона, поскольку, во-первых, наблюдаемые токи намного превосходят предельные диффузионные токи по ионам металла, во-вторых, скорость процесса не зависит от материала электрода (медь, платина) и, в-третьих, не зависит от природы щелочного металла (литий, натрий, кривые 1 и 6).

Независимость скорости генерации электронов от природы

металла является прямым подтверждением вывода теории о том, что при заданном электродном потенциале работа выхода электронов из металла в раствор электролита для всех металлов одинакова.

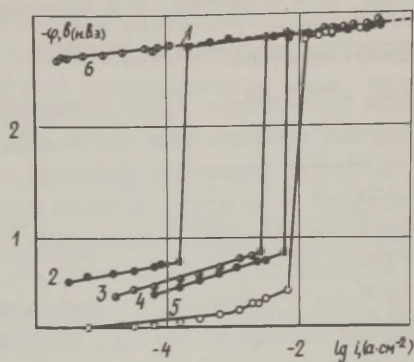


Рис. I. Зависимость потенциала φ , вольты (н.в.э.) от плотности тока i , $\text{а}/\text{см}^2$ при 25°C в растворе LiCl и NaBr в гексаметилфосфортриамиде с добавками HCl , конц. LiCl и NaBr 0,2 моль/л. 1 - LiCl без HCl ; 2 - $\text{LiCl} + 0,09 \text{ M HCl}$; 3 - $\text{LiCl} + 0,15 \text{ M HCl}$; 4 - $\text{LiCl} + 0,24 \text{ M HCl}$; 5 - $\text{LiCl} + 0,20 \text{ M HCl}$; 6 - NaBr без HCl . Материал электродов: 1 - 4, 6 - медь, 5 - платина.

Все имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с механизмами термоэмиссии электронов или безбарьерного растворения электронов. Первый из них представляется более вероятным, но окончательный выбор может быть сделан только на основе дополнительных экспериментальных данных.

Выделение водорода из растворов $\text{HCl} + \text{LiCl}$ в ГМФА при низких плотностях тока подчиняется обычным закономерностям электрохимической кинетики - зависит от концентрации кислоты (ср. кривые 2-4) и от природы металла - Cu и Pt (ср. кривые 4 и 5). При достижении определенной плотности тока, тем большей, чем больше концентрация кислоты, наступает резкое возрастание потенциала - явление типа пассивации, соответствующий предельный ток не зависит от перемешивания. При достижении потен-

циалов, соответствующих кривой I, начинается генерация электронов, и кривые 2-5 сливаются с кривой I.

Приведенные данные однозначно показывают, что выделение водорода происходит путем непосредственного разряда на электроде доноров протона, а не путем реакции с сольватированными электронами. Действительно, выделение водорода наблюдается при потенциалах, почти на 2 в менее отрицательных, чем потенциалы сколько-нибудь заметной генерации электронов. Изменение энергий сольватации протона и электрона при переходе к другим растворителям вряд ли может превзойти несколько десятых эв, т.е. области разряда ионов и генерации электронов по-прежнему будут сильно отдалены друг от друга. В сильно-щелочных растворах разрыв в потенциалах выделения водорода и генерации электронов существенно меньше, чем в кислых, однако все же должен оставаться значительным - вряд ли меньше 0,5 в. Кроме того, для всех изученных до настоящего времени электродов наклон поляризационных кривых при катодном выделении водорода из щелочных растворов близок к 120 мв, и, следовательно, эта реакция не может определяться эмиссией электронов, характеризующейся наклоном 60 мв.

Переходя к механизму элементарного акта разряда доноров протона непосредственно на электроде, следует напомнить о двух принципиально различных моделях процесса. Одна из них, восходящая к работе Хориучи и Поляни /I5/, связывает появление энергетического барьера реакции с необходимостью растяжения связи протона с соответствующим основанием. Другая модель, предложенная Догонадзе, Кузнецовым и Левичем /I6/, относит возникновение активационного барьера к процессу реорганизации полярной среды - растворителя, состояние же протона во время реорганизации среды остается неизменным, а его квантовый перескок в конечном состоянии происходит по достижении растворителем определенной конфигурации.

Модель растяжения связи обычно дополняют представлением о туннелировании протона. Однако в этой модели туннелирование происходит через тот барьер, который определяет энергию активации, тогда как в модели Догонадзе, Кузнецова, Левича барьер по координате движения протона не имеет прямого отно-

шения к энергии активации, т.е. барьеру по координате, описывающей состояние растворителя. Поэтому закономерности, связанные с туннелированием протона, т.е. с величиной предэкспоненциального множителя и с коэффициентом разделения изотопов водорода (S), в этих двух моделях существенно различны.

В работах последних 2-3 лет нами было показано, что ряд выводов новой квантово-механической теории, качественно противоположных выводам из модели Хориучи-Поляни, оправдывается на опыте /17,18/. Сюда относятся одинаковое значение предэкспоненциального множителя при обычном и безбарьерном разряде, уменьшение предэкспоненциального множителя при возрастании энергии связи адсорбированного водорода с металлом, возрастание в том же ряду металлов коэффициента разделения изотопов водорода (S), высокое абсолютное значение этой величины, характер ее зависимости от потенциала электрода в кислых и щелочных растворах.

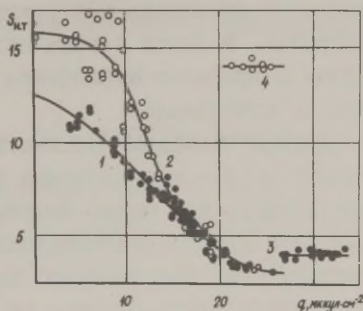
Последний вопрос целесообразно рассмотреть несколько подробнее, поскольку к имевшимся ранее данным по ртутному электроду сейчас добавились данные по галлиевому электроду. Как видно из рис.2, в кислых растворах наблюдается существенное снижение S с ростом потенциала электрода, тогда как в щелочных растворах он практически постоянен. Хотя абсолютные значения S для Hg и Ga могут различаться весьма существенно, характер зависимостей для них одинаков.

В рамках квантово-механической теории это находит простое объяснение: при усилении электрического поля двойного слоя ион гидроксония подтягивается несколько ближе к электроду, улучшается перекрывание волновых функций протона в начальном и конечном состояниях, а это облегчает его подбарьерный перескок и, следовательно, снижает коэффициент разделения. В щелочных растворах донором протонов является нейтральная молекула воды, действие на нее электрического поля весьма мало и потому изменение S практически отсутствует.

С точки зрения модели Хориучи-Поляни постоянство S вряд ли может получить разумное истолкование. Действительно, при изменении потенциала меняется энергия активации, т.е. с точ-

ки зрения этой модели, меняется барьер, сквозь который должен туннелировать протон. В кислых и щелочных растворах изменения энергии активации практически одинаковы, поэтому непонятно, почему в одном случае S меняется, а в другом — нет.

Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения изотопов водорода от заряда поверхности электрода. 1 — Hg, кислые растворы, 2 — Ga, кислые растворы, 3 — Hg, растворы гидроокиси тетраметил-аммония, 4 — Ga, 0,2 н КОН.



В модели же Догонадзе, Кузнецова и Левича энергия активации обусловлена движением растворителя и никакого отношения к туннелированию протона не имеет.

Интересно отметить, что в кислых растворах по мере повышения отрицательного заряда поверхности S для Ga и Hg сближаются и практически совпадают при больших отрицательных зарядах. В принципе ясно, что по мере усиления электрического поля, т.е. по мере приближения иона гидроксония к электроду перекрывание волновых функций может настолько усиливаться, что перескок протона будет происходить с вероятностью, близкой к единице и, естественно, не зависящей от природы металла. Это не означает, однако, что $S = I$, поскольку на величине S сказываются и другие факторы, не зависящие от потенциала, например, разность нулевых энергий протия и трития в начальном и конечном состояниях (этот фактор дает меньший вклад в S для Ga, чем для Hg), коэффициент распределения изотопов между H_2O и H_3O^+ и др.

Облегчение туннелирования с ростом потенциала означает постепенное повышение величины предэкспоненциального множителя. Исследование выделения водорода на серебре при высших перенапряжениях в буферных растворах показало, что могут

быть достигнуты плотности тока разряда ионов гидроксония по крайней мере на порядок превышающие значения предэкспоненциального множителя, найденные из измерений при потенциалах, лежащих примерно на I в положительнее. Этот факт является прямым доказательством значительного роста предэкспоненциального множителя при увеличении отрицательного заряда электрода. В связи с этим целесообразно вновь рассмотреть вопрос о причинах соблюдения уравнения Тафеля в широком интервале потенциалов.

Другой возможный подход к исследованию механизма элементарного акта — исследование влияния на перенапряжение характера разрываемой связи протона и изменения среды. В связи с этим нами начато исследование водородного перенапряжения в ацетонитриле, для которого по литературным данным [19, 20] наблюдались очень большие сдвиги перенапряжения по сравнению с водными растворами. Было показано, что большая часть описанных эффектов была вызвана неучетом авторами существенно большей, чем в воде, адсорбируемости иона иода в ацетонитрильных растворах, а также большого межфазного скачка потенциала на границе вода-ацетонитрил. Близость величин перенапряжения в воде и ацетонитриле несмотря на существенно различный характер ковалентной связи протона в этих двух растворителях может служить указанием на то, что характеристики разрываемой связи не оказывают определяющего влияния на процесс разряда. Исследования в этом направлении продолжают.

Л и т е р а т у р а

1. D.C.Walker, *Canad.J.Chem.*, 44, 2226 (1966); 45, 807 (1967).
2. T.Pyle, C.Roberts, *J.Electrochem.Soc.*, 115, 247 (1968).
3. Л.И.Антропов, Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии, Тбилиси, 1969, стр. 48; Сб. "Итоги науки. Электрохимия", ВИНТИ, М., 1971, стр.5.
4. G.J.Hills, D.R.Kinnibrugh, *J.Electrochem.Soc.*, 113, 1111 (1966).

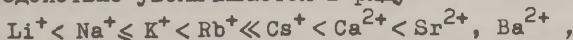
5. G. Huges, R. J. Roach, Chem. Commun., 600 (1965); J. Kalecinski, Bull. Acad. Polon. Scien., ser. Scien. chim., 18, 263 (1970).
6. R. Parsons, J. Electrochem. Soc., 113, 1118 (1966).
7. L. I. Krishtalik, J. Electrochem. Soc., 113, 1117 (1966).
8. R. Marcus, J. Electrochem. Soc., 113, 1119 (1966).
9. А. М. Бродский, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 6, 658 (1970).
10. B. C. Conroy, D. J. McKinnon, J. Phys. Chem., 74, 3663 (1970).
11. Н. М. Алпатова, А. Д. Гришина, Электрохимия, 7, 853 (1971).
12. Л. И. Кришталик, Н. М. Алпатова, М. Г. Фомичева, Электрохимия, 7, 1393 (1971).
13. Н. М. Алпатова, Л. И. Кришталик, М. Г. Фомичева, Электрохимия, 8, 535 (1972).
14. Л. И. Кришталик, М. Г. Фомичева, Н. М. Алпатова, Электрохимия, 8, 629 (1972).
15. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505 (1935).
16. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В. Г. Левич, Электрохимия, 3, 739 (1967); Electrochim. Acta, 13, 1025 (1968).
17. В. М. Ционский, Л. И. Кришталик, Электрохимия, 5, 1019, 1501 (1969); 6, 265 (1970).
18. Л. И. Кришталик, В. М. Ционский, J. Electroanal. Chem., 31, 363 (1971).
19. I. F. Coetzee, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 20, 636 (1955).
20. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 6110 (1957).

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОЛОВЕ
В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Ю. А. Кукк, С. И. Суурман, В. Э. Паст

Тартуский государственный университет

В работах /1-2/ было показано, что катодное выделение водорода на гладком и однородном оловянном субстрате в щелочных растворах, а также в подделоченных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов, протекает по механизму замедленного разряда протона из молекул воды. Выяснилось /2/, что в щелочной среде катионы обладают специфическим воздействием на перенапряжение водорода η на олове. Указанное воздействие увеличивается в ряду



соответствующем последовательности убывания размеров гидра-

тированных частиц от Li^+ до Ca^+ и от Ca^{2+} до Ba^{2+} /3/ и возрастанию зарядности действующих ионов. Результаты поляризационных измерений в подделоченных смешанных растворах $KCl + CaCl$ и $KCl + BaCl_2$ при постоянной общей концентрации электролитов $c_{общ}$ и переменном отношении концентраций катионов привели к заключению, что прочность адсорбционной связи катионов с оловом возрастает в последовательности $K^+ < Ca^+ < Ba^{2+}$ /4/.

Представляет интерес расширить изучение кинетики катодного выделения водорода на олове на кислые растворы*.

В настоящей работе представлены данные об определении перенапряжения катодного выделения водорода (при $20^\circ C$) на олове высокой чистоты (ОВЧ - 000) в растворах хлорной и серной кислот и в подкисленных растворах, содержащих катионы Li^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} . Влияние катионов на кинетику выделения водорода на олове в кислой среде ранее не изучалось, а данные о влиянии двухзарядных катионов при выделении водорода на других электродах либо отсутствуют, либо не могут служить основой для однозначных выводов /5-8/.

Как видно из рис. I, поляризационные кривые катодного выделения водорода на олове в растворах чистых кислот и кислот с добавками солей Li^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} в широком интервале плотностей поляризующего тока i от $\sim 10^{-6}$ до 10^{-1} а/см² подчиняются уравнению Тафеля. Независимый от состава раствора угловой коэффициент прямых равняется $0,117 \pm 0,002$ и практически не отличается от величины коэффициента $2,3 \frac{RT}{\alpha F}$ при значении $\alpha = 0,50$.

Параллельное изучение состояния поверхности электрода показало, что на катоде в процессе выделения водорода не накапливается электрохимически активных промежуточных продуктов катодной реакции в количестве, доступном определению методом измерения осциллографических кривых спада потенциала после выключения поляризующего тока.

* Обзор литературы об изучении катодного выделения водорода на олове в кислых растворах в настоящем сообщении опущен, ибо по этому вопросу будет опубликована отдельная статья.

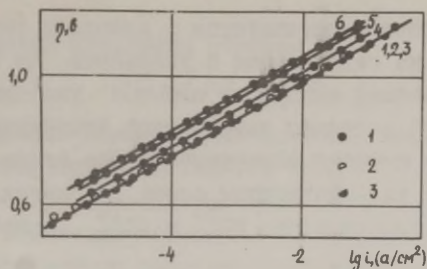


Рис.1. Перенапряжение водорода на олове в растворах:

1 - 0,25, 0,50, 1,0 н HClO_4 , 0,50, 1,0 н H_2SO_4 ; 2 - 0,05 н H_2SO_4 ; 3 - 2 н H_2SO_4 ; 4 - 0,1 н HClO_4 + 0,3 н LiClO_4 ; 5 - 0,1 н HClO_4 + 0,9 н $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 6 - 0,1 н HClO_4 + 0,9 н $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

На рис.2 приведены данные о влиянии концентрации и состава кислого раствора на перенапряжение при постоянной $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см².

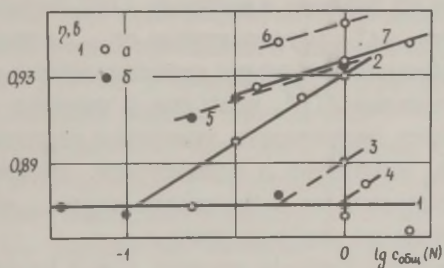


Рис.2. Зависимость перенапряжения водорода на олове от общей концентрации и состава раствора: 1 - HClO_4 (а), H_2SO_4 (б) 2 - 0,1 н HClO_4 + LiClO_4 ; 3 - 0,5 н HClO_4 + LiClO_4 ; 4 - 1,0 н HClO_4 + LiClO_4 ; 5 - 0,1 н HClO_4 + $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 6 - 0,1 н HClO_4 + $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ или BaCl_2 ; 7 - 0,3 н HClO_4 + BaCl_2 .

Как следует из рис.1 и 2, перенапряжение водорода в растворах хлорной и серной кислот совпадает. В пределах погрешностей определения перенапряжение не зависит от концентрации кислот в изученном интервале концентрации от 0,05 до

2 н. Эти результаты хорошо согласуются с выводами теории замедленного разряда иона гидроксония и указывают на отсутствие заметной специфической адсорбции анионов указанных кислот на олове в области катодных потенциалов. Измерение дифференциальной емкости с помощью переменного тока также свидетельствует о том, что на оплавленном олове в области отрицательных зарядов поверхности ионы SO_4^{2-} и ClO_4^- заметно не адсорбируются /9/.

Добавление к раствору кислоты солей лития вызывает повышение перенапряжения (прямые 2,3,4 на рис.2). При десятикратном увеличении общей концентрации электролита (при постоянной концентрации кислоты) эффект прироста перенапряжения достигает 0,06 в (прямая 2 на рис.2), что совпадает с величиной соответствующего эффекта, предсказанной теорией замедленного разряда ионов гидроксония. В то же время полученный результат указывает на то, что ион Li^+ ведет себя на олове аналогично поведению на ртутном электроде /10/. Небольшая отрицательная адсорбция Li^+ , установленная по несовпадению экспериментальных значений изменения перенапряжения на ртути с рассчитанными значениями /11/, если она и имеется на олове, не выходит из рамок погрешности измерения перенапряжения на твердом электроде. Допущение о возможности специфической адсорбции ионов гидроксония на поверхности олова, сделанное в /12/, нашими данными не подтверждается.

Добавление к раствору хлорной кислоты солей кальция и бария также вызывает повышение перенапряжения на олове (рис.1). Прирост перенапряжения при повышении концентрации Ca^{2+} и Ba^{2+} при постоянной кислотности раствора соответствует величине $\Delta\eta / \Delta \lg c = 0,03$ в (прямые 5,6,7 на рис.2), что находится в согласии с уравнением /13,14/

$$\Delta\eta = (RT/2F) \cdot \Delta \ln (c_{\text{Me}^{2+}} / c_{\text{H}^+}^2) , \quad (I)$$

где $c_{\text{Me}^{2+}}$ - концентрация добавки катионов, несущих двойной заряд. Согласно теории замедленного разряда /14,15/ уравнение (I) выражает влияние соотношения концентрации кислоты и соли двухвалентного катиона на перенапряжение при предположении, что потенциал в точке расположения реагирующей части-

цы определен следующим образом

$$\psi' = (RT/2F) \ln c_{\text{Me}^{2+}} + \text{const} . \quad (2)$$

В таблице даны средние значения экспериментально определенных коэффициентов влияния скорости процесса и концентрации и состава кислого раствора на перенапряжение или на потенциал выделения водорода. Для сравнения в таблицу собраны и соответствующие величины коэффициентов для олова в щелочной среде /1,2,4/. Данные в таблице дают весьма полную картину о влиянии состава среды на перенапряжение водорода на олове.

Так как величины константы α в уравнении Тафеля в растворах чистых кислот и в растворах гидроокисей щелочных металлов отличаются в среднем на 0,08 в, можно предположить, что преобладающий разряд ионов гидроксония переходит в преобладающий разряд протона из молекул воды на олове при $\text{pH} \sim 8-9$. Приведенное ориентировочное значение pH соответствует результатам непосредственного определения области pH , разграничивающей участие в элементарном акте процесса выделения водорода молекул воды на галлии /16/.

Следует отметить, что, хотя влияние концентрации двухзарядных катионов на ψ' -потенциал и, следовательно, на перенапряжение выделения водорода на олове описывается уравнением (2), абсолютные значения перенапряжения в присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} не совпадают. Замена ионов Ca^{2+} на Ba^{2+} (при постоянной c_{H^+} и $c_{\text{общ}}$) вызывает некоторое (15-20 мв) повышение перенапряжения в кислой и понижение перенапряжения в щелочной средах. Указанный эффект наблюдается уже при малых концентрациях Me^{2+} в растворе. Эти результаты свидетельствуют о сходной структуре двойного электрического слоя на олове в кислой и щелочной растворах в присутствии ионов Me^{2+} . Специфическое воздействие на перенапряжение катионов щелочных и щелочноземельных металлов обычно истолкуется как результат сверхэквивалентной адсорбции соответствующих ионов на поверхности электрода. С другой стороны необходимо иметь в виду возможное изменение эффективного значения ψ' -потенциала в точке нахождения реагирующей частицы /15/, если

Таблица

Экспериментальные средние значения коэффициентов зависимости перенапряжения или потенциала выделения водорода на олове от скорости процесса и состава раствора

Компоненты раствора Кoeffи- циент, в	Кислая среда			Щелочная среда			
	HClO_4 , H_2SO_4	HClO_4 + LiClO_4	HClO_4 + со- ли Ca, Ba	LiOH, NaOH KOH, CsOH	Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2	$\text{MeOH} +$ Me^+	Me(OH)_2 Me^{2+}
$\partial\eta/\partial\lg i = -\partial\varphi/\partial\lg i$	0,116	0,117	0,118	0,116	0,117	0,117	0,118
$(\partial\eta/\partial\lg c_{\text{общ}})_i$	0	-	-	-0,11	-0,085	-	-
$(\partial\eta/\partial\lg c_{\text{H}^+})_i, c_{\text{общ}}$	-	-0,06	-0,05 ³⁾	-	-	0,06	0,05
$(\partial\eta/\partial\lg c_{\text{общ}})_i, c_{\text{H}^+}$	-	0,06	0,03 ⁴⁾	-	-	-0,05	-0,03
$(\partial\varphi/\partial\lg c_{\text{общ}})_i$	0,06	-	-	0,05	~0,03	0,05	~0,03 ⁵⁾
$(\partial\varphi/\partial\lg c_{\text{H}^+})_i, c_{\text{общ}}$	-	0,12	~0,11	-	-	0	0
$(\partial\varphi/\partial\lg c_{\text{общ}})_i, c_{\text{H}^+}$	-	-0,06	-0,03	0,05	~0,03	0,05	~0,03 ⁵⁾

1) $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. 2) $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$. 3) $c_{\text{общ}} \sim 0,5 \text{ M}$.

4) в области концентрации, в которой логарифмы кратностей изменения молярной и нормальной концентраций существенно не отличаются, 5) достаточно разбавленных по Me^{2+} растворы ($c_{\text{общ}} < 0,5 \text{ н}$).

в состав двойного слоя под действием электрического поля электрода входят различные катионы Me^{2+} . Последнее объяснение не единственное и требует дальнейшего исследования.

В заключение следует остановиться на оставленном выше незатронутым вопросе о тенденции поляризационной кривой (точки 2 на рис. I) к искривлению при малых i в сторону повышения перенапряжения. В растворе 0,1 н H_2SO_4 такая тенденция менее выражена, чем в 0,05 н H_2SO_4 , а в более концентрированных растворах она отсутствует. Во многих отношениях аналогичное явление было найдено на висмутовом катоде в $HClO_4$ и объяснено с точки зрения механизма замедленного разряда с предположением о наложении воздействия заметного изменения диффузности двойного электрического слоя на перенапряжение в достаточно разбавленных растворах при приближении к потенциалу нулевого заряда электрода $/E^0/$. Ранее показано /9/, что потенциал нулевого заряда выглаженного оплавлением оловянного электрода имеет значение $-0,38 \pm 0,02$ в (н.в.э.).

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Кукк, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 219, 46 (1968); Ю.Кукк, А.Роос, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 265, 20 (1970).
2. Ю.Кукк, В.Паст, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" II, Тарту, 1970, стр. 216.
3. С.В. Monk, *Electrolytic Dissociation*, Academic Press, London and N.Y., 1961.
4. Ю.А.Кукк, В.Э.Паст, *Электрохимия*, 7, 1880 (1971).
5. P. Nerasymenko, I. Slendyk, *Z. phys. Chem.*, A149, 123 (1930).
6. Г.И. Волков, З.Л. Клица, Е.К. Сусорова, Н.В. Черемисина, Тр. 4-го сов. по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 841.
7. L. Vicelli, C. Romagnani, *Ric. sci.*, 35(11A), 1345, 1387 (1965).
8. И.П. Гладких, В.Н. Коршунов, *Электрохимия*, 5, 1102 (1969).
9. Т. Эрлих, Ю.Кукк, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 289, 9 (1971).
10. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, Н.В. Николаева-Федорович, ДАН

- СССР, 137, 896 (1961).
11. Э.А.Мазниченко, Б.Б.Дамаскин, З.А.Иофа, ДАН СССР, 138, 1377 (1961).
12. T.N.Andersen, J.L.Anderson, H.Eyring, J.Phys.Chem., 73, 3562 (1969).
13. A.de Bethune, J.Am.Chem.Soc., 71, 1556 (1949).
14. А.Н.Фрумкин, Ж.физ.химии, 24, 244 (1950).
15. A.N.Frumkin, Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng., v.1, n.Y.-London, 1961, p.65.
16. К.Сабо, И.А.Багоцкая, ДАН СССР, 156, 420 (1964); Е.Н.По-тапова, И.А.Багоцкая, Электрохимия, 5, 1007 (1969).
17. Т.Т.Тенно, У.В.Пальм, Электрохимия, в печати.

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И АНИОНОВ НА ГЛАДКОМ ИРИДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Б.Д.Курников, А.И.Журин, Ю.Б.Васильев, В.С.Багоцкий

Ленинградский политехнический институт
Институт электрохимии АН СССР

С помощью метода сложных потенциодинамических импульсов по ранее описанной методике /1-3/ изучена адсорбция кислорода и анионов на гладком иридиевом электроде в $I n H_2SO_4$, $I n KOH$ и фосфатных буферных растворах с различным рН. Измерения i, φ -кривых при различных скоростях наложения потенциала, а также измерения i, φ -кривых при скачкообразном изменении потенциала позволили рассчитать кинетические параметры процессов посадки и снятия кислорода и предложить возможные механизмы протекающих реакций.

Исследования адсорбции кислорода на иридии и восстановления окисных слоев показало, что иридий по отношению к этим процессам значительно отличается от других металлов платиновой группы - платины /2-3/, палладия /4/ и родия /5/.

Как видно из рис.1, адсорбция кислорода на иридии начинается при $\varphi_n = 0,5$ в и в $I n H_2SO_4$ до начала выделения

кислорода наблюдается четыре характерные области: первая волна при $\varphi_{\kappa} \approx 0,6-0,65$ в, второй максимум при $\varphi_{\kappa} \approx 0,9-0,95$ в, третий максимум при $\varphi_{\kappa} \approx 1,15-1,2$ в и, наконец, снова волна перед самым выделением кислорода. В I и KOH наблюдается три максимума: первый при $\varphi_{\kappa} \approx 0,6$ в, второй при $\varphi_{\kappa} \approx 0,9$ в и третий при $\varphi_{\kappa} \approx 1,2$ в. Интересно отметить, что влияние pH раствора на положение максимумов адсорбции показывает, что первый максимум в щелочных растворах соответствует второму максимуму в кислых.

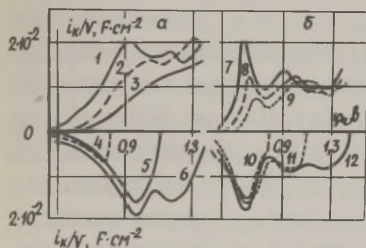


Рис. 1.

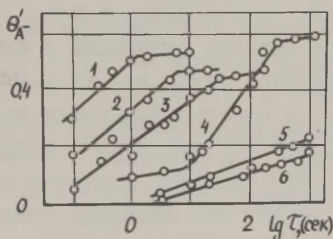


Рис. 2.

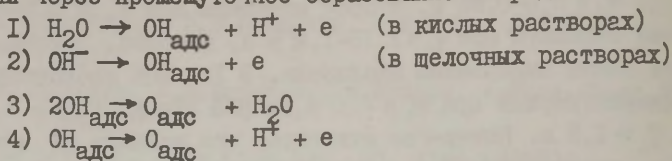
Рис. 1. Потенциодинамические i, φ -кривые адсорбции кислорода на иридии, снятые с различной скоростью наложения потенциала (1,7 - 0,1 в/сек; 2,8 - 1,25 в/сек; 3,9 - 2,0 в/сек) и восстановления окисного слоя ($v = 0,1$ в/сек) после выдержки иридия в течение 10 сек при $\varphi_{\kappa} = 0,6$ в (4); 0,8 в (10); 1,1 в (5, 11); 1,4 в (6, 12) в I и H_2SO_4 (а) и в I и KOH (б).

Рис. 2. Кинетика адсорбции на гладком иридиевом электроде анионов брома при $\varphi_{\kappa} = 0,4$ в (1 - $5 \cdot 10^{-3}$ н KBr, 2 - 10^{-3} н KBr), хлора при $\varphi_{\kappa} = 0,4$ в (3 - 10^{-2} н KCl), иода при $\varphi_{\kappa} = 0,1$ в (4 - 10^{-5} н KI), $H_2PO_4^-$ при $\varphi_{\kappa} = 0,4$ в (5 - I и H_3PO_4) и HSO_4^- при $\varphi_{\kappa} = 0,4$ в (6 - I и H_2SO_4).

Адсорбция кислорода на иридии протекает с образованием фазовых слоев, процессы образования окисных слоев и их восстановления при достаточно низкой скорости снятия i, φ -кривых протекают практически обратимо (рис. 1).

Изучена кинетика процессов адсорбции кислорода и восстановления окисных слоев и показано, что, также как и на пла-

тине /3/, посадка и снятие кислорода на иридии протекает в две стадии через промежуточное образование OH -радикала:



Однако в отличие от платины теплота адсорбции и десорбции кислорода на иридии меняется по экспоненциальному закону и на иридии возможно образование различных окисных соединений IrO , Ir_2O_3 , IrO_2 и IrO_3 .

i, τ -кривые адсорбции и снятия адсорбированного кислорода на иридии, также как и на платине, линейны в координатах $\lg i - \lg \tau$ в широком диапазоне времен (от 10^{-3} до 100 сек) и токов (от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ a/cm^2) и имеют два наклона. Зависимость $\lg i$ посадки и снятия адсорбированного кислорода от $\lg \Theta_0$ имеет два линейных участка - один, соответствующий первой стадии образования $\text{OH}_{\text{адс}}$, и второй, связанный с образованием окисного слоя. При $\varphi_n = 1,0$ в при $\Sigma \Theta_0 \approx 0$ скорость первой стадии $3 \cdot 10^{-1}$ a/cm^2 , а скорость второй стадии $3 \cdot 10^{-2}$ a/cm^2 . Несмотря на то, что на поверхности иридия адсорбируются десятки монослоев кислорода изменение заполнения во времени описывается уравнением Банхема-Барта, характерным для экспоненциально-неоднородной поверхности $\Theta_0 = \kappa \cdot \tau^{1/\kappa}$.

Исследована адсорбция анионов HSO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- и I^- на гладком иридиевом электроде. Показано, что если на платине только ионы иода приводят к снижению величины адсорбции водорода при наложении катодного импульса, а остальные анионы приводят только к перераспределению адсорбирующегося водорода по энергиям связи, то на иридии к снижению адсорбции водорода приводят также анионы Cl^- и Br^- .

Зависимость адсорбции анионов от объемной концентрации описывается изотермой Темкина

$$\Theta_{A^-} = a + \frac{1}{b} \ln c_{A^-}$$

и кинетика адсорбции (рис. 2) уравнением Рогинского-Зельдовича

$$V_{\text{адс}} = \kappa C_{\text{А}^-} \exp(-\alpha f' \Theta'_{\text{А}^-}).$$

При этом фактор f' изменяется от 75 для ионов HSO_4^- до 17,7 для ионов I^- , что связано с частичным переходом заряда при адсорбции анионов. Фактор f' определяется как силами взаимного отталкивания между заряженными частицами, так и энергетическим спектром самого металла. Только для иона иода на иридии, который при адсорбции ведет себя практически как нейтральная частица, основные закономерности описываются уравнениями, характерными для экспоненциально неоднородной поверхности, т.е. сказывается собственный энергетический спектр металла. При переходе к другим анионам наблюдается увеличение вклада сил взаимного отталкивания и основные адсорбционные закономерности лучше описываются характерными для этого случая изотермой Темкина и уравнением Рогинского-Зельдовича. Основные константы адсорбции анионов на гладком иридиевом электроде приведены в таблице I.

Таблица I

Константы адсорбции анионов на гладком иридиевом электроде

Анион	α	f	$\kappa_{\text{адс}}$, см·сек ⁻¹
I^-	1,25 при 0,1 в	17,7	$6,93 \cdot 10^{-3}$
Br^-	0,74 при 0,4 в	22,0	$4,75 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	0,48 при 0,4 в	27,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$
H_2PO_4^-	-	57,4	$7,3 \cdot 10^{-9}$
HSO_4^-	-	75,0	$6,24 \cdot 10^{-9}$

Л и т е р а т у р а

- I. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassiljev, J. Weber, J. N. Pirtschalava, J. Electroanalyt. Chem., 27, 31 (1970).
- S. Gilman, Electrochim. Acta, 9, 1025 (1964).
- М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Электрохимия, 6, 812 (1970).
- М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, Р. Х. Бурштейн, Электрохимия,

7, I200 (1971).

5. Р.Х.Бурштейн, М.Р.Тарасевич, К.А.Радошкина, Электрохимия, 6, I611 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
МЕТОДОМ ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОЛИТ

В.И.Лакомов, Ю.В.Плесков, З.А.Ротенберг

Институт электрохимии АН СССР

Фотоэмиссия электронов из металла в электролит, которую можно рассматривать, как простейшую реакцию электронного переноса, в значительной степени определяется строением двойного электрического слоя. В условиях порогового приближения когда длина волны эмиттированного электрона λ превышает толщину потенциального барьера на межфазной границе, последний становится практически прозрачным для электрона /1/. Но в разбавленных растворах, когда толщина диффузной части двойного слоя соизмерима с λ или больше ее (а также, например, при адсорбции очень длинных молекул) строение межфазной границы существенно сказывается на фотоэмиссии /2,3/.

I. Измерение ψ' -потенциала

Роль диффузного двойного слоя в собственно фотоэмиссии определяется численным значением безразмерного параметра $(2me\psi')^{1/2}/\alpha\hbar/4$, где m - масса электрона, e - заряд электрона, ψ' - потенциал во внешней плоскости Гельмгольца, \hbar - постоянная Планка, $1/\alpha$ - толщина диффузной части двойного слоя. При выполнении неравенства

$$(2me\psi')^{1/2}/\alpha\hbar \gg 1 \quad (I)$$

диффузный двойной слой является непроницаемым для эмиттированных электронов. Численные оценки показывают, что неравенство (I) хорошо выполняется лишь в достаточно разбавленных растворах ($c_{\text{эл}} < 0,1 \text{ M}$). В более концентрированных растворах

электрон свободно туннелирует сквозь потенциальный барьер и Ψ' -эффектом можно пренебречь. Для фототока эмиссии, когда неравенство (1) имеет место, справедлива следующая зависимость от потенциала φ /2/

$$j = A [\varphi_0 - (\varphi - \Psi')]^{5/2} \quad (2)$$

(так называемый "модифицированный закон пяти вторых").

Здесь через φ_0 обозначен пороговый потенциал фотоэффекта, A — постоянная, в первом приближении не зависящая от φ . Если не все эмиттированные электроны захватываются акцепторами, а значительная часть их возвращается на электрод, строение двойного электрического слоя может оказывать влияние на дрейф электрона в поле диффузного двойного слоя, что при отрицательных Ψ' -потенциалах должно приводить к увеличению фототока.

Обычно структуру двойного слоя меняют путем разбавления раствора или адсорбцией поверхностно-активных веществ. При этом изменяются как величина Ψ' -потенциала, так и пространственное распределение скачка потенциала в растворе. Но по мере разбавления раствора, наряду с Ψ' -эффектом, меняется также характер торможения электрона в растворе за счет рассеяния электронных волн на ионах /2/. Четкого разделения этих двух эффектов до сих пор получить не удалось.

В настоящей статье вопрос о роли двойного электрического слоя в фотоэмиссионных процессах рассмотрен более подробно. Опыты проводились на ртутном электроде в виде висячей капли /5/, размеры которого хорошо ($\pm 3\%$) воспроизводились. Электрод освещался светом с длиной волны 365 и 299 нм. Использование коротковолнового (299 нм) излучения позволило провести измерения при потенциалах, положительнее точки нулевого заряда.

На рис. 1 приведены вольт-амперные кривые фототока в координатах $j^{0,4} - \varphi$, для растворов KF разной концентрации (0,001–0,5 М), насыщенных N_2O . С увеличением концентрации раствора фототок снижается при отрицательных зарядах поверхности в последовательности 0,01 > 0,001 > 0,1 > 0,5 М. Пересечение первых двух кривых (0,01 и 0,001 М) вблизи точки ну-

левого заряда (тнз) указывает на то, что разбавление раствора в этом интервале концентраций оказывает влияние лишь на строение двойного слоя. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к дополнительному снижению j , которое лишь частично связано с изменением структуры двойного слоя, и, вероятно, обусловлено уменьшением среднего расстояния, на котором сольватируются электроны.

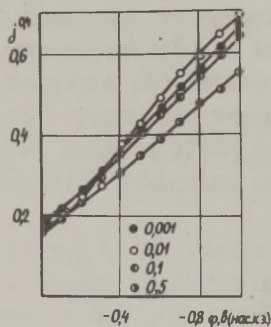


Рис. 1.

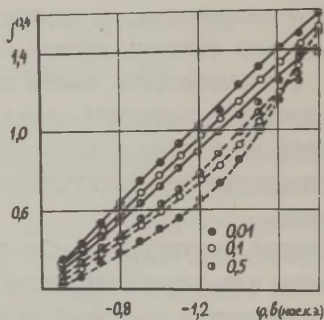


Рис. 2.

Рис. 1. $j^{0,4}, \varphi$ -кривые для растворов КГ с разной концентрацией электролита, насыщенных N_2O . Длина волны света 299 нм.

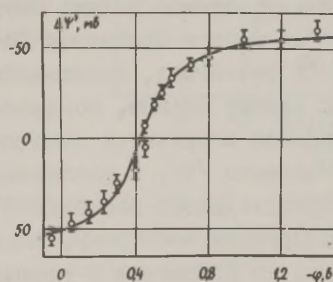
Рис. 2. $j^{0,4}, \varphi$ -кривые для растворов КГ с разной концентрацией электролита (сплошные кривые) и содержащих $2 \cdot 10^{-4}$ М ТБА (пунктирные). Длина волны света 365 нм.

Чтобы качественно оценить роль двух механизмов снижения фототока при увеличении концентрации раствора — изменение строения двойного слоя и рассеяние электронов на ионах — были выполнены специальные опыты по влиянию концентрации электролита в присутствии катиона тетрабутиламмония (ТБА). Специфическая адсорбция ТБА на отрицательно заряженной поверхности ртути изменяет знак ψ' -потенциала [6]. Поэтому влияние строения двойного слоя через ψ' -потенциал на фототок в присутствии ТБА должно быть противоположно тому, что мы имеем на чистой поверхности ртути. Действительно, как видно из рис. 2, при адсорбции ТБА характер зависимости фототока

от $c_{эл}$ становится противоположным тому, что мы имеем в растворах, не содержащих ТБА. Отсюда можно заключить, что снижение фототока с ростом $c_{эл}$ в интервале 0,01–0,5 М обусловлено главным образом изменением Ψ' -потенциала^{*}.

Экспериментальные данные для разбавленных ($c_{эл} < 0,01$ М) растворов электролитов позволяют непосредственно определить абсолютное изменение Ψ' -потенциала для двух растворов. В разбавленных электролитах, как отмечалось выше, фототок подчиняется уравнению (2). Зная пороговый потенциал φ_0 , который находится экстраполяцией $j^{0,4}$, φ -кривых для концентрированных электролитов к $j = 0$, а также константу А, можно определить, например, разность $\Delta\Psi' = \Psi'_{10^{-3}М} - \Psi'_{10^{-2}М}$. Действительно, для любого φ $\Delta\Psi' = (j_{10^{-3}М}^{0,4} - j_{10^{-2}М}^{0,4})/A$. Константа А определяется из условия, что токи в тнз ($\varphi_{\varepsilon=0}$) совпадают, то есть $A = j_{\varepsilon=0}^{0,4} / (\varphi_0 - \varphi_{\varepsilon=0})$. Основная ошибка в определении $\Delta\Psi'$ зависит, с одной стороны, от точности измерения фототока, а с другой – от точности определения φ_0 . Однако чем больше разность $\varphi_0 - \varphi_{\varepsilon=0}$, тем последняя ошибка меньше. Для определения $\Delta\Psi'$ при отрицательных ε измерения проводились на длине волны 365 нм, поскольку интенсивность света здесь наиболее высокая. Положительнее тнз использовалась длина волны 299 нм. На рис.3 показаны рассчитанные описанным выше методом значения $\Delta\Psi'$ для 0,01 и 0,001 М раство-

Рис.3. Зависимость разности $\Delta\Psi'$ для 0,001 и 0,01 М КФ от потенциала. Сплошная кривая рассчитана по Гуи-Чапману, точки – экспериментальные значения.



^{*} В более концентрированных растворах ($\geq 0,5$ М), когда Ψ' -потенциалом можно пренебречь, снижение фототока с увеличением $c_{эл}$, вероятно, целиком обусловлено рассеянием электронов в растворе.

ров КФ в широком интервале φ . Здесь же приведена теоретическая зависимость, рассчитанная по Гуи-Чапману /7/.

Хорошее согласие опытных данных с теоретической кривой подтверждает наше предположение, что в этих системах изменение фототока при разбавлении раствора обусловлено главным образом влиянием ψ' - потенциала на сам акт фотоэмиссии.

2. Оценка толщины плотной части двойного слоя

Учет конечных размеров плотной части двойного слоя приводит к дополнительной функциональной зависимости от потенциала множителя A' в формуле "закона пяти вторых" /3/

$$j = A' (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi)^{5/2}. \quad (3)$$

Здесь $\hbar\omega$ - энергия кванта, $\hbar\omega_0$ - работа выхода электрона в раствор при $\varphi = 0$. С ростом отрицательных значений φ должно наблюдаться отклонение опытных данных от "закона пяти вторых", которое тем заметнее, чем больше толщина двойного слоя и выше заряд поверхности электрода. Оба эффекта в сравнительно разбавленных растворах акцепторов взаимно компенсируют друг друга, чем, вероятно, можно объяснить подчинение опытных данных "закону пяти вторых".

Пороговый потенциал φ_0 фотоэмиссии, который обычно находится экстраполяцией зависимости $j^{0.4}$ от φ к $j = 0$, согласно уравнению (3), линейно зависит от энергии кванта $\hbar\omega$. При этом $\hbar\omega, e\varphi_0$ -прямая должна иметь наклон α , равный единице. Однако де-Леви и Кройзером /8/ для α найдено завышенное значение (в растворах, насыщенных N_2O , $\alpha = 1,26 \pm 0,1$).

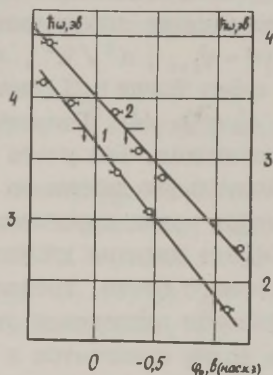
По нашему мнению, повышенные наклоны α обусловлены главным образом вторичными явлениями, сопровождающими фотоэмиссию. Согласно /9/, в разбавленных растворах акцепторов с ростом отрицательного значения φ среднее расстояние, на котором сольватируются электроны, увеличивается и возникает дополнительная, по сравнению с уравнением (3), зависимость фототока от потенциала. Если теперь построить экспериментальные данные в координатах $j^{0.4} - \varphi$, то они уже будут описываться кривой с монотонно возрастающим наклоном (см., например, рис.8 работы /8/). Хотя разброс экспериментальных данных и не всег-

да позволяет надежно отличить на практике эту кривую от прямой, экстраполяция не одинаково удаленных от порога участков приводит к различающимся значениям φ_0 . Чем дальше расположен участок кривой от порога, тем более отрицательным оказывается экстраполяционное значение φ_0 . Иными словами, если проводить измерения фототока для разных длин волн в одном и том же интервале потенциалов, то с увеличением энергии кванта рабочая область потенциалов удаляется от "истинного" порога и определяемый экстраполяцией пороговый потенциал по отношению к "истинному" будет смещаться в отрицательную сторону. Измерения в таких условиях должны давать завышенное значение α .

На рис.4 приведена такая зависимость (кривая 1), полученная для всех длин волн примерно в одном и том же интервале потенциалов (-0,7 - -1,5 в). Наклон этой прямой равен $1,3 \pm 0,1$, то есть близко совпадает с данными работы /8/.

Рис.4.

Зависимость порогового потенциала от энергии кванта света. 0,5 М раствор KF, насыщенный N_2O . Прямая 1 получена из $j^{0,4}, \varphi$ -кривых, снятых в одной и той же области потенциалов, прямая 2 - из $j^{0,4}, \varphi$ -кривых, снятых для всех длин волн при одинаковом удалении от порогового потенциала.



Для снижения влияния вторичных процессов на пороговый потенциал, α , следовательно, и на характер зависимости φ_0 от $h\omega$ возможны два подхода. В первом случае стараются приблизиться к току насыщения, повышая концентрацию акцепторов. Тогда ток практически не зависит от "длины сольватации" и описывается "законом пяти вторых", а экстраполяция любого участка к $j = 0$ будет давать одно и то же значение φ_0 . Дру-

гой подход основан на том, что измерения на всех длинах волн проводятся при одинаковом расстоянии от порога. В таком случае эффективный сдвиг порога за счет нелинейности зависимости $j^{0,4}$ от φ для всех длин волн будет один и тот же, а наклон $\hbar\omega, e\varphi_0$ -прямой должен стремиться к 1.

На опыте оба этих пути дают близкий результат. Например, прямая 2 на рис. 4 получена при измерениях в интервалах потенциалов, одинаково отстоящих от порога. Здесь наклон прямой еще меньше и равен 1, $1 \pm 0,1$. Из рис. 4 следует, что фотодиффузионные процессы действительно искажают характер зависимости порогового потенциала от энергии кванта. Однако если влияние вторичных явлений свести к нулю, наклон прямой все еще остается несколько завышенным.

Причиной этого может быть влияние строения двойного электрического слоя на характер зависимости фототока от потенциала. Выше отмечалось, что по мере удаления потенциала от $\varphi_{\epsilon=0}$ в отрицательную сторону на кривой фототок-потенциал должно наблюдаться отклонение от "закона пяти вторых". Количественно это влияние определяется безразмерным параметром $\eta = e m |\varphi - \varphi_{\epsilon=0}| d^2 / \hbar^2$, где d - толщина плотной части двойного слоя. Когда $\eta < 1$, поправочный множитель для j имеет вид $(1 - \frac{1}{3} \eta) / 4$. Поправка к току тем больше, чем отрицательнее потенциал. Без учета этого обстоятельства обработка экспериментальных данных по "закону пяти вторых" должна давать кажущийся сдвиг порогового потенциала в положительную сторону. Эффект влияния двойного слоя будет больше в случае длинноволнового света, поскольку рабочий интервал потенциалов при условии одинаковой отдаленности от порога по мере роста длины волны сдвигается в отрицательную сторону. Поэтому следует ожидать завышенный наклон $\hbar\omega, e\varphi_0$ -прямой, что и наблюдается на опыте.

Из полученных опытных данных нам удалось оценить среднюю толщину слоя Гельмгольца $d \approx 2 \text{ \AA}$. Полученное значение существенно меньше, чем сумма радиуса иона и диаметра молекулы воды, то есть полной толщины слоя Гельмгольца в представлении о существовании "водяной плеслойки" у поверхности металла. Но по смыслу расчетов /4/, положенных в основу проведенной оцен-

ки, толщина d не есть расстояние между поверхностью металла и внешней плоскостью Гельмгольца, а характеризует область быстрого спадения потенциала (в /4/ использована модель барьера треугольной формы). Согласно модельному расчету, выполненному для структуры металл-водная прослойка-ионный слой Кристалликом /10/ с целью объяснения данных по влиянию специфической адсорбции на электродные процессы, в этой системе основное изменение потенциала ($\sim 90\%$) происходит в слое молекул воды, далее до внешней плоскости Гельмгольца потенциал меняется гораздо медленнее. Наши данные качественно согласуются с этими представлениями.

Нужно иметь в виду, что проведенная оценка является грубой, она связана как с приближенным характером расчета /4/, так и с не очень высокой точностью эксперимента.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Бродский, Ю.Я.Гуревич, ЖЭТФ, 54, 213 (1968).
2. Ю.В.Плесков, З.А.Ротенберг, В.И.Лакомов, Электрохимия, 6, 1787 (1970).
3. З.А.Ротенберг, Ю.В.Плесков, Электрохимия, 6, 418 (1970).
4. С.В.Шеберстов, А.М.Бродский, Ю.Я.Гуревич, Электрохимия, 6, 1182 (1970).
5. А.Я.Гохштейн, Я.П.Гохштейн, Ж.физ.химии, 36, 651 (1962).
6. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
7. C.D.Russel, J.Electroanalyt.Chem., 6, 486 (1963).
8. R.de Levie, J.C.Kreuser, J.Electroanalyt.Chem., 21, 221 (1969).
9. З.А.Ротенберг, В.И.Лакомов, А.М.Бродский, Ю.В.Плесков, Электрохимия, 6, 1387 (1970).
10. Л.И.Кристаллик, Электрохимия, 6, 1165 (1970).

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МИНЕРАЛ- ЭЛЕКТРОЛИТ И АДсорбция флотореагентов на этой границе

А.И.Левин, Ю.И.Мамонтов

Уральский политехнический институт

Исследования структуры межфазной границы минерал-электродит и адсорбции флотореагентов на этой границе осуществлялись методом измерения дифференциальной емкости. Совместными поляризационными и емкостными измерениями было установлено, что в интервале потенциалов $\varphi +120 - 400$ мВ пирит и $-200 - +350$ мВ галенит близки по своим свойствам к идеально поляризуемому электроду.

Сдвиг потенциала галенита в анодную сторону до $+550$ мВ вызывал появление пиков на C, φ - и i, φ -кривых, что связано с окислением галенита и образованием на его поверхности малорастворимых соединений свинца (C - емкость, i - плотность тока). При анодной поляризации пирита пики отсутствовали, так как в данном случае при окислении получались достаточно хорошо растворимые соединения железа, а элементарная сера давала при этом на поверхности электрода рыхлые, хорошо проницаемые для электролита осадки.

После отключения поляризующей цепи потенциалы минералов медленно возвращались к своим стационарным значениям. Длительное установление потенциала было объяснено полупроводниковым характером электродов (минералов), а также диффузионными ограничениями в приэлектродных слоях. В связи с последним обстоятельством в работе была принята эквивалентная схема (рис. I), достаточно хорошо описывающая поведение полупроводниковых электродов в растворе, не содержащем поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Были получены следующие значения элементов эквивалентной схемы в 0,5 н растворе Na_2SO_4 при $t = 25^\circ C$:

Для пирита $C_1 = 20,7$ мкф/см²; $C_2 = 7,8$ мкф/см²; $C_3 = 23,8$ мкф/см²; $R_1 = 6,0$ ом; $R_2 = 213$ ом; $R_3 = 1,1$ ом;

Для галенита $C_1 = 19,0$ мкф/см²; $C_2 = 4,7$ мкф/см²; $C_3 =$

31 мкф/см²; $R_1 = 6,5$ ом; $R_2 = 870$ ом; $R_3 = 1,6$ ом.

Поляризация полупроводникового электрода (пирита) приводила к заметному изменению значений элементов схемы C_2 , C_3 , R_2 , R_3 , при этом в интервале потенциалов +50 - +150 мв наблюдалась линейная зависимость квадрата обратной величины C_2 от потенциала.

С понижением температуры до 20°C величина емкости области объемного заряда уменьшилась до 6,85 мкф/см², а активное сопротивление увеличилось до 242 ом. Повышение температуры до 30°C приводило к значительному понижению активной и реактивной составляющих импеданса электрода.

При наличии в растворе ПАВ характер частотной зависимости составляющих импеданса менялся, что обусловлено, очевидно, уменьшением двойнослойной емкости за счет адсорбирующегося органического вещества и появления емкости C_4 и сопротивления R_4 (см. рис.2), связанных с явлением адсорбции ПАВ.

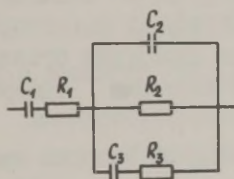


Рис. 1.

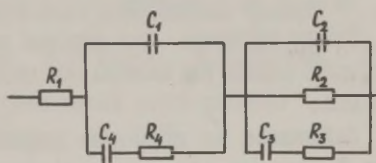


Рис. 2.

Рис.1. Эквивалентная схема, принятая для исследования полупроводниковых электродов: R_1 - сопротивление электролита и электрода; C_1 - емкость плотной части двойного электрического слоя; C_2 и R_2 - емкость и сопротивление области объемного заряда; C_3 и R_3 - емкость и сопротивление поверхностных состояний.

Рис.2. Эквивалентная схема, принятая для изучения адсорбционных явлений на полупроводниковых электродах: C_4 и R_4 - емкость и сопротивление при наличии адсорбционных слоев ПАВ.

Из выражения, описывающего реактивное сопротивление сис-

темы электрод-электролит в фоновом растворе был сделан вывод, что при низких частотах оно определяется емкостью плотной части двойного электрического слоя. В связи с этим, определение потенциала нулевого заряда минералов производилось при частоте 80 гц по минимуму емкости плотной части двойного электрического слоя, а также по изменению краевого угла смачивания; его значения оказались равными: для пирита +250 мв и для галенита +170 - +180 мв (н.в.э.).

Определение степени заполнения поверхности минералов бутилксантогенатом производилось по уравнению А.Н.Фрумкина

$$\theta = \frac{C_0 - C_I}{C_0 - C'}$$

где C_0 - емкость слоя Гельмгольца в растворе фона; C' - емкость двойного слоя при заполнении поверхности минерала бутилксантогенатом; C_I - емкость двойного слоя в растворе с произвольной концентрацией бутилксантогената калия.

В конечном итоге были получены уравнения

- а) $\theta = 4,67 + 0,295C$ (для пирита)
 б) $\theta = 4,86 + 0,322C$ (для галенита).

Таким образом, был сделан вывод, что адсорбция бутилксантогената калия на минералах подчиняется изотерме адсорбции Темкина.

Найденное из изотермы изменение свободной энергии адсорбции флотореагента на минералах оказалось равным ~ 50 кдж/моль, что характерно для хемосорбционных процессов.

В области средних заполнений поверхности минералов бутилксантогенатом были получены кинетические изотермы адсорбции, хорошо совпадающие с уравнением Рогинского-Зельдовича для кинетики медленной химической адсорбции на неоднородной поверхности, т.е.

$$v_{\text{адс}} = d\theta/dt = kc \exp(-\theta/0,106) \text{ (для пирита),}$$

$$v_{\text{адс}} = d\theta/dt = kc \exp(-\theta/130) \text{ (для галенита).}$$

При малом заполнении поверхности минералов бутилксантогенатом (до $\theta = 0,35$) зависимость степени заполнения поверхности от логарифма времени адсорбции заметно отклонялась

от линейной, так как в этом случае процесс адсорбции протекал одновременно с диффузионным контролем. В связи с последним обстоятельством анодная поляризация исследованных минералов сопровождалась уменьшением энергии активации и увеличением количества закрепившегося на поверхности минералов анионоактивного собирателя. Так, оказалось, что при концентрации бутилксантогената калия в пульпе, равной $2,55 \cdot 10^{-6}$ М/л, сдвиг потенциала на 200 мв вызывал увеличение выхода минерала на 7 % по сравнению с флотацией без поляризации, при поляризации до 400 мв это повышение составляло уже 10 %. При значительной поляризации минерала процесс адсорбции уже не зависел от скорости поверхностной реакции адсорбции, а определялся только диффузией частиц флотореагента к поверхности минерала.

О ВЛИЯНИИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ АМИНОВ С ФЕНОЛАМИ ИЛИ НАФТОЛАМИ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАДМИЯ

Ю.М.Ложкарев, Н.Б.Григорьев, Р.В.Малая, В.П.Куприн

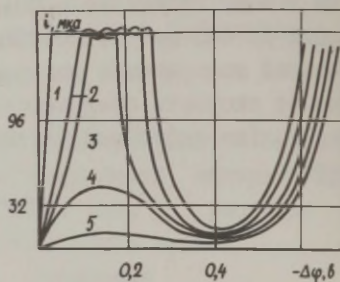
Днепропетровский государственный университет
Институт электрохимии АН СССР

Установлено, что при совместном введении аминов с фенолами или нафтолами резко возрастает степень необратимости электровосстановления кадмия, олова и других металлов как на ртутном электроде, так и на одноименных твердых металлах. Этот эффект объяснялся усилением аттракционного взаимодействия между адсорбированными частицами /1/. По нашему мнению необходимо учитывать и более глубокое взаимодействие между молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ), приводящее к образованию ассоциатов в адсорбционном слое. Такая возможность обсуждается в работе /2/ и в рассматриваемом случае представляется вполне вероятной, так как между аминами и фенолами или нафтолами как в водных, так и в неводных средах при достаточно высоких концентрациях образуется водородная связь, приводящая к образованию молекулярных комплексов (ассоциатов) /3/.

На рис. I представлены $i, \Delta\varphi$ -кривые, иллюстрирующие влияние совместной адсорбции катионов тетрабутиламмония (ТБА) и α -нафтола на кинетику электроосаждения кадмия из сульфатных растворов. α -нафтол даже при концентрациях, близких к насыщению, не вызывает сколько-нибудь значительного увеличения поляризации. В присутствии ТБА поляризационные кривые приобретают N-образную форму, возникновение максимумов в облас-

Рис. I.

Поляризационные кривые электроосаждения кадмия. Электролит $0,5 \text{ н CaSO}_4$, $1,0 \text{ н H}_2\text{SO}_4$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ н ТБАОН с различным содержанием α -нафтола: 1 - 0 , 2 - $7 \cdot 10^{-4}$, 3 - 10^{-3} , 4 - $1,4 \cdot 10^{-3}$, 5 - $1,7 \cdot 10^{-3}$ н.



ти положительных зарядов поверхности обусловлено частичной десорбцией катионов ТБА /4/. С увеличением содержания α -нафтола в электролите с добавкой ТБА скорость разряда ионов кадмия при положительных φ -потенциалах и вблизи нулевой точки резко уменьшается, максимумы на $i, \Delta\varphi$ -кривых подавляются и ток монотонно возрастает при увеличении поляризации. Характерно, что этот эффект проявляется лишь при достаточно высоких концентрациях α -нафтола. Аналогичным образом влияют на ход $i, \Delta\varphi$ -кривых и другие сочетания ПАВ, каждое из которых в отдельности оказывается малоэффективным или совершенно недейственным при разряде ионов кадмия на положительно заряженной поверхности (ТБА-фенол, триэтиламин-фенол, трибензиламин-фенол и др.), причем во всех случаях резкое торможение разряда наблюдалось лишь при достаточно высоких концентрациях компонентов смеси. По-видимому, увеличение тормозящего действия ПАВ при переходе от индивидуальных добавок к их смесям обусловлено расширением области существования адсорбционного слоя в сторону положительных потенциалов.

Для проверки этого предположения методом дифференциаль-

ной емкости была изучена совместная адсорбция ТБА и α -нафта на электрополированном кадмиевом электроде (са-000) из раствора Na_2SO_4 (рис. 2, 3). Измерения проводились на мосте переменного тока Р-568 при частоте 210 гц. Значения дифференциальной емкости C пересчитывались на истинную поверхность с учетом фактора шероховатости, который в условиях эксперимента не превышал 1,3. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

На рис. 2 и 3 приведены C, φ -кривые в 0,01 н Na_2SO_4 с добавками α -нафта (рис. 2) и при совместном введении α -нафта и ТБА (рис. 3). Обращают на себя внимание следующие особенности C, φ -кривых.

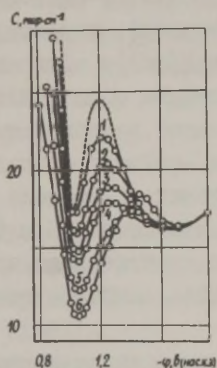


Рис. 2.

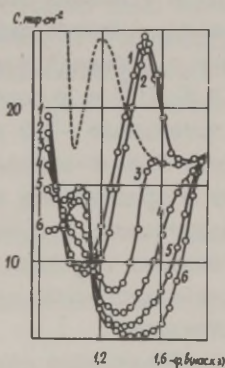


Рис. 3.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в 0,01 н Na_2SO_4 с добавками α -нафта в концентрациях: 1 - $3 \cdot 10^{-6}$, 2 - $9 \cdot 10^{-6}$, 3 - $1,5 \cdot 10^{-5}$, 4 - $2,5 \cdot 10^{-5}$, 5 - $8 \cdot 10^{-5}$, 6 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ н.

Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в 0,01 н Na_2SO_4 с добавкой α -нафта в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ (1), а также с добавками ТБАОН в концентрациях: 2 - 10^{-6} , 3 - $2,5 \cdot 10^{-6}$, 4 - $5 \cdot 10^{-6}$, 5 - $2,5 \cdot 10^{-5}$, 6 - $1,25 \cdot 10^{-4}$ н.

1. Минимальная емкость в насыщенном растворе α -нафта составляет 9 мкф/см^2 , что характерно для π -электронных систем, в отличие от алифатических соединений, при адсорбции которых имеется понижение емкости до $4-5 \text{ мкф/см}^2$.

2. Область адсорбции α -нафта на кадмии очень сужена, а его десорбция с отрицательно заряженной поверхности при малых концентрациях α -нафта не сопровождается пиком. Вычисленное значение аттракционной постоянной при потенциале максимальной адсорбции близко к нулю. Можно предположить, что в отличие от одноциклических π -систем α -нафтол при адсорбции плоско ориентирован на поверхности кадмия в широкой области зарядов. Переход к наклонной или вертикальной ориентации наблюдается лишь при концентрациях α -нафта, близким к насыщенным, о чем свидетельствует появление характерного пика, связанного с увеличением аттракционного взаимодействия в адсорбционном слое.

3. В условиях совместной адсорбции α -нафта и ТБА минимальная емкость снижается до значений, характерных для растворов с добавкой только ТБА (5 мкф/см^2). При концентрации ТБА $2,5 \cdot 10^{-6}$ н десорбционные максимумы α -нафта исчезают, а при потенциале $-1,3$ в и отрицательнее величины емкости для системы ТБА- α -нафтол и ТБА без α -нафта совпадают, что говорит о практически полном вытеснении α -нафта из адсорбционного слоя. Это согласуется с характером $i, \Delta\varphi$ -кривых - при высоких катодных поляризациях кинетические кривые в растворах с добавками только ТБА и ТБА- α -нафта отличаются незначительно.

4. Увеличение содержания ТБА в растворе приводит к появлению на C, φ -кривых при потенциале $-1,0$ - $-1,1$ в небольшого максимума, природа которого, вероятно связана с заменой адсорбированного ТБА α -нафтолом. Однако при сопоставлении C, φ -кривых рис. 2 и 3 для $\varphi \sim -0,95$ в и положительнее можно заключить, что даже в этой области потенциалов имеет место адсорбция ТБА. Весьма вероятно, что катион ТБА удерживается на плоско ориентированных молекулах α -нафта, как за счет π -электронов ядра, так и ассоциативного взаимодействия ОН-группы нафта с азотом ТБА. Это приводит к расширению области адсорбции в положительную сторону, что согласуется с результатами кинетических исследований (рис. 1).

Анализ приведенных, а также других экспериментальных данных показывает, что имеет место корреляция между влиянием

различных факторов на кинетику электровосстановления ионов кадмия и адсорбцию ПАВ, с одной стороны, и условиями получения молекулярных комплексов, с другой. В этой связи становится понятным и обнаруженное нами влияние концентрации ТБА и α -нафтола, а также действие температуры на ход кинетических кривых (рис. I) и величину емкости на положительно заряженной поверхности кадмия. Так как образующиеся молекулярные комплексы являются термически нестойкими, при повышении температуры уже до 35–40° тормозящее действие смеси ТБА и α -нафтола на разряд ионов Cd^{2+} резко уменьшается.

Изложенные соображения о связи между процессами ассоциации, адсорбции и тормозящим действием смесей ПАВ можно распространить и на другие электродные процессы. Было обнаружено, что аналогичное увеличение эффективности ингибирующего действия добавок при переходе от индивидуальных аминов и фенолов, или нафтолов к их смесям наблюдается при электроосаждении висмута и меди.

Л и т е р а т у р а

1. М.А. Лошкарёв, М.М. Бойченко, А.Ф. Нестеренко, Сб. "Химическая технология", Изд-во ХГУ, вып. 18, 1971.
2. Г.А. Тедорадзе, Р.А. Аракелян, Е.Д. Белоколов, Электрохимия, 2, 563 (1966).
3. Дж. Пиментелл, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, Изд-во "Мир", М., 1964.
4. Ю.М. Лошкарёв, Л.П. Снеткова, В.Н. Ковтун, Н.П. Ткалик, Электрохимия, 4, 228 (1968).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ИОНИЗАЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

Ю.М. Максимов, О.А. Петрий

Московский государственный университет

Электрохимическое окисление водорода на платиновом электроде исследуется уже в течение длительного времени /1/. Пер-

Вое детальное изучение кинетики этой реакции и влияния на нее состава раствора было проведено в работах /2,3/. В последнее время предприняты измерения на микроэлектродах, работающих в тонких пленках электролитов /4/, и на платинированных платиновых электродах /5/. В литературе, однако, практически нет данных по влиянию катионов на реакцию ионизации молекулярного водорода на платине. Кроме того, представляло интерес количественно изучить влияние прочно адсорбирующихся ионов на этот процесс.

Для исследования кинетики ионизации молекулярного водорода на гладкой платине нами применен метод вращающегося дискового электрода. Очистка растворов осуществлялась на больших Pt/Pt-сетках в течение нескольких суток при катодной поляризации. В контрольных опытах в целях выяснения влияния степени очистки водорода на реакцию ионизации применялся водород, очищенный диффузией через палладиевую мембрану. Предварительная подготовка электрода заключалась в многократной циклической поляризации со скоростью 0,5 в/сек в пределах потенциалов φ_n (по обратимому водородному электроду в том же растворе) от 0 до 1,45 в в I н H_2SO_4 , до 1,2 в в I н HCl и до 0,8 в в I н HBr. Контроль за состоянием поверхности осуществлялся по потенциодинамическим кривым, снимаемым в ходе предварительной подготовки электрода. Истинная поверхность электрода рассчитывалась обычным способом /1/ из водородного участка потенциодинамической кривой в I н H_2SO_4 .

На рис. 1а изображены поляризационные кривые в I н H_2SO_4 , HCl, HBr и I н $H_2SO_4 + 10^{-3}$ н KI. Предельный диффузионный ток достигается при $\varphi_n \sim 0,05$ в в I н H_2SO_4 ; $\sim 0,1$ в в I н HCl и $\sim 0,12$ в в I н HBr. Пассивация процесса в результате адсорбции кислорода в сернокислом растворе и в результате специфической адсорбции ионов хлора и брома наступает при $\varphi_n > 0,6$ в в I н H_2SO_4 ; $\varphi_n > 0,35$ в в I н HCl и при $\varphi_n > 0,2$ в в I н HBr. В растворах I н H_2SO_4 , HCl и HBr не удалось преодолеть диффузионных ограничений, хотя достигнутые предельные диффузионные токи превышают кинетические токи, полученные в /2,3/. Сильная специфическая адсорбция иодид-ионов приводит, в согласии с литературными данными /1,2,6/, к резкому паде-

нию активности электрода и дает возможность выйти в область смешанной кинетики. Из начального линейного участка поляризационных кривых, снятых при скорости развертки потенциала 2 мВ/мин, были рассчитаны сопротивления реакции R_{η} . Отнесенные к единице истинной поверхности электрода величины R_{η} равны 8,2–8,9 ом·см² в I н H₂SO₄; 10,8 ом·см² в I н HCl; 15,2 ом·см² в I н HBr и 47 ом·см² в 10⁻³ н KI + I н H₂SO₄. Полученное нами R_{η} в I н H₂SO₄ близко к найденному в /4/ (6–8 ом·см²).

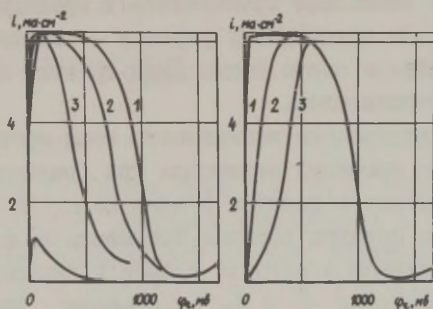


Рис. I. Поляризационные кривые ионизации молекулярного водорода на гладком платиновом электроде при скорости вращения 12 000 об/мин и скорости наложения потенциала 200 мВ/мин в растворах: а) 1 – I н H₂SO₄; 2 – I н HCl; 3 – I н HBr; 4 – I н H₂SO₄ + 10⁻³ н KI. б) 1 – I н H₂SO₄; 2 – 0,1 н ZnSO₄ + I н H₂SO₄; 3 – 0,1 н CdSO₄ + I н H₂SO₄.

На рис. Iб представлены поляризационные кривые в растворах I н H₂SO₄ и в присутствии 0,1 н ZnSO₄ и CdSO₄. Подавление тока ионизации водорода возрастает при переходе от Zn²⁺ к Cd²⁺ в соответствии с ростом специфической адсорбции при переходе от Zn²⁺ к Cd²⁺ /7,8/. Действие катионов прекращается при потенциалах, при которых, в согласии с адсорбционными измерениями /7,8/, происходит практически полная десорбция Zn²⁺ и Cd²⁺ с поверхности платины. Величины R_{η} составляют 315 ом·см² в 0,1 н ZnSO₄ + I н H₂SO₄ и 3,7·10³ ом·см² в 0,1 н CdSO₄ + I н H₂SO₄. В присутствии катионов цинка и кадмия

сильно затрудняется выделение молекулярного водорода на платине.

Как указано выше, в растворе I в H_2SO_4 не удается выйти в область смешанной кинетики при скоростях вращения до 12000 об/мин. Поэтому для оценки величины кинетического тока ионизации молекулярного водорода в I в H_2SO_4 нами был применен метод отравления платины прочно адсорбирующимися ионами иода, таллия и ртути, в присутствии которых можно выйти в область смешанной кинетики. Электрод выдерживался в растворе I в H_2SO_4 с добавками KI, Tl_2SO_4 или $HgCl_2$ определенное время, затем система тщательно промывалась и проводились измерения в I в H_2SO_4 . По водородному участку потенциодинамической кривой в атмосфере азота можно было оценить степень покрытия поверхности отравителем.

На рис. 2 изображена зависимость тока от корня квадратного из скорости вращения электрода при различных степенях отравления поверхности платины ионами иода. Из полученных данных видно, что порядок реакции ионизации молекулярного водорода на отравленном электроде близок к первому. Откладывая данные в координатах $\frac{1}{j} - \frac{1}{\sqrt{m}}$ и проводя экстраполяцию до $\frac{1}{\sqrt{m}} = 0$, можно найти значение кинетического тока при данном заполнении поверхности иодид-ионами. Величины плотности кинетического тока в расчете на истинную поверхность платины показаны на рис. 3. Экстраполируя эту зависимость на нулевое заполнение, можно оценить плотность кинетического тока на чистом платиновом электроде. Последняя составляет ~ 30 ма/см². В работах /4/ приводятся величины 50-100 ма/см² видимой поверхности при факторе шероховатости электрода, равном 6-8. Аналогичным методом изучалось влияние отравления электрода ионами ртути и таллия. Как и в случае иодид-ионов, был обнаружен первый порядок реакции ионизации водорода на отравленных электродах. Оценка скорости ионизации молекулярного водорода в этих случаях приводит к близким результатам.

Следует подчеркнуть, что выход в область смешанной кинетики происходит лишь при существенных отравлениях поверхности платины. Это, естественно, снижает точность проведенных оценок токов ионизации молекулярного водорода путем экстра-

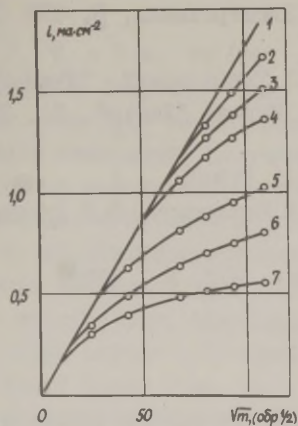


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость плотности тока при $\varphi_{\kappa} = 100$ мв от корня квадратного из скорости вращения электрода в 1 н H_2SO_4 при различных покрытиях поверхности платины иодид-ионами: 1 - 0; 2 - 0,55; 3 - 0,73; 4 - 0,76; 5 - 0,78; 6 - 0,83; 7 - 0,85.

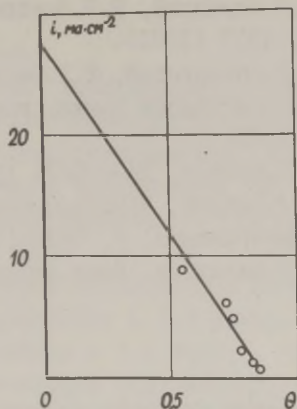


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость скорости ионизации водорода от степени заполнения поверхности электрода ионами иода.

поляпии. Ясно, однако, что плотности тока превышают значения 10–15 ma/cm^2 истинной поверхности.

Выражаем признательность академику А.Н.Фрумкину за участие в обсуждении результатов.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, v. 3, ed. P. Delahay, Interscience Publ., N.Y. 1963, p. 287.
2. Э.А. Айказян, А.Н. Фрумкин, *ДАН СССР*, 100, 315 (1955);
А.Н. Фрумкин, Э.А. Айказян, *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1959, стр. 202.
3. Э.А. Айказян, *Ж. физ. химии*, 33, 1016 (1959).

4. В.С.Багоцкий, Н.В.Осетрова, Электрохимия, 6, 695 (1970); 7, 1837 (1971).
5. Б.Л.Мордовский, Ж.Л.Верт, И.П.Твердовский, Труды Гос. ин-та прикладной химии, вып.66, Изд-во "Химия", Л., 1970, стр.41.
6. Л.С.Шанина, ДАН СССР, 134, 141 (1960).
7. О.А.Петрий, Ж.Н.Малышева, В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, Электрохимия, 7, 1689 (1971).
8. Ж.Н.Малышева, Канд.диссертация, МГУ, М., 1972.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ НА АНОДНО ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин

Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

Государственный исследовательский и проектный институт
лакокрасочной промышленности

Обнаруженное ранее явление адсорбции нейтральных органических веществ на платине вплоть до $\varphi > \varphi_0$ (φ_0 - потенциал о.к.э.), которое наблюдалось, в частности, на примере 1,3-бутадиена /1/, а также других соединений /2/, не вытекало из теоретических представлений /3/, подкрепленных для области $\varphi < \varphi_0$ большим экспериментальным материалом /4/. Общий характер этого явления, подтвержденный в работах /5/, стимулировал поиск новых подходов к его истолкованию /6/.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты применения техники быстрых катодных импульсов для измерения адсорбции некоторых углеводородов. Детали методики изложены в /7/.

Рабочим электродом служил торец платиновой проволоки с диаметром $d = 0,3$ мм, впаянной в стекло. Все измерения проведены на фоне I и H_2SO_4 . После предварительной катодно-анодной активации на электрод накладывался импульс по следующей программе: $\varphi_1 = 1,2$ в (10"), $\varphi_2 = 0$ в (0,5"), $\varphi_{адс}$

($\tau_{\text{адс}}$), $\varphi_3 = 0$ в, $\partial\varphi/\partial\tau = \text{const.}$

Наиболее подробно было изучено адсорбционное поведение бензола. Для C_6H_6 установлено удовлетворительное согласие результатов измерений, полученных тремя независимыми электрохимическими методиками, в том числе и аналогичной использованной нами, и методом радиоактивных индикаторов в диапазоне $0 - \varphi_0$ на платинированной платине /8/.

Кроме бензола в качестве объектов исследования использовались циклогексан, циклогексен, нафталин и 1,3-диены.

В общем случае i, φ -кривая, снятая в I н H_2SO_4 , от $\varphi_{\text{адс}} \geq 0,9$ в имеет форму (рис. I а), аналогичную описанной и охарактеризованной в литературе (например, /5/). Пики соответствуют посадке адсорбированного водорода и восстановлению промежуточных продуктов (III) РВК. При соблюдении известных условий /8,9/ площадь под i, φ -кривой с точностью до емкостной составляющей соответствует количеству электричества Q_0 , затрачиваемого на оба процесса.

При добавлении углеводов при $s \leq 0,1$ с насыщения во всех случаях величина пиков в исследованном интервале уменьшается или происходит их перераспределение таким образом, что $Q_1 < Q_0$ (Q_1 - в присутствии добавок). Этот результат связан с адсорбцией органических молекул на центрах, занимаемых электрохимически активным III РВК и РВВ. Степень заполнения θ на этих участках определяется как

$$\theta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} \quad (I)$$

Необходимым условием пригодности рассматриваемой методики для количественной оценки адсорбции является наличие "плато" на кривой зависимости θ от $\partial\varphi/\partial\tau$ /8/. В данном случае это условие соблюдается (рис. I б) и предопределяет выбор скорости наложения импульса в интервале значений, соответствующих "плато" ($\partial\varphi/\partial\tau = 40$ в/сек).

Рассмотрим кратко некоторые общие закономерности адсорбции перечисленных соединений.

I. Зависимость θ от φ , помимо известного максимума адсорбции в двойнослойной области, характеризуется вторым экстремумом при $\varphi = 2,25$ в (рис. 2). Характерно, что область мак-

симальной адсорбции при потенциалах выделения кислорода, существование которой обнаружено в работе /10/ и недавно подтверждено в /6/, совпадает с областью достижения предельного заполнения поверхности хемисорбированным кислородом /11/.

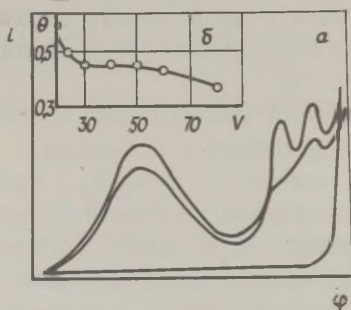


Рис. 1.

Рис. 1. а) i, φ -кривые на платиновом электроде: 1 - H_2SO_4 , 2 - в присутствии адсорбирующихся добавок.

б) Зависимость степени заполнения от скорости наложения потенциала v .

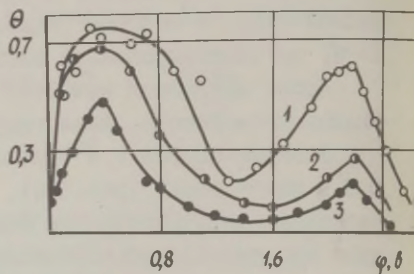


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость степени заполнения от потенциала: 1 - бутадиев-1,3 10^{-3} моль/л; 2 - нафталин 10^{-4} моль/л; 3 - бензол 10^{-3} моль/л.

В ряду углеводородов $\text{C}_6\text{H}_{12-n}$ ($n = 0, 4, 6$) в области обоих экстремумов при концентрации $c = \text{const}$ не наблюдается существенного влияния структуры адсорбата на величину θ или другие параметры.

Второй интервал потенциалов, при которых наблюдаются высокие значения заполнений, несомненно связан с изменением адсорбционных свойств платины в процессе формирования поверхностных окислов Pt. Это явление вряд ли исчерпывается представлениями лигандной теории хемосорбции /6/, на основе которой следовало бы ожидать более высокой адсорбируемости непредельных соединений, образующих π -комплексы с ионами металлов платиновой группы.

2. Зависимость стационарного заполнения от концентрации в областях обоих экстремумов хорошо согласуется с уравнением

логарифмической изотермы

$$\Theta = B + \frac{1}{f} \ln c . \quad (2)$$

Величина фактора неоднородности f отличается от наблюдавшейся ранее для ряда органических соединений в интервале $0 - \varphi_0 / 12$. Она зависит от потенциала, а также природы адсорбата. Так, для 1,3-бутадиена при $\varphi = 0,6$ в $f = 8,0$; при $\varphi = 0,9$ в $f = 11,6$; для бензола f монотонно изменяется в интервале $\varphi = 0,4 - 2,2$ в от 10,5 до 38,8.

3. Адсорбция во всех изученных вариантах носит резко необратимый характер, в связи с чем величину f в данном случае нельзя отождествлять непосредственно с изменением свободной энергии адсорбции с заполнением.

4. Кинетика адсорбции в областях потенциалов максимальной адсорбции описывается при средних заполнениях уравнением типа Зельдовича-Рогинского

$$\Theta = A + \frac{1}{\alpha f} \ln \tau . \quad (3)$$

Для бензола, например, $\alpha_{\varphi=0,4} = 0,495$, $\alpha_{\varphi=2,2} = 0,582$.

5. При одновременной адсорбции на гладкой платине двух компонентов в ряде случаев зафиксирована линейная зависимость между их парциальными заполнениями. Это относится к совместной адсорбции окисляющегося вещества и нейтрального адсорбата /10, 13/

$$\Theta_{\text{ок.}} = \Theta_{\text{ок.}}^{\circ} - \nu \Theta_{\text{н}} . \quad (4)$$

Частный случай такого соотношения ($\nu = 1$) наблюдается при адсорбции метанола и 1,3-бутадиена /7/, а также неорганических анионов и метанола /14/.

Учитывая уравнение (2) можно ожидать /13/, что ток окисления будет уменьшаться с концентрацией адсорбата по логарифмическому закону

$$\ln i = \ln i_0 - \kappa \ln c . \quad (5)$$

Такая зависимость наблюдалась при адсорбции ряда нейтральных веществ в водных растворах карбоновых кислот при $c_{\text{орг}} \geq 10^{-5}$ моль/л /2/. Она сохраняется в общем случае и в рассматриваемых системах.

Л и т е р а т у р а

- I. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, ДАН СССР, 154, 1163 (1964);
Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, В.И.Романов, Ж.физ.химии, 38,
223, 2840 (1964).
 2. А.Г.Корниенко, Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, Электрохимия, 4,
69 (1968).
 3. А.Н.Фрумкин, ДАН СССР, 154, 1432 (1964); Электрохимия, 1,
394 (1965).
 4. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968.
 5. Ю.М.Турин, Г.Ф.Володин, Электрохимия, 5, 1203 (1969); 6,
1186 (1970).
 6. В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Г.Н.Афоньшин, Ю.М.Турин, Электрохимия, 7, 1872 (1971).
 7. М.А.Хризолитова, Л.А.Миркин, Ю.Б.Васильев, М.Я.Фиошин, В.С.Багоцкий, Электрохимия 8, № 5 (1972).
 8. E.Gileadi, L.Duić, J.O'M.Bockris, Electrochim.Acta, 13,
1915 (1968).
 9. S.Gilman, M.W.Breiter, J.Electrochem.Soc., 109, 1009 (1962).
 10. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, Д.Константинеску, Электрохимия, 2,
193 (1966).
 11. T.Biegler, R.Woods, J.Electroanalyt.Chem., 20, 73 (1969).
 12. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassiljev, Electrochim.Acta, 11, 1439
(1966), 12, 1323 (1967).
 13. А.Г.Корниенко, Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, Электрохимия, 3,
1323 (1967).
 14. Дк.Н.Пирцхалава, Ю.Б.Васильев, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 6,
1144 (1970).
-

О НЕКОТОРЫХ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, А. Г. Дубинин

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Государственный исследовательский и проектный институт
лакокрасочной промышленности

Изучение закономерности адсорбции органических веществ на индифферентных анодах в области высоких положительных потенциалов $\varphi = 1,5-3,5$ в представляет значительный практический интерес в связи с тем, что при $\varphi > \varphi_0$ (о.к.э.) протекает ряд важных окислительных реакций замещения и присоединения с участием адсорбированных частиц /1,2/.

Для количественной оценки адсорбционных явлений в этих условиях пока используются только электрохимические методы. Они основаны на регистрации либо количества электричества, соответствующего вытесненным адсорбатом с поверхности электрода промежуточным продуктам (ПП) реакции выделения кислорода (емкостной и кулонометрический методы - КМ), либо уменьшения скорости электроокисления Δi (метод ингибирования - МИ).

Эти методы основаны на соблюдении ряда допущений и принципиально применимы лишь при следующих условиях: 1) $\Delta i > 0$; 2) $\Delta Q > 0$. Указанные условия в ряде случаев, как будет показано ниже, не выполняются. Это обстоятельство необходимо иметь в виду в связи с широким распространением подобного подхода для количественного исследования адсорбции на электродах (см./3/).

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению эффектов, выходящих за рамки условий 1 и 2, а также некоторых других специфических явлений адсорбции органических веществ на гладкой платине при потенциалах выше обратимого кислородного.

I. В ряде случаев происходит увеличение скорости реакции электроокисления при введении в раствор электрохимически индифферентного адсорбата. Подобный промотирующий эффект

наблюдался, например, при адсорбции на платине I,3-бутадиена в спиртовых растворах $(\text{HOOC})_2$ /4/, в водно-метанольном растворе H_2SO_4 /5/ и некоторых других системах /6/. Эффект, как правило, наблюдался при малых концентрациях добавки $c \leq 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л. Он может быть весьма значительным - $\Delta i_{\text{max}} \approx 0,3 - 0,5 i_0$ (i_0 - ток окисления в чистом растворе). При увеличении концентрации адсорбата наступает торможение скорости окисления, т.е. i, c -кривая характеризуется максимумом; исходящая ветвь в логарифмических координатах аппроксимируется прямой /5/.

По аналогии с наблюдавшимся Гилеади эффектом селективно-го ингибирования /7/, указанное явление также может носить избирательный характер. Например, в метанольном растворе щавелевой кислоты I,3-диены при $c < c_{\text{max}}$ ускоряют только окисление $(\text{HOOC})_2$; на электроокислении CH_3OH промотирующее действие добавок не сказывается.

Обнаруженное явление показывает, что необходимо с осторожностью использовать степень ингибирования в качестве критерия адсорбируемости.

2. При измерении величины Q , затрачиваемой на восстановление III РВК в потенциодинамическом режиме, обнаружен эффект возрастания Q при добавлении в раствор H_2SO_4 некоторых веществ, в частности, циклогексана, в весьма малых концентрациях ($c \approx 10^{-4}$ моль/л). Подобное "стимулирующее" действие добавки на кислородное заполнение несомненно связано с адсорбцией. Оно проявляется в области потенциалов 0,9-2,0 в.

Потенциометрические i, φ -кривые обнаруживают лишь увеличение пика (пиков) восстановления III РВК. Отсутствуют дополнительные максимумы, которые указывали на восстановление III электроокисления молекул "стимулятора".

В целом эффект в рамках интерпретации подобных измерений /8, 9/ проявляет себя как "отрицательная" адсорбция.

3. Кинетические изотермы в условиях "отрицательной" адсорбции характеризуются отрицательным наклоном. Аналогичное явление наблюдается в некоторых других системах, когда рассчитанное стационарное заполнение является величиной положительной (например, при адсорбции циклогексана в I и H_2SO_4 в

интервале 0,95–1,8 в).

Подобный эффект ($\frac{\partial Q}{\partial C} < 0$) был обнаружен также недавно при исследовании адсорбции CH_3COOH методом радиоактивных индикаторов на платинированной платине /10/.

4. Рассмотренные в пунктах 2 и 3 явления наблюдаются в диапазоне потенциалов минимальной адсорбции. Независимо от величины ψ в растворах большинства исследованных органических веществ (главным образом, углеводов) при концентрации, превышающей некоторую пороговую величину $c_{\text{мин}}$, которая в 5–12 раз меньше насыщенной, происходит резкое уменьшение значения Q ; при $c \geq c_{\text{мин}}$ логарифмическая изотерма искажается, происходит значительное увеличение величины степени заполнения во всем измеренном диапазоне потенциалов.

Л и т е р а т у р а

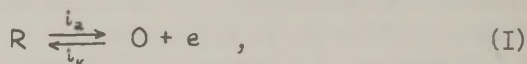
1. М.Я.Фиошин, Л.А.Миркин, Сб. Итоги науки. Электрохимия, 1968, стр.114; 1972, в печати.
2. В.И.Веселовский, А.А.Яковлева, А.А.Раков, Ж.всесоюз.хим.общ., 16, 621 (1971).
3. Л.А.Миркин, Ю.М.Тюрин, Сб. Прогресс электрохимии органических соединений, 2, в печати.
4. А.Г.Корниенко, Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, Электрохимия, 6, 1592 (1970).
5. М.А.Хризолитова, Л.А.Миркин, Ю.Б.Васильев, М.Я.Фиошин, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 8, 548 (1972).
6. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, А.Г.Дубинин, Электрохимия, в печати.
7. E.Gileadi, Coll.Czech.Chem.Comm., 36, 414 (1971).
8. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, В.С.Падучева, Электрохимия, 7, 1309 (1971).
9. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Электрохимия, 6, 1186 (1970).
10. G.Horanyi, J.Soft, F.Nagy, Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 64, 113 (1970).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИВЫХ ПОТЕНЦИАЛ-ВРЕМЯ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ
ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДА И
ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ СТАДИЙНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

А.И.Молодов, В.И.Бармашенко, В.В.Лосев

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

I. Гальваностатические φ, t -кривые в широкой области потенциалов позволяют найти дифференциальную емкость C как функцию потенциала φ для этой области потенциалов и дают определенные преимущества при изучении кинетики умеренно быстрых реакций. Такие кривые можно получить путем переключения тока i на электродах в тех случаях, когда побочные электрохимические реакции протекают с высоким перенапряжением и выделяется только один из сопряженных процессов изучаемой редокс-системы. Для примера рассмотрим катодно поляризуемый при некотором начальном потенциале φ_n электрод (в кислом растворе), на котором перенапряжение водорода велико, и редокс-системе

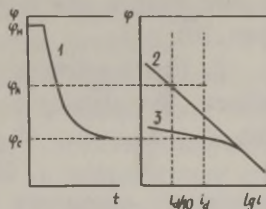


для которой равновесный потенциал достаточно положителен, при чем в растворе отсутствует вещество O . После переключения с катодной на анодную поляризацию сдвиг φ будет обусловлен только зарядением двойного слоя (участок $\varphi_n - \varphi_A$ на рис.1а) и можно определить C как функцию φ . Начиная с φ_A , появится псевдоемкость ΔC , связанная с протеканием (I) только в анодном направлении. Очевидны преимущества изучения кинетики реакции (I) таким методом. Обычно при нестационарных измерениях в исходном состоянии R находится в равновесии с O и протекают обе сопряженные реакции. В данном случае в начальный период времени вблизи φ_A протекает только анодная реакция, скорость которой ниже, чем при равновесии и поэтому меньше искажающее влияние процесса диффузии R . Кроме того из таких φ, t -кривых можно найти кинетические параметры этой реакции простым способом: определяя φ_A (рис.1) при разных i , из за-

зависимости φ_A от $\lg i$ легко оценить наклон и положение анодной

Рис. I.

Схема. I - φ, t -кривая при включении анодного тока; 2 и 3 - поляризационные кривые для i_{a1} и i_{a2} .

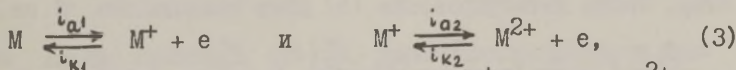


поляризационной кривой, а из C для данного i при разных φ вблизи φ_A - рассчитать величину i_a по соотношению $I/$

$$i_a = i \cdot \Delta C / (C + \Delta C). \quad (2)$$

Вместо переключения тока можно использовать выключение тока в присутствии деполаризатора, разряжающегося на предельном диффузионном токе i_d . Если замедленным является собственно разряд деполаризатора, то i меняется при сдвиге φ , что усложняет обработку φ, t -кривых и ограничивает доступную исследованию область φ . Использование деполаризатора дает ряд преимуществ, так как измерения проводятся в отсутствии внешнего тока /2,3/. Применение инертных электродов или амальгам позволяет легко найти ΔC по разности емкости электрода, измеренной в фоновом электролите и в присутствии R (C_0) для данного φ ($\Delta C = C_0 - C$). Кроме того, при расчете i_a из ΔC по (I) учитывается также зависимость двойнослойной емкости от φ .

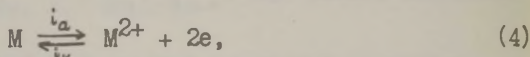
2. Большое преимущество дает использование φ, t -кривых в широкой области φ при изучении кинетики стадийных электродных процессов /1,3/. Например, в простейшем случае, когда на амальгаме при равновесии протекают одновременно четыре реакции



можно выделить только одну из них ($M \rightarrow M^+ + e$ или $M^{2+} + e \rightarrow M^+$). Поскольку обычно встречается случай $i_{a1} > i_{a2} /4/$, по φ, t -кривым целесообразно изучать анодную реакцию первой стадии, тогда как кинетические параметры второй стадии можно найти из стационарных измерений /3/. Сопоставление стационарной и "нестационарной" анодных кривых дает критерий стадийно-

го механизма с первой быстрой стадией - "нестационарная" анодная кривая должна иметь больший наклон и при небольших i должна лежать при более отрицательных φ , чем стационарная (рис. 1б) /1/.

3. При количественном описании φ, t -кривой необходимо учитывать, что наряду с реакциями (3) возможно протекание реакции



химическое окисление M^+ компонентом раствора со скоростью $i_x = k[M^+]$ и диффузия M^+ в объем раствора. В общем случае зависимость φ от t можно найти путем решения уравнения

$$d\varphi/dt = (1/C)(i - i_{a1} + i_{k1} - i_{a2} + i_{k2} - i_a + i_k) \quad (5)$$

при подстановке в него соотношений, связывающих концентрации частиц со временем. Последние находятся решением соответствующих уравнений диффузии вида

$$\partial[M^+]_{x,t} / \partial t = D_1 \partial^2[M^+]_{x,t} / \partial x^2 - i_x / F \quad (6)$$

при начальных и граничных условиях равенства нулю концентраций частиц при $x, t = 0$ и при $x = \infty, t$ и $[M]_{y,0} = [M]_{\infty,t} = [M]^0$. Вместо граничного условия равенства нулю суммы потоков реагирующих частиц у поверхности электрода /5/ более точным является использование условия

$$\frac{d[M^+]_s}{dt} + D_1 \left(\frac{\partial[M^+]}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{d[M^{2+}]_s}{dt} + D_2 \left(\frac{\partial[M^{2+}]}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{d[M]_s}{dt} + D_0 \left(\frac{\partial[M]}{\partial y} \right)_{y=0} = 0, \quad (7)$$

которое учитывает также изменение поверхностной концентрации реагирующих частиц. Для начального периода времени и описанной методики нахождения φ, t -кривой можно принять $i_{k1} = i_{a2} = i_{k2} = i_k = 0$ и пренебречь влиянием диффузии реагирующих частиц. Тогда интегрирование (5) дает зависимость φ от t

$$\frac{\beta_1 F}{RCT} t = \frac{1}{2i} \ln \frac{x^2 |i - i_{a1}^H - i_a^H|}{|i - i_{a1}^H x - i_a^H x^2|} + \frac{i_{a1}^H}{2i\sqrt{\delta}} \ln \frac{Q}{Q(x)}, \quad (8)$$

где

$$x = \exp(\beta_1 \Delta \varphi F / RT); \quad \Delta \varphi = \varphi - \varphi_H; \quad Q = |2i_a^H + i_{a1}^H - \sqrt{\delta}| / |2i_a^H + i_{a1}^H + \sqrt{\delta}|;$$

$$Q(x) = |2i_a^H x + i_{a1}^H - \sqrt{\delta}| / |2i_a^H x + i_{a1}^H + \sqrt{\delta}|;$$

$\delta = (i_{a1}^H)^2 + 4i_a^H i$; i_a^H и i_{a1}^H - величины i_a и i_{a1} при φ_H , β_1 - коэффициент переноса первой стадии (для реакции (4) принято $\beta_1' = 2\beta_1$). Из начального участка φ, t -кривой по (8) можно рассчитать C и кинетические параметры реакций.

4. Измерялась емкость амальгированного серебра, перемещаемых стационарных электродов из ртути и амальгамы меди (рис.2). Деполаризатором служили ионы Ce^{4+} , восстанавливающиеся до Ce^{3+} во всей исследуемой области φ с диффузионным контролем /6/. Значения C , рассчитанные из φ, t -кривой, получен-

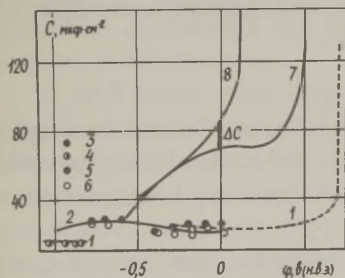


Рис.2.

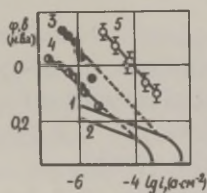


Рис.3.

Рис.2. Зависимость C от φ , полученная: 1 и 2 - измерением импеданса Hg в I и 5,2 М HClO_4 /7/; по спаду потенциала 3 - при разряде Ce^{4+} в I М HClO_4 на $\text{Ag}(\text{Hg})$; 4 и 5 - при разряде ионов H^+ на Hg в I и 5 М HClO_4 ; 6-8 - при разряде Ce^{4+} в 5 М HClO_4 на Hg (6,7) и на $2 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4 на $\text{Cu}(\text{Hg})$ (8); 6 - C рассчитана по начальным участкам φ, t -кривых.

Рис.3. Стационарные (1,2) и нестационарные (3,4) анодные поляризационные кривые при концентрации амальгамы меди: 1 и 3 $2 \cdot 10^{-3}$; 2 и 4 - $2 \cdot 10^{-4}$ М; 5 - кривая $\varphi_A - \lg i_a$ для $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Cu}(\text{Hg})$.

ной для $\text{Ag}(\text{Hg})$ (кривая 3, рис.2), хорошо согласуются с данными импедансных измерений (кривая 1) /7/. Хорошее согласие с данными /7/ наблюдается также для ртути в далекой отрицательной области (кривые 1,2,4,5). В области более положительных φ емкость, рассчитанная из начального участка φ, t -кривой (вблизи φ_H) также согласуется с данными /7/ (кривая

б). Емкость, рассчитанная вдали от φ_n , завышена для ртути и для амальгамы (кривые 7,8). По-видимому, эффект связан с затеканием электролита между ртутью и стенкой ячейки, увеличивающим площадь работающей поверхности электрода. Поэтому анодные кривые находились путем расчета из ΔC по (I). Нестационарные кривые лежат при более отрицательных φ , чем стационарные кривые и имеют больший наклон (рис.3), как и следовало ожидать, поскольку растворение амальгамы меди протекает стабильно с первой быстрой стадией /8/. Кинетические параметры, найденные из нестационарных кривых /6/, удовлетворительно согласуются с данными /8/.

Л и т е р а т у р а

1. А.И.Молодов, В.И.Бармашенко, В.В.Лосев, Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимии, Тбилиси, 1969, стр.464.
2. В.А.Давыдов, В.И.Бармашенко, А.И.Молодов, Электрохимия, 7, 1175 (1971).
3. А.И.Молодов, В.В.Лосев, В.И.Бармашенко, Электрохимия, в печати.
4. В.В.Лосев, Сб. Итоги науки. Электрохимия, 6, 65 (1971).
5. А.Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, Изд-во ИЛ, М., 1957.
6. В.И.Бармашенко, А.И.Молодов, В.В.Лосев, Электрохимия, в печати.
7. M.Sluyters-Rehbach, J.H.Sluyters, Recueil trav.chim., 83, 217, 581 (1964); B.G.Dekker, M.Sluyters-Rehbach, J.Electroanal.Chem., 21, 137 (1969).
8. В.В.Лосев, Л.Е.Срибный, А.И.Молодов, Электрохимия, 2, 1431 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНА $S_2O_8^{2-}$ НА СУРЬЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н. В. Николаева-Федорович, Х. Э. Кейс

Московский государственный университет

В ряде работ /1, 2/ было показано, что изучение причин влияния природы электрода на скорость электродных реакций удобно проводить на примере реакций восстановления анионов типа $S_2O_8^{2-}$, поскольку в этом случае можно пренебречь специфической адсорбцией как восстанавливаемой частицы, так и продукта восстановления.

С этой целью нами было исследовано восстановление аниона $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся дисковом электроде из сурьмы и результаты исследования сопоставлены с экспериментальными данными, полученными ранее на других электродах /2/. Методика эксперимента была аналогична ранее описанной /3/. Все используемые в работе реактивы подвергались многократной перекристаллизации, а растворы готовились на тридистилляте, очищенном от органических загрязнений активированным углем /4/. Поляризационные кривые исправлялись на остаточный ток. Потенциалы даны в вольтах против нормального каломельного электрода. Для изготовления электрода применялась сурьма высшей чистоты (Су-000) — той же марки, что и при измерениях дифференциальной емкости /5/. Перед опытом электрод промывался горячей дважды перегнанной серной кислотой, затем при вращении электрода его поверхность обрабатывалась механически специально приготовленным стеклянным порошком и многократно промывалась тридистиллятом. После этого электрод поляризовался в освобожденном от кислорода растворе фона при потенциале — 0,8 в, пока плотность тока не уменьшалась до минимального значения (~ 2 мка/см²).

Поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ на сурьмяном электроде имеют форму аналогичную J, φ -кривым, полученным на других твердых электродах /2/. В области отрицательных зарядов поверхности скорость реакции возрастает с увеличением концентрации КФ (рис. I) и увеличением радиуса ка-

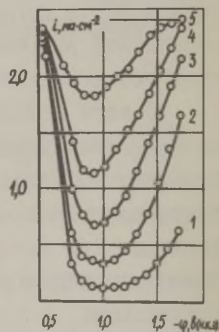
тиона фона, например, при переходе от IO^{-2} и NaF к IO^{-2} и CaCl . Из зависимости скорости разряда $S_2\text{O}_8^{2-}$ от концентрации фона был определен заряд реагирующей частицы n , по соотношению

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c}\right)_{\varphi} = -\frac{n_1}{n_2},$$

где i — кинетический ток реакции восстановления аниона, n_2 — заряд катионов фона /6/. Экспериментальные токи исправлялись

Рис. 1.

Поляризационные кривые восстановления IO^{-3} и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на вращающемся электроде из сурьмы в растворах KF : 1 — $0,9 \cdot 10^{-2}$; 2 — $1,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,9 \cdot 10^{-2}$; 4 — $4,9 \cdot 10^{-2}$; 5 — $9,9 \cdot 10^{-2}$ н. Скорость вращения электрода $\nu = 15000$ об/мин.



на концентрационную поляризацию по теории концентрационной поляризации на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях. Определение n_1 производилось в растворах IO^{-3} и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии различных концентраций KF . Была получена линейная зависимость $\lg i$ от $\lg c$ и рассчитанные из этой зависимости значения n_1 близки к теоретическим значениям; среднее значение заряда для $S_2O_8^{2-}$ $n_1 = 1,8$.

Как было показано в /7/, при достаточно низких концентрациях фона и больших отрицательных значениях катодного потенциала исправленные тафельские зависимости (ИТЗ) должны совпадать для разных концентраций фона независимо от допущений о детальном механизме процесса и строения двойного слоя. На рис. 2 представлен ИТЗ для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ на сурьмяном электроде. Необходимый для расчета ИТЗ потенциал внешней плоскости Гельмгольца вычислялся по теории диффузного двойного слоя, причем предполагалось, что $\psi_1 = \psi_0$. Заряды поверхности для вычисления ψ_0 -потенциала находились численным интегрированием экспериментальных кривых зависимости диф-

ференциальной емкости от потенциала в соответствующих растворах по данным работы /5/. Как видно из рис.2, для различных концентраций KF ИТЗ полностью совпадают и имеют линейный ход во всей области исследованных потенциалов. Величина α , определенная из наклона ИТЗ, равна 0,22.

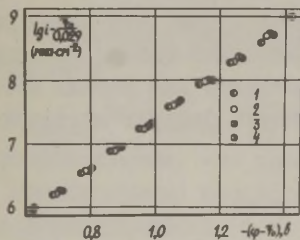


Рис.2.

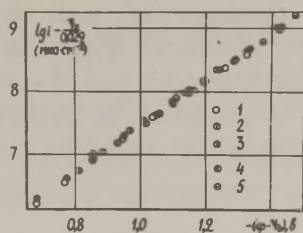


Рис.3.

Рис.2. Исправленные тафельские зависимости восстановления IO_3^- и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на сурьмяном электроде в присутствии KF в концентрациях: 1 - $0,9 \cdot 10^{-2}$; 2 - $1,9 \cdot 10^{-2}$; 3 - $2,9 \cdot 10^{-2}$; 4 - $4,9 \cdot 10^{-2}$ н.

Рис.3. Исправленные тафельские зависимости восстановления IO_3^- и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $0,9 \cdot 10^{-2}$ н KF на электродах из: 1 - Sb; 2 - Cu/Hg; 3 - Bi; 4 - Sn; 5 - Pb.

Потенциал нулевого заряда сурьмы по данным /5/ равен $-0,42$ в, что близко к $\varphi_{\epsilon=0}$ для ртутного электрода и j, φ и i, φ -кривые для этих металлов не намного отличаются друг от друга. При сравнении скорости реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на сурьмяном электроде со скоростями восстановления этого аниона на других электродах /2/ видно, что скорость процесса возрастает при всех потенциалах при переходе к электродам с более отрицательным значением потенциала нулевого заряда. Если сравнить ИТЗ для реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на электроде из сурьмы с ИТЗ, полученными в соответствующих растворах на других электродах, то ИТЗ для разных металлов совпадают между собой (рис.3). Полученные данные показывают, что в разбавленных растворах фона, когда переход электрона к восстанавливаемому аниону происходит на расстояниях от поверхности металла, меньших толщины двойного слоя, то кинетика реак-

ции зависит от положения точки нулевого заряда, а следовательно, и от работы выхода электрона. Если не учесть влияние строения двойного слоя, т.е. сопоставить скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ на разных электродах в условиях, когда электрон проходит через все электрическое поле двойного слоя, то различие в поведении электродов полностью исчезает. Как было уже ранее показано /8/, этот эффект связан с тем, что из-за различия в значениях $\varphi_{\varepsilon=0}$ для разных металлов скачек потенциала в двойном слое при $\varphi = \text{const}$, различен для разных металлов. Это различие компенсирует разницу в работах выхода электрона из разных металлов в раствор.

Л и т е р а т у р а

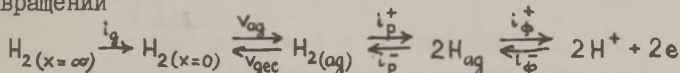
1. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Н.В.Николаева-Федорович, ДАН СССР, 147, 878 (1962); Е.В.Яковлева, Н.В.Николаева-Федорович, Электрохимия, 6, 35 (1970); Н.В.Николаева-Федорович, А.Н.Фрумкин, Х.Э.Кейс, Материалы симпозиума, "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр.262.
2. Н.В.Федорович, А.Н.Фрумкин, Х.Э.Кейс, Coll.Czech.Chem. Comm. 36, 722 (1971).
3. М.П.Белянчиков, Ю.В.Плесков, В.Г.Поминов, Ж.физ.химии, 34, 1640 (1960); Б.Н.Рыбаков, Н.В.Николаева-Федорович, К.А.Радюшкина, Электрохимия, 3, 1086 (1967).
4. Н.П.Березина, Н.В.Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 3 (1967).
5. М.Э.Хага, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 618 (1969).
6. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, ДАН СССР, 147, 418 (1962); А.Н.Frumkin, O.A.Petry, N.V.Nikolaeva-Fedorovich, Electrochim.Acta, 8, 177 (1963).
7. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Н.В.Николаева-Федорович, ДАН СССР, 147, 878 (1962).
8. А.Н.Фрумкин, Электрохимия, 1, 394 (1965).

ОБ ИМПЕДАНСЕ РЕАКЦИЙ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ОБЛАСТИ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ

И.М.Новосельский, Н.Н.Гудина

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова АН СССР

Исследовался фарадеевский импеданс последовательной цепи превращений



с предположением, что равновесие в процессе адсорбции-десорбции молекулярного водорода сохраняется в исследуемом интервале перенапряжений, т.е.

$$\Delta\theta_{\text{H}_2} / \Delta c_{\text{H}_2(x=0)} = d\theta_{\text{H}_2} / dc_{\text{H}_2(x=0)} = K [\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^3], \quad (I)$$

где в константу K входит константа равновесия процесса адсорбции молекулярного водорода и константа, характеризующая предельно возможное количество адсорбированных молекул водорода.

В любой момент времени при $x=0$ выполняются уравнения баланса тока

$$-F\Gamma_{\text{H}} \frac{d\Delta\theta_{\text{H}}}{dt} = \Delta i_\phi - \Delta i_p, \quad (2)$$

$$-2F\Gamma_{\text{H}} \frac{d\Delta\theta_{\text{H}_2}}{dt} = \Delta i_p - i_d, \quad (3)$$

где Γ_{H} - предельная адсорбция атомов водорода в $\text{г-атом} \cdot \text{см}^{-2}$,
а

$$\Delta i_\phi = \frac{\partial i_\phi}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial i_\phi}{\partial \theta_{\text{H}}} \Delta \theta_{\text{H}}, \quad (4)$$

$$\Delta i_p = \frac{\partial i_p}{\partial \theta_{\text{H}}} \Delta \theta_{\text{H}} + \frac{\partial i_p}{\partial \theta_{\text{H}_2}} \Delta \theta_{\text{H}_2}, \quad (5)$$

$$i_d = 2DF \left(\frac{\partial \Delta c_{\text{H}_2}}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (6)$$

В уравнениях (4)-(6) $\Delta\theta_{\text{H}}$, $\Delta\theta_{\text{H}_2}$ - приращения в соответствующих степенях заполнения, вызванные малыми возмущениями перенапряжения, причем

$$\Delta \eta = |\Delta \eta| \exp(j\omega t), \quad (7)$$

$$\Delta \theta_H = |\Delta \theta_H| \Delta \eta, \quad (8)$$

$$\Delta \theta_{H_2} = |\Delta \theta_{H_2}| \Delta \eta, \quad (9)$$

$$\Delta c_{H_2} = |\Delta c_{H_2}| \Delta \eta \exp(Ux). \quad (10)$$

Определяя из уравнения (10) производные $\partial \Delta c_{H_2} / \partial x$, $\partial^2 \Delta c_{H_2} / \partial x^2$, $(\partial \Delta \theta_{H_2} / \partial x)_{x=0}$ и применяя их ко второму закону Фика $\partial c_{H_2} / \partial t =$

$$= D \partial^2 \Delta c_{H_2} / \partial x^2, \quad \text{находим } U = (1+j) \sqrt{\omega / 2D}.$$

$|\Delta \theta_H|$ определяется решением уравнений (2) и (3) после подстановки в них уравнений (4)-(10)

$$\frac{|\Delta \theta_H|}{|\Delta \eta|} = -\frac{\partial i_\phi}{\partial \eta} \frac{1}{\frac{\partial i_\phi}{\partial \eta} - \frac{\partial i_p}{\partial \theta_H} + j\omega F \Gamma_H + \frac{K \frac{\partial i_p}{\partial \theta_H} \cdot \frac{\partial i_p}{\partial \theta_{H_2}}}{2Fj\omega \Gamma_H + \frac{\partial i_p}{\partial \theta_H} + (1+j)F\sqrt{2D\omega}}}. \quad (II)$$

Фарадеевский импеданс, определяемый из уравнения (4), после подстановки в него $\Delta \theta_H$ из (8) с учетом (II), равен

$$Z_\phi = \frac{\Delta \eta}{\Delta i_\phi} = \frac{\partial \eta}{\partial i_\phi} + \frac{\partial \eta}{\partial i_\phi} \cdot \frac{\partial i_\phi}{\partial \theta_H} \frac{1}{j\omega F \Gamma_H + \frac{j\omega F \Gamma_H \cdot 2 \frac{\partial i_p}{\partial \theta_H} + \frac{(1+j)}{K} F \frac{\partial i_p}{\partial \theta_H} \sqrt{2D\omega}}}{j2F \Gamma_H \omega + \frac{\partial i_p}{\partial \theta_{H_2}} + \frac{(1+j)}{K} F \sqrt{2D\omega}}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) переходит в уравнение импеданса, полученное Брайтером, Каммермайером и Кнорром /1/ при условии, что

$$\frac{\partial i_p}{\partial \theta_{H_2}} \gg j2F \Gamma_H \omega + \frac{(1+j)}{K} F \sqrt{2D\omega}.$$

Это неравенство характеризует условия, при которых химическая реакция диссоциации молекулярного водорода и рекомбинации атомарного водорода достаточно равновесна, чтобы не давать вклада в фарадеевский импеданс.

Уравнение (12) эквивалентно полному сопротивлению цепи замещения, показанной на рис. 1а, в которой

$$R_\phi = \frac{d\eta}{di_\phi}, \quad R_{H_2} = \frac{d\eta}{di_p}, \quad c_H = -F \Gamma_H \frac{d\theta_H}{d\eta},$$

$$C_{H_2} = -2F\Gamma_{H_2} \frac{d\theta_{H_2}}{d\eta}, \quad Z_w = -(1-j) \frac{K}{2F} \frac{1}{\sqrt{2D\omega}} \frac{d\eta}{d\theta_{H_2}}$$

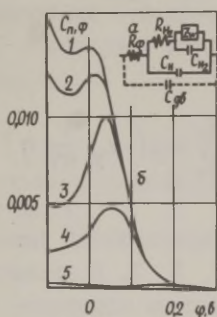


Рис. 1.

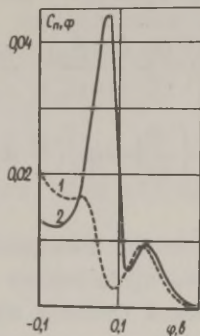


Рис. 2.

Рис. 1. а) Эквивалентная схема замещения импеданса реакции ионизации молекулярного водорода. б) Влияние частоты переменного тока на вид кривых дифференциальной емкости. $\theta_{H^+}^0 = 0,8$; $\theta_{H_2}^0 = 0,001$; $i_{оф} = 0,002$, $i_{ор} = 0,2$ а·см⁻²; $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ см; $C_{дв} = 20$ мкф/см². ω : 1 - 0,06; 2 - 0,1; 3 - 1; 4 - 10; 5 - 100 сек⁻¹.

Рис. 2. Влияние толщины диффузионного слоя на форму C_n, φ - кривых. $i_{оф} = 0,001$, $i_{ор} = 0,1$ а/см²; $\theta_{H^+}^0 = 0,998$; $\theta_{H_2}^0 = 0,001$; $\omega = 0,01$ сек⁻¹. δ : 1 - $1 \cdot 10^{-4}$, 2 - $2,5 \cdot 10^{-5}$ см.

Уравнение (12) выражает общие свойства фарадеевского импеданса независимо от типа изотермы адсорбции водорода. Свойства этого уравнения исследовались нами на примере изотермы Лэнгмюра и допущении, что адсорбированные молекулы водорода подвижны и не связаны с адсорбционными центрами атомарного водорода. Последнее допущение позволяет рассматривать поверхность электрода как состоящую только из двух реакционных площадей θ_H и $1 - \theta_H$. Соответствующие кинетические уравнения представлены ниже

$$i_g = 2nFD_{H_2} \frac{(C_{H_2} - C_{H_2}(x=0))}{\delta},$$

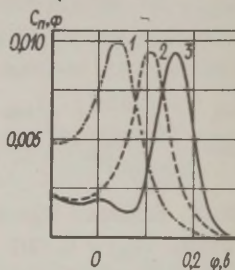
$$v_{ag} = \kappa_{ag} C_{H_2}(x=0), \quad v_{гес} = \kappa_{гес} \Theta_{H_2}, \quad \Theta_{H_2} / C_{H_2}(x=0) = K,$$

$$i_p = i_{op} \left(\frac{\Theta_{H_2}(1-\Theta_H)}{\Theta_{H_2}^0(1-\Theta_H^0)} - \frac{\Theta_H^2}{\Theta_H^{02}} \right),$$

$$i_\phi = i_{o\phi} \left\{ \frac{\Theta_H}{\Theta_H^0} \exp \left[(1-\alpha_\phi) \frac{F}{RT} \eta \right] - \frac{1-\Theta_H}{1-\Theta_H^0} \exp \left(-\alpha_\phi \frac{F}{RT} \eta \right) \right\}.$$

Фарадеевский импеданс в терминах параллельной емкости цепи замещения представлен на рисунках 1, 2, 3. В зависимости от равновесной степени заполнения атомарным водородом (Θ_H^0), толщины диффузионного слоя (δ) и соотношения токов обмена в химическом и электрохимическом процессах ($i_{op} = i_{o\phi}$), кри-

Рис. 3. Влияние равновесной степени заполнения атомарным водородом Θ_H^0 на потенциалы максимума емкости (характеризующей адсорбцию атомарного водорода). $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ см; $i_{o\phi} = 1 \cdot 10^{-3}$, $i_{op} = 0,1$ а/см²; $\Theta_{H_2}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$.
 Θ_H^0 : 1 - 0,8; 2 - 0,98; 3 - 0,998.



вые дифференциальной емкости имеют один либо два максимума. Один максимум емкости, описывающий адсорбцию атомарного водорода, наблюдается при условии $i_{o\phi} \gg i_{op}$, либо при совпадении потенциалов максимумов емкости атомарного и молекулярного водорода. Совпадение двух максимумов иллюстрирует рис. 1. На кривых с двумя максимумами емкости ($i_{o\phi} \leq i_{op}$) максимум, расположенный при более положительных перенапряжениях, характеризует адсорбцию атомарного водорода, а максимум при меньших перенапряжениях, высота и потенциал максимума зависят от δ (рис. 2) - определяется адсорбцией молекулярного водорода. На потенциалы максимумов существенное влияние оказывает равновесная степень адсорбции атомарного водорода (рис. 3)

Таким образом, двугорбая форма кривой зависимости дифференциальной емкости от перенапряжения в диапазоне средних частот может наблюдаться и в случае единственной изотермы адсорбции атомарного водорода, а не только при допущении двух форм адсорбции атомарного водорода, как принималось до сих пор при объяснении двух максимумов на кривой дифференциальной емкости.

Л и т е р а т у р а

I. M. Breiter, H. Kammermaier, S. A. Knorr, Z. Elektrochem., **60**, 37 (1956).

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ NaClO_4 И АНИЗОТРОПИЯ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕДИ В РАСТВОРАХ NaF

И. М. Новосельский, Н. И. Коневских, Л. Я. Егоров

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

I. Дифференциальная емкость поликристаллического электрода.

Емкость двойного электрического слоя медного электрода изучена еще недостаточно, о чем свидетельствует небольшое число публикаций и некоторые особенности C, φ -кривых в растворах, содержащих активные ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- /2/.

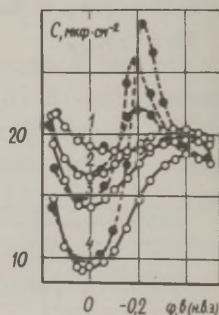
По аналогии со ртутным электродом можно было ожидать, что строение двойного слоя на медном электроде в растворах перхлората будет ближе к строению в растворах фтористого натрия, чем в присутствии сульфат- и галогенид-ионов.

Методика подготовки электрода и измерений описана в /1/. Для приготовления растворов использовался дважды перекристаллизованный NaClO_4 . Электродом сравнения служил O, I н сульфатно-закисный полужелезистый элемент.

На рис. I представлена зависимость дифференциальной емкости от потенциала в I, 0, I, 0, 0I, 0, 00I в растворах при pH=4 и pH=6, соответственно обозначенные пустыми и заполненными точками. С разведением электролита емкость понижается, образуя характерный минимум при потенциале $+0,025 \pm 0,0I$ в (н.в.а). В соответствии с теорией диффузной части двойного электрического слоя зависимость обратной величины емкости от обратного корня из концентрации электролита представляется прямой, что служит основанием считать потенциал минимума за потенциал нулевого заряда ($\varphi_{\epsilon=0}$).

Рис. I.

Зависимость емкости поликристаллической медной проволоки от потенциала при различных концентрациях перхлората натрия. I - I; 2 - 0, I; 3 - 0, 0I; 4 - 0, 00I н. $f = 220$ гц.



Форма кривых дифференциальной емкости в растворах с различным pH существенно различается в области отрицательно заряженной поверхности. На кривых дифференциальной емкости, снятых при pH=6, появляются пики. Поскольку сравниваются результаты при постоянстве концентрации перхлората, то пики можно объяснить десорбцией гидроксил-ионов, адсорбция которых предпочтительнее в растворах с более высоким pH.

Сравнение $\varphi_{\epsilon=0}$ в растворах перхлората (+0,025 в) с данными, полученными на таком же электроде в растворах фторида натрия (+0,09 в /1/), сульфата калия (-0,0I в /2/) и хлорида натрия (-0,03 в /2/), показывают на зависимость $\varphi_{\epsilon=0}$ от природы аниона и возрастающую адсорбцию в ряду $F^- < ClO_4^- < SO_4^{2-} < Cl^-$.

Таким образом, несмотря на обнаруживаемые некоторые специфические особенности двойнослойной емкости медного поликристаллического электрода, на нем выполняется основная закономерность в сдвиге потенциала нулевого заряда, которая ха-

рактерна для ртутного электрода.

2. Анизотропия потенциала нулевого заряда и связь с анизотропией работы выхода электрона.

Одной из характерных особенностей твердых электродов, по сравнению с жидкими, является микро- и субмикро-неоднородность поверхностных свойств, представляемая межкристаллитной прослойкой, распределением дислокаций различного типа, видом и количеством напряжений, различным ориентированием кристаллитов относительно исследуемой поверхности и другое. Как известно эти факторы оказывают влияние на электрохимические процессы электровосстановления и окисления. Особо важную роль играет учет неоднородности при определении стандартных электрохимических величин, одной из которых является потенциал нулевого заряда, имеющий непосредственную связь с работой выхода электрона

$$\Delta\varphi_{\varepsilon=0}^{1,2} = We^1 - We^2 + \sum_1^4 \chi \quad ,$$

где χ - скачки потенциалов, обусловленные ориентацией диполей растворителя, величины которых представляются неопределенными /3/. Попытки уложить экспериментальные данные $\varphi_{\varepsilon=0}$ и We для поликристаллов в линейную зависимость с наклоном I или 0,86 показывают такую возможность, но с существенным разбросом. Одной из причин разброса является различная неоднородность поликристаллических образцов в определении $\varphi_{\varepsilon=0}$ и We . Целесообразность измерений $\varphi_{\varepsilon=0}$ и We на одних и тех же образцах уже отмечалась /3/. Однако естественное несовершенство реальных кристаллов должно искажать эффекты анизотропии по обоим измеряемым параметрам. Выходом из положения могут служить теоретические расчеты эффекта анизотропии работы выхода, содержащиеся в недавно опубликованной работе /4/.

Потенциалы нулевого заряда электрополированных медных монокристаллов из особо чистой меди определялись по минимуму емкости в разбавленных растворах NaF (рис. 2 и 3) в тефлоновой ячейке, отделенной от 0,1 н сульфатно-закисного полуэлемента резьбовым соединением, при 25°C. Точность ориентации граней - 2°. В таблице I приведены значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ для трех типов монокристаллов меди. В таблице для сравнения приведены также

данные по анизотропии некоторых других металлов. Видно, что исследованные кристаллы меди проявляют анизотропию $\varphi_{\epsilon=0}$, составляющую около 0,1 в, причем соблюдается закономерность

$$\varphi_{\epsilon=0(111)} > \varphi_{\epsilon=0(100)} > \varphi_{\epsilon=0(110)}$$

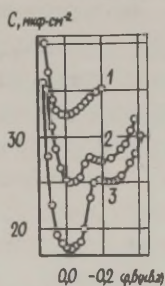


Рис. 2.

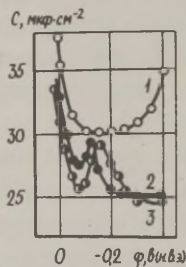


Рис. 3.

Рис. 2. Зависимость емкости плоскости (III) монокристалла меди от потенциала при различных концентрациях фтористого натрия. Кристалл получен вытягиванием затравки из расплава. I - 0, I; 2 - 0,05; 3 - 0,01 н. $\varphi = 220$ гц.

Рис. 3. Зависимость емкости плоскости (II0) монокристалла меди от потенциала при различных концентрациях фтористого натрия. Кристалл получен методом вытягивания затравки из расплава. I - 0,8; 2 - 0,01; 3 - 0,007 н. $\varphi = 220$ гц.

Аналогичный ряд выполняется и для других гранецентрированных металлов - Ag и Au. Наиболее плотно упакованные плоскости имеют более положительный потенциал нулевого заряда, это относится и к цинку.

В таблице 2 содержатся сведения об анизотропии работы выхода для меди, серебра и золота.

Анизотропия $\varphi_{\epsilon=0}$ серебряного электрода, обладающего хорошей степенью совершенства внутренней структуры /5/, коррелирует с анизотропией w_e /4/ для тех же плоскостей (III) и (100) с наклоном близким к единице. В то время как экспериментальные значения работы выхода приводят к перемене знака зависимости потенциала нулевого заряда от работы выхода. Этот пример подчеркивает необходимость весьма осторожного

обращения с экспериментальными данными We и показывает предпочтение в использовании расчетных данных /4/, которые хотя и дают несколько заниженные (по сравнению с экспериментальными данными для поликристаллов) абсолютные значения, правильно определяют ΔWe , что важно при изучении анизотропии $\varphi_{\epsilon=0}$.

Таблица I
Анизотропия потенциалов нулевого заряда кристаллов меди, серебра, золота и цинка (н.в.э.).

C_{NaF} , г. экв./л	кристалл, выращенный вытягиванием затравки			кристалл зонной плавки		кристалл, выращенный методом Бриджмена (III)
	(III)	(IOO)	(IIO)	(IOO)	(IIO)	
0,05	-0,025			-0,050-0,125		
0,01	-0,025	-0,050	-0,075	-0,050	-0,125	-0,025
0,007	-0,050-0,075			-0,125		-0,025
	-0,025-0,050-0,075			-0,050-0,125		
$\varphi_{\epsilon=0}$ Ag/Na ₂ SO ₄ /5/	-0,50	-0,65				
$\varphi_{\epsilon=0}$ Ag/K ₂ SO ₄ /6/	-0,50	-0,59	-0,65			
$\varphi_{\epsilon=0}$ Ag/NaF /7/	-0,44					
$\varphi_{\epsilon=0}$ Au/NaF /8/	+0,51	+0,39	+0,20			
$\varphi_{\epsilon=0}$ Zn/Na ₂ SO ₄ /9/	-0,60 (OOOI),			-0,68 (OIOI)		

Таблица 2
Работа выхода электрона для различных кристаллических плоскостей

металл	эксперимент	теория	We , эв		
			(III)	(IOO)	(IIO)
Cu		/4/	3,90	3,80	3,55
Cu	/IO/		4,20	3,96	
Ag		/4/	3,70	3,55	3,35
Ag	/IO/		3,98	4,30	
Ag	/II/		4,75	4,81	
Au		/4/	3,80	3,65	3,50
Au	/IO/		4,12	4,02	

Анизотропия $\varphi_{\epsilon=0}$ медных кристаллов выражена несколько

слабее, чем в случае серебра и золота, но все же достигает величины около 0,1 в. Порядок изменения $\varphi_{\varepsilon=0}$ от типа грани совпадает с теоретическим и экспериментальным ходом зависимости W_e для исследованных плоскостей.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Я.Егоров, И.М.Новосельский, *Электрохимия*, 6, 521 (1970).
2. Л.Я.Егоров, И.М.Новосельский, *Электрохимия*, 6, 869 (1970):
3. Сб. "Современные проблемы электрохимии", Изд-во "Мир", М., 1971.
4. H.D.Lang, W.Kohn, *Physical.Rev.*, B3, 1215 (1971).
5. Е.Будевски, Т.Витанов, Э.С.Севастьянов, А.Попов, *Электрохимия*, 5, 90 (1969).
6. A.Hamelin, M.G.Valette, *Compt.Rend.*, C269, 1020 (1969).
7. G.Valette, A.Hamelin, *Compt.Rend.*, C272, 602 (1971).
8. A.Hamelin, J.Lecoeur, *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 36, 714 (1971).
9. Б.С.Красиков, В.В.Сысоева, *ДАН СССР*, 114, 826 (1957).
10. P.Vernier, E.Coquet, R.Boursey, *Czechosl. J.Phys.*, B19, 918 (1969).
11. H.E.Farnsworth, R.P.Winch, *Phys.Rev.*, 58, 812 (1940).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ SCN^- И OCN^- НА ВИСМУТЕ В МЕТАНОЛЕ

Э.К.Петъярв, К.П.Хийоб, У.В.Пальм
Тартуский государственный университет

По литературным данным многих работ серусодержащие частицы, например, анионы SCN^- и молекулы тиомочевина (ТМ) проявляют на электродах в разных растворителях значительную поверхностную активность /1-8/. Найдено, что анионы SCN^- и молекулы ТМ понижают поверхностное натяжение ртути гораздо больше, чем соответственно анионы OCN^- и молекулы мочевины

/9, 5/. Однако на ртутном электроде установлено, что в среде диметилформамида (ДМФ) поверхностная активность аниона SCN^- меньше активности ионов галогенидов /6, 10/. Так как сведения об адсорбции анионов SCN^- и OCN^- на висмутовом электроде в неводных растворителях отсутствуют, то целью настоящей работы является изучение адсорбционного поведения этих ионов на твердом висмутовом электроде в метанольных растворах.

Адсорбция SCN^- и OCN^- изучалась методом измерения кривых зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода φ . Методика измерений, очистки метанола и других примененных в работе реактивов, а также изготовления исследуемых электродов изложены в более ранних работах /11, 12/. Измерения проводились в следующих растворах с постоянной ионной силой: $x\text{M KSCN} + (0,35-x)\text{M KF}$ и $x\text{M KOCN} + (0,25-x)\text{M KF}$, где x обозначает концентрацию изучаемой добавки. Поверхностно-неактивным в обеих системах считался анион F^- /11/.

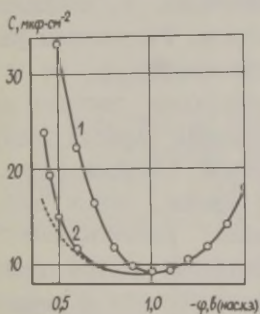


Рис. I.

Кривые дифференциальной емкости для систем $0,126\text{M KSCN} + 0,224\text{M KF}$ (1) и $0,126\text{M KOCN} + 0,124\text{M KF}$ (2). Пунктир - кривая фона.

На рисунке I приведены C, φ -кривые для изученных систем при концентрации активной добавки $x = 0,126\text{M}$. Рисунок показывает, что адсорбционная активность анионов SCN^- и OCN^- отличается сильно. Так, при потенциале $\varphi = -0,50\text{В}$ (значения потенциалов выражены по отношению к водному насыщенному каломельному электроду) рост емкости, обусловленный адсорбцией анионов SCN^- , более 10 раз превышает повышение ем-

кости в растворах, содержащих анионы OSCN^- . Сравнение этих данных с полученными ранее результатами для галогенидных ионов /II/ свидетельствует о том, что при одинаковой x увеличение емкости при адсорбции OSCN^- меньше даже соответствующей величины в случае аниона Cl^- , а адсорбционная активность ионов SCN^- близка к анионам I^- . Из рисунка I также видно, что под действием активной анионной добавки расхождение C, φ -кривых от кривых фона в случае SCN^- начинается при потенциалах, на 0,3 в отрицательнее, чем в случае OSCN^- . Следовательно, уже качественное сопоставление C, φ -кривых для SCN^- и OSCN^- говорит о значительном усилении взаимодействия адсорбированных анионов с поверхностью висмута при замещении кислорода в их составе серой.

Для количественного определения адсорбции анионов SCN^- и OSCN^- численным интегрированием C, φ -кривых была найдена зависимость заряда поверхности металла ε от φ и были рассчитаны заряды специфической адсорбции ε_s , как по сдвигу потенциала /I3, I4/, так и по изотерме "квадратного корня" /6, I5/. Рассчитанные двумя методами значения ε_s совпадали относительно хорошо в случае обоих анионов. Результаты расчета изображены на рисунке 2 в виде зависимости ε_s от ε .

На рисунке 3 приведены изотермы адсорбции анионов для водных и метанольных растворов при различных зарядах поверхности. Из рисунка видно, что при одинаковой концентрации x адсорбция SCN^- в метаноле значительно меньше, чем в воде.

С целью выяснения причин уменьшения адсорбируемости SCN^- при переходе от воды к метанолу опытные данные сопоставлялись с изотермой "квадратного корня" /6, I5/ и вириальной изотермой /I6/. На основе соответствующих графических зависимостей были определены значения второго вириального коэффициента B , характеризующего отталкивательное взаимодействие между адсорбированными на электроде ионами /I6/. Кроме того, по методам расчета, развитым Грэмом и Парсонсом /I7/, были рассчитаны отношения $(x_2 - x_1)/x_2$, где x_1 и x_2 состояния внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода. Полученные результаты приведены в таб-

лице. В таблице имеются и значения стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^\circ$ при $\varepsilon = 0$ и стандартном состоянии $c_+ \cdot c_- = 1$ г-экв²/л² и адсорбции $\Gamma = 1$ ион/см². Следует отметить, что соответствующие данные для аниона SCN^- являются лишь ориентировочными в силу его слабой адсорбции.

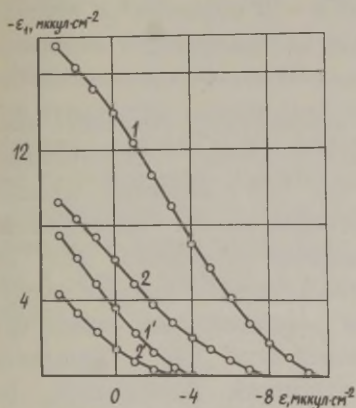


Рис.2.

Рис.2. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов SCN^- от заряда электрода для систем $x\text{M KSCN} + (0,5-x)\text{M KF}$ в водных (1; 2) и $x\text{M KSCN} + (0,35-x)\text{M KF}$ в метанольных (1'; 2') растворах при $x=0,1\text{M}$ (1; 1') и $x=0,01\text{M}$ (2; 2').

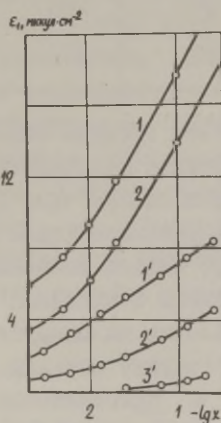


Рис.3.

Рис.3. Изотермы специфической адсорбции для систем $x\text{M KSCN} + (0,5-x)\text{M KF}$ в воде (1; 2), $x\text{M KSCN} + (0,35-x)\text{M KF}$ (1'; 2') и $x\text{M KSCN} + (0,25-x)\text{M KF}$ (3') в метаноле при $\varepsilon = 3$ мккул/см² (1; 1') и $\varepsilon = 0$ мккул/см² (2; 2'; 3').

Изложенные в таблице данные говорят о том, что отталкивательное взаимодействие между адсорбированными на висмуте SCN^- ионами (коэффициент В) значительно слабее, чем в случае галогенидов /II, I8/, однако и в данном случае отталкивание заметно уменьшается при переходе от метанола к воде.

В то же время отношение $(x_2-x_1)/x_2$ у SCN^- также меньше, чем у галогенидов.

Таблица

Ион	$V, \text{\AA}^2/\text{ион}$		$(x_2-x_1)/x_2$		$-\Delta G_A^\circ, \text{ккал/моль}$	
	CH_3OH	H_2O	CH_3OH	H_2O	CH_3OH	H_2O
SCN^-	480	175	0,25	0,1	22,4	22,5
OCN^-	700	-	0,35	-	~20	-

Эти эффекты можно, по всей вероятности, объяснить значительными различиями в размерах и строении галогенидных ионов и аниона SCN^- . Известно, что SCN^- является длинным цилиндрическим ионом /4/, а галогениды имеют шарообразную форму. Сильно повышенная адсорбционная активность SCN^- по сравнению с анионами OCN^- свидетельствует о том, что адсорбированные на висмуте анионы SCN^- ориентированы атомом серы в сторону металла. Та часть ионов SCN^- , где находится атом N, приближается к внешней плоскости Гельмгольца. По сравнению с галогенидами эффективное значение x_1 в силу такой ориентации увеличивается, что при приблизительно одинаковом x_2 приводит к уменьшению отношения $(x_2-x_1)/x_2$. Близость x_1 к расстоянию внешней плоскости Гельмгольца способствует увеличению нейтрализующего действия катионов на отталкивательное взаимодействие между адсорбированными анионами SCN^- . При переходе к водной среде расстояние x_2 несколько уменьшается в силу меньших размеров молекул H_2O по сравнению с CH_3OH , но расстояние x_1 практически не изменяется и в результате этого отношение $(x_2-x_1)/x_2$ также уменьшается (см. таблица). Ввиду значительного уменьшения отталкивания между адсорбированными на висмуте ионами SCN^- их адсорбция в водной среде гораздо выше, чем в метаноле, несмотря на весьма незначительное различие в значениях $-\Delta G_A^\circ$ ($\sim 0,1$ ккал/моль). Видимо, в случае анионов SCN^- эффекты уменьшения свободной энергии сольватации и пограничного ва-

тяжения /I9/ при переходе от воды к метанолу почти полностью компенсируют друг друга.

В согласии с незначительной адсорбцией аниона OSCN^- относительно низким является и величина $-\Delta G_A^\circ$ (20 ккал/моль). Несколько повышенные по сравнению с роданидом значения B и $(x_2 - x_1)/x_2$ можно объяснить, по-видимому, менее вертикальной ориентацией анионов OSCN^- в адсорбционном слое (при одинаковом x_2 значение x_1 у OSCN^- меньше, чем у SCN^-). Это предположение подтверждается значительно более слабым взаимодействием анионов OSCN^- с висмутом, чем роданида. Возможно, при увеличении положительного заряда поверхности адсорбируемость анионов OSCN^- возрастает, поскольку создаются более благоприятные условия взаимодействия наиболее электроотрицательной части иона (атом кислорода) с поверхностью висмута. О таких тенденциях свидетельствует ход кривой 2 на рис. I, где в области $\epsilon > 0$ эффект роста емкости увеличивается.

Л и т е р а т у р а

1. F.W.Schapink, M.Oudeman, K.W.Leu, J.N.Helle, Trans. Faraday Soc., 56, 415 (1960).
2. R.Parsons, Proc.Roy.Soc., A, 261, 79 (1961).
3. R.Parsons, P.C.Symons, Trans.Faraday Soc., 64, 1077 (1968).
4. E.Dutkiewicz, R.Parsons, J.Electroanalyt.Chem., 11, 196 (1966).
5. A.N.Frumkin, Ergebn.Exact.Naturwiss., 2, 258 (1928).
6. Б.Б.Дамаскин, И.М.Ганжина, Р.В.Иванова, Электрохимия, 6, 1540 (1970).
7. И.М.Ганжина, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 1715 (1970).
8. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 6, 89 (1970).
9. G.Gouy, Ann.Chim.Phys., 29, (7), 145 (1903).
10. В.Д.Безуглый, Л.А.Коршиков, Электрохимия, 1, 1423 (1965).
11. Э.К.Петъярв, К.А.Кольк, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 100 (1972).
12. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
13. H.Hurwitz, J.Electroanalyt.Chem., 10, 35 (1965).

14. E. Dutkiewicz, R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 11, 100 (1960).
 15. Р. Парсонс, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 42.
 16. J. D. Garnish, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 63, 1754 (1967).
 17. D. C. Grahame, R. Parsons, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
 18. К. А. Кольк, М. А. Сальве, У. В. Пальм, Электрохимия, в печати.
 19. И. М. Ганжина, Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Электрохимия, 6, 709 (1970).
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн
Московский государственный университет

Адсорбция на Pt анионов F^- по сравнению с другими анионами наименее изучена; литературные данные весьма мало-численны и довольно противоречивы /1/. В выполненной в последнее время работе /2/ на основе потенциодинамических измерений высказано предположение о меньшей адсорбируемости фторид-анионов по сравнению с сульфат-анионами. В настоящем сообщении излагаются результаты дальнейшего изучения поверхностных свойств Pt/Pt-электрода в растворах HF и HF + KF с использованием методов, развитых в работах А. Н. Фрумкина и сотрудников на основе термодинамической теории платинового водородного электрода /3-5/.

Для измерений использовалась ячейка с тремя разделенными электродными пространствами, выполненная из тефлона и трифторхлорполиэтилена. Конструкция ячейки позволяла проводить все операции, которые принимаются в методах кривых заряжения, потенциодинамических кривых и изоэлектрических сдвигов потенциала. Рабочими электродами служили платиновые сетки, платинированные из 2% раствора H_2PtCl_6 при $\varphi_r > 0$, с от-

ношением истинной поверхности к видимой ~ 1000 .

Согласно термодинамической теории платинового водородного электрода для растворов HF и HF + KF справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_n}\right)_{\mu_{HF}^{\pm}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial \mu_{HF}^{\pm}}\right)_Q \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_n}\right)_{\mu_{HF}^{\pm}} = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{HF}^{\pm}}\right)_Q - 1 \right] \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{HF}^{\pm}}, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_n}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}} = -\left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial \mu_{H^+}, \mu_{KF}}\right) \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_n}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}} = -\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}, \mu_{KF}}\right) - 1 \right] \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}}, \quad (2)$$

где Γ_{H^+} - гиббсовская адсорбция ионов H^+ ; μ_{H^+} , μ_{HF}^{\pm} и μ_{KF} - химические потенциалы соответственно ионов H^+ , кислоты и соли; Q - полный заряд поверхности ($Q = -\Gamma_{H^+}$); φ_n и φ - потенциалы, измеренные соответственно относительно обратимого водородного электрода в том же растворе и относительно нормального водородного электрода ($\varphi_n = \varphi - \mu_{H^+}$).

Значения $(\partial \varphi / \partial \mu_{HF}^{\pm})_Q$ и $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\mu_{KF}}$ определялись методом изоэлектрических сдвигов потенциала при смене растворов 0,018 н HF на 0,9 н HF и 0,15 н HF + 0,12 н KF на 1,5 н HF + 0,1 н KF и относились к растворам со средними значениями pH - 0,14 н HF (pH=2,0) и 0,3 н HF + 0,1 н KF (pH=2,4). В последних растворах были измерены медленные кривые заряджения, из которых графическим дифференцированием определены значения производных $(\partial Q / \partial \varphi_n)_{\mu_{HF}^{\pm}}$ и $(\partial Q / \partial \varphi_n)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}}$. По уравнениям (1) и (2) далее рассчитывались производные $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_n)_{\mu_{HF}^{\pm}}$ и $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_n)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}}$; строились кривые $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_n)_{\mu_{HF}^{\pm}}$, φ_n и $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_n)_{\mu_{H^+}, \mu_{KF}}$, φ_n и интегрированием этих кривых находились зависимости Γ_{H^+} от φ_n , представленные на рис.1 (кривые 1 и 2).

При интегрировании $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_n)_{\mu_{HF}^{\pm}}$, φ_n -кривой для 0,14 н HF в качестве константы интегрирования было взято значение $\Gamma_{H^+} = 0$ при $\varphi_n = 0$. Константа интегрирования Γ_{H^+} , φ_n -кривой в растворе подкисленного фторида взята из условия $\Gamma_{F^-}^{\max} (HF + KF) = \Gamma_{F^-}^{\max} (HF)$, так как следует полагать, что в растворах HF + KF подобно тому, как и в растворах подкисленных сульфатов, при φ_n "двойнослойной" области $\Gamma_{K^+} \approx 0$.

На рис. I для сравнения также приведены взятые из работ /6, 7/ Γ_{H^+} , φ_{π} -кривые для растворов 0,01 н H_2SO_4 и 0,01 н H_2SO_4 + 1 н Na_2SO_4 .

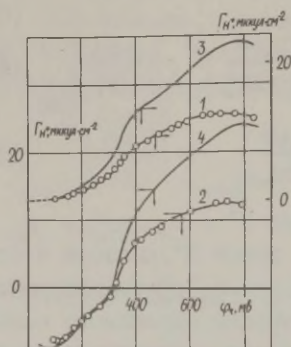


Рис. I.

Γ_{H^+} , φ_{π} -кривые на Pt/Pt-электроде в растворах: 1 - 0,14 н HF; 2 - 0,3 н HF + 0,1 н KF; 3 - 0,01 н H_2SO_4 (по данным /6/); 4 - 0,01 н H_2SO_4 + 1 н Na_2SO_4 (по данным /7/).

Поскольку в растворах чистой кислоты на $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-}$, кривая 1 (рис. I) количественно характеризует адсорбцию фторид-анионов. Видно, что величины адсорбции фторид-анионов существенно меньше, чем сульфат-анионов (максимальные значения различаются на 10 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Кривые 2 и 4 на рис. I выражают зависимости плотности условного свободного заряда поверхности от потенциала и их пересечение с осью абсцисс определяет значения нулевого условного свободного заряда ($\varphi_{\varepsilon=0}$). В 0,3 н HF + 0,1 н KF $\varphi_{\varepsilon=0} = 185$ мВ, что на ~ 25 мВ положительнее $\varphi_{\varepsilon=0}$ Pt/Pt-электрода в 0,01 н H_2SO_4 + 1 н Na_2SO_4 /7/.

Для обратимой поверхностной работы (σ) платино-водородного электрода в растворе кислоты HA с солью SA при $[A^-] = \text{const}$ и $\mu_{H^+} = \text{const}$ можно записать уравнение Липпмана в следующей форме /5, 8/

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_{SA}} = \Gamma_H = -Q \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что интегрирование равновесной кривой заряжения Pt/Pt-электрода, измеренной при $\mu_{H^+} = \text{const}$, позволяет получить кривую зависимости обратимой поверхностной

работы от потенциала - $\Delta\sigma$, φ -кривую I-го рода /8/.*) $\Delta\sigma$, φ -кривые I-го рода Pt/Pt-электрода в растворах подкисленных фторида, сульфата и хлорида (растворы близки по pH) приведены на рис.2. Метод построения кривых аналогичен использованному ранее в работе Фрумкина и Петрия /8/. В этой работе рассмотрены основные особенности $\Delta\sigma$, φ -кривых на Pt и дана их трактовка.

Как видно из рис.2, при переходе от HCl + KCl к H₂SO₄ + K₂SO₄ и затем к HF + KF происходит смещение $\varphi_{Q=0}$ и левых ветвей $\Delta\sigma$, φ -кривых в анодную сторону и увеличение максимальных значений $\Delta\sigma$, что говорит об уменьшении адсорбируемости в ряду Cl⁻ > SO₄²⁻ > F⁻. Значения $\varphi_{Q=0}$ Pt/Pt-электрода в исследованных растворах определены равными 0,3 н HF + 0,1 н KF - 233 мВ; 0,01 н H₂SO₄ + 0,1 н K₂SO₄ - 205 мВ; 0,01 н HCl + 0,1 н KCl - 132 мВ. Следует отметить, что, если в случае ртути изменение максимальных значений σ при переходе от хлорида к фториду (0,1 н растворы) составляет менее 3 эрг/см², на Pt аналогичная величина ~80 эрг/см². Это различие, очевидно, в большой степени определяется тем, что на Pt в отличие от Hg имеет место эффект частичного переноса заряда специфически адсорбирующихся ионов на поверхность металла /4, 9, 10/.

На рис.3 сопоставлены потенциодинамические кривые в растворах 0,14 н HF, 0,3 н HF + 0,1 н KF и 0,04 н H₂SO₄, близких по pH. Сдвиг потенциалов ионизации прочносвязанного водорода в анодную сторону в HF по сравнению с H₂SO₄ свидетельствует об увеличении энергии связи с поверхностью этой формы H_{адс} в HF, что является, очевидно, следствием меньшей адсорбируемости фторид-анионов по сравнению с сульфат-анионами. В согласии с этим в растворах HF имеет место более ранняя посадка кислорода.

*) Для расчета $\Delta\sigma$, φ -кривых 2-го рода /8/ необходимо определить зависимость Γ_{H^+} от pH при $\mu_H = const$, что для растворов HF + KF встречает значительные экспериментальные трудности из-за низкой константы диссоциации HF.

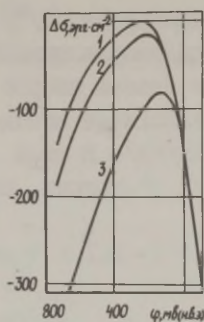


Рис.2.

Рис.2. Кривые зависимости обратимой поверхностной работы Pt/Pt-электрода от потенциала (I-го рода) в растворах: 1 - 0,3 н HF + 0,1 н KF; 2 - 0,01 н H₂SO₄ + 0,1 н K₂SO₄; 3 - 0,01 н HCl + 0,1 н KCl.

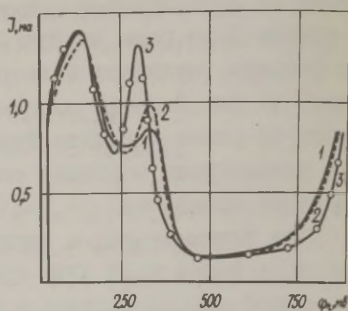


Рис.3.

Рис.3. Потенциодинамические кривые Pt/Pt-электрода в растворах: 1 - 0,14 н HF; 2 - 0,3 н HF + 0,1 н KF; 3 - 0,04 н H₂SO₄. Скорость развертки φ_n - 20 мВ/мин.

На потенциодинамической кривой в растворе HF + KF (кривая 2, рис.3) пик, отвечающий прочносвязанному водороду, заметно выше, чем в растворе HF (кривая 1, рис.3). Можно полагать, что небольшая адсорбция катионов K⁺ приводит к некоторому увеличению количества прочносвязанного H_{адс} и что это обусловлено ориентацией диполей прочносвязанного водорода отрицательным концом к раствору. Аналогичное предположение было сделано ранее в /II/ для объяснения влияния на высоту водородных пиков i , φ_n -кривых относительно слабо специфически адсорбирующихся катионов.

Л и т е р а т у р а

И. А.Д.Обручева, Ж.физ.химии, 32, 2155 (1958); Н.А.Балашова, В.Е.Казаринов, Электрохимия, I, 512 (1965); P.V.Porat,

- Н. Hackerman, J. Phys. Chem., 62, 1198 (1958).
2. Б.И. Подловченко, В.Ф. Стенин, А.Н. Фрумкин, Электрохимия, 8, 129 (1972).
 3. А.Н. Фрумкин, А.И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773 (1936); A.N. Frumkin, N.A. Balashova, V.E. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966).
 4. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, Р.В. Марвет, Электрохимия, 3, 116 (1967); J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966); A.N. Frumkin, O.A. Petry, A.M. Kossaya, V.S. Entina, V.V. Topolev, J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
 5. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, Б.Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); J. Electroanal. Chem., 27, 81 (1970); Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 5.
 6. В.В. Тополев, Кандидатская диссертация, М., 1970.
 7. Ю.Г. Котлов, Кандидатская диссертация, М., 1969.
 8. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, ДАН СССР, 196, 1387 (1971).
 9. О.А. Петрий, А.Н. Фрумкин, В.В. Тополев, Электрохимия, 5, 1104 (1969).
 10. Б.Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 1135 (1970).
 11. A.N. Frumkin, O.A. Petry, I.G. Schchigorev, W.A. Safonov, Z. Phys. Chem., 243, 261 (1970).
-

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ МНОГОАТОМНЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р.Я. Пуллеритс, М.Э. Молдау, У.В. Пальм, В.Э. Паст
Тартуский государственный университет

В предыдущих работах /1,2/ было показано, что разница в адсорбируемости алифатических спиртов на висмуте и на ртути увеличивается ростом длины углеводородной цепи. В то же время было найдено, что этиловый спирт адсорбируется на висмуте несколько лучше, чем на ртути. Было выдвинуто предположение, что меньшая по сравнению со ртутью поверхностная актив-

ность изученных спиртов на висмуте вызвана тем, что затрата свободной энергии для удаления молекул воды с поверхности висмута больше, чем в случае ртутного электрода. Большая же адсорбируемость этилового спирта обусловлена специфическим взаимодействием между поверхностными атомами висмута и кислородом в молекуле спирта.

По литературным данным /3/ введение дополнительных полярных групп в молекулу алифатических соединений понижает их адсорбируемость на границах раздела раствор-ртуть и раствор-воздух. Для выяснения влияния числа OH-групп в молекуле алифатических соединений на адсорбцию их на висмуте нами было проведено сравнительное изучение адсорбции *n*-пропанола, этиленгликоля и глицерина на границах раствор-висмут и раствор-воздух.

Изучение адсорбции названных соединений проводилось методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ при частоте 200 гц с помощью моста переменного тока Р-568. Все измерения были проведены в термостатированной ячейке при 20°C в 1 н растворе Na_2SO_4 . Этиленгликоль марки "чистейший" после высушивания над безводным Na_2SO_4 перегонялся дважды под пониженным давлением (15 мм рт.ст.) на ректификационной колонке. Глицерин употреблялся марки "для микроскопии". Как этиленгликоль, так и глицерин были производства фирмы ГДР "Apolida". Для очистки глицерина приготовили 10-молярный водный раствор, который очищался в течение трех суток специально обработанным активированным углем. Изменение концентрации глицерина в процессе очистки определялось измерением показателя преломления. Исследуемые растворы были изготовлены разбавлением очищенного раствора глицерина. В случае этиленгликоля дополнительная очистка активированным углем не оказывала влияния на результаты измерений. Очистка *n*-пропанола описана ранее /1/.

Потенциал электрода измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас.к.э.).

На рис. I представлены кривые дифференциальной емкости в чистом растворе фона, а также с различными добавками гли-

перина на висмутовом и ртутном /3/ электродах. Из рисунка видно, что депрессия емкости, обусловленная одинаковыми концентрациями глицерина, на ртутном электроде несколько превышает депрессию емкости на висмуте. На висмуте, как и на ртути, отсутствуют пики адсорбции-десорбции, что, по-видимому, связано со значительным ослаблением аттракционного взаимодействия адсорбированных молекул глицерина, а также с близостью минимальных емкостей висмута в растворе фона и в присутствии глицерина. Сравнительно небольшая депрессия емкости и отсутствие адсорбционно-десорбционных максимумов на C, φ -кривых свидетельствует об относительно плоской ориентации адсорбированных на висмуте молекул глицерина.

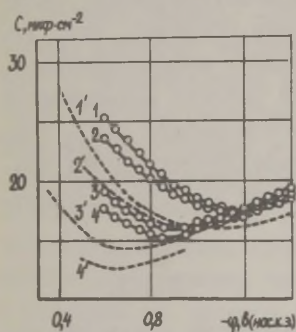


Рис. 1.

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости на висмуте в I н растворе Na_2SO_4 (1) и с добавками глицерина в концентрациях: 2 - 0,1; 3 - 1,0; 4 - 3 М. 1'-4' - соответствующие кривые для ртути из работ /3,4/.

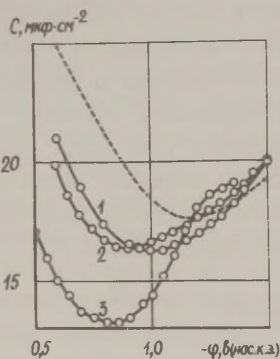


Рис. 2.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в I н растворе Na_2SO_4 , а также с 1 М добавкой: 1 - этиленгликоля, 2 и 3 - глицерина после и до очистки с активированным углем.

На рис. 2 представлены емкостные кривые, снятые в I н растворе Na_2SO_4 с добавками этиленгликоля и глицерина в концентрациях 1 М. Из рисунка видно, что, в отличие от ртути /3/, адсорбционная активность этих соединений на висмуте почти одинакова. Близкими являются и минимальные значения емко-

ти в области потенциалов максимальной адсорбции. Емкость в присутствии этиленгликоля и глицерина при их концентрациях 5 М равняется соответственно 14,3 и 14,4 мкф/см².

Для выяснения специфики взаимодействия висмута с адсорбированными молекулами изученных спиртов нами были сопоставлены данные снижения поверхностной энергии, обусловленного адсорбцией органических молекул на границах раствор-воздух и раствор-висмут. Данные для границы раздела раствор-воздух были получены измерением поверхностного натяжения растворов сталагмометрическим методом. Нужно отметить, что результаты уменьшения поверхностного натяжения $\Delta\sigma$, полученные сталагмометрическим методом, несколько превышают значения $\Delta\sigma$, найденные в работе /3/ методом измерения поверхностного натяжения по наибольшему давлению в пузырьке. Возможно, что это различие связано с особенностями названных методов измерения.

Результаты снижения поверхностной энергии незаряженной поверхности электрода для границы раствор-висмут ($\Delta\sigma_{В1}$) получены из снижения максимума электрокапиллярных кривых висмутового электрода, рассчитанных из кривых емкости двукратным интегрированием /2/.

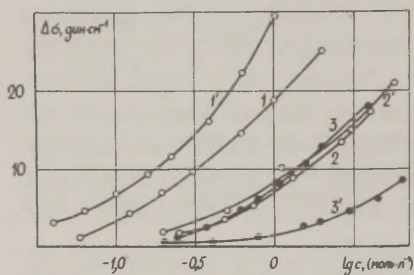


Рис.3.

Изотермы понижения поверхностной энергии висмутового электрода (1-3) и поверхностного натяжения (1'-3') в растворах: 1 и 1' - н-пропанола, 2 и 2' - этиленгликоля, 3 и 3' - глицерина.

На рис.3 представлены изотермы снижения поверхностного и пограничного натяжений для растворов н-пропилового спирта, этиленгликоля и глицерина. Рисунок показывает, что поверхностная активность н-пропилового спирта на границе раствор-воздух заметно выше, чем на границе раствор-висмут. На обеих границах величины $\Delta\sigma$, обусловленные добавками этиленгли-

воля, отличаются мало, а снижение пограничного натяжения в присутствии глицерина значительно выше, чем на границе раствор-воздух. Следовательно, поверхностная активность на обеих границах раздела падает при увеличении числа ОН-групп в молекуле спирта, однако соотношение в поверхностной активности на двух границах по мере роста числа ОН-групп существенно изменяется.

Эффекты изменения адсорбционной активности указанных соединений можно характеризовать выигрышем энергии при переходе от свободной поверхности раствора к границе с висмутом. При $\Delta\sigma_{V_1} = \Delta\sigma = 3$ дин/см эта величина составляет для пропанола - -640 кал, для этиленгликоля - -130 кал и для глицерина - +860 кал. Приведенные величины в случае ртути равняются соответственно -460, 480 и 1920 кал /3/. Так как приведенные значения зависят от характеристик $\Delta\sigma$, l_{gc} -кривых, то точное сопоставление данных для ртути и висмута затруднено из-за больших различий в результатах определения $\Delta\sigma$ на границе раствор-воздух в данной работе и работе /3/. Сравнение адсорбционной активности этиленгликоля и глицерина на ртути показывает, что глицерин приблизительно в два раза активнее, чем этиленгликоль. Судя по рис.3, этиленгликоль на висмуте несколько активнее, чем на поверхности ртутного электрода, а глицерин на висмуте несколько менее активен, чем на ртути.

Описанные закономерности в поверхностной активности изученных соединений на поверхности различных металлов можно, видимо, объяснить соотношением энергии взаимодействия ОН-группы и молекул воды с металлом. При переходе от н-пропанола к этиленгликолю и глицерину энергия взаимодействия адсорбированных молекул с электродом значительно увеличивается в силу роста числа ОН-групп в молекулах, однако в то же время увеличение размеров молекул вызывает возрастание количества вытесненных с поверхности электрода адсорбированных молекул воды. Как известно, вода адсорбируется на висмуте сильнее /1/ и взаимодействие ОН-группы с висмутом несколько больше, чем на ртути /5/. Несколько повышенная поверхностная активность этиленгликоля и меньшая активность глицерина на висмуте по

сравнении с ртутным электродом, по-видимому, связана с различным числом молекул воды, вытесняемых этими соединениями с поверхности металла в процессе адсорбции. Так как площадь, занимаемая адсорбированной молекулой этиленгликоля в адсорбционном слое меньше, чем у глицерина, то относительная затрата энергии на вытеснение молекул воды с поверхности у него также меньше. Следовательно, по сравнению со ртутью на висмуте поверхностная активность этиленгликоля может быть несколько больше, а у глицерина меньше. На висмуте взаимодействие молекул изученных соединений с незаряженной поверхностью уменьшается в ряду глицерин > этиленгликоль > н-пропанол. Этот ряд, совпадающий с аналогичной последовательностью в случае ртутного электрода, отражает возрастание энергии специфического взаимодействия OH-группы с висмутом. В таком же ряду уменьшается и положительное значение адсорбционного скачка потенциала. Так, минимум емкости в 0,001 н растворе H_2SO_4 , измеренный в присутствии н-пропанола, этиленгликоля и глицерина (в концентрациях 5 М), расположен соответственно на 210, 80 и 50 милливольт положительнее точки нулевого заряда висмута. Эти значения говорят о том, что по мере роста числа OH-групп в молекуле спирта его ориентация на висмуте становится более плоской, что облегчает взаимодействие OH-групп с электродом.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 886 (1969).
2. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 1109 (1969).
3. Р.И.Каганович, Б.Б.Дамаскин, И.М.Ганжина, Электрохимия, 4, 867 (1968).
4. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 5, 1340 (1969).
5. Р.Пуллеритс, У.Пальм, В.Паст, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 73 (1969).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА СВИНЦЕ И КАДМИИ

К.В.Рыбалка, В.А.Панин

Институт электрохимии АН СССР

В последние годы удалось получить количественные данные по емкости двойного электрического слоя на твердых электродах из висмута /1/, свинца /2/, кадмия /3/, сурьмы /4/ и некоторых других металлов. Сопоставление зависимостей емкости плотной части двойного электрического слоя от плотности заряда на этих металлах и на ртути /5/ показывает, что вблизи потенциала нулевого заряда (пнз) значения емкости плотной части существенно различаются и эти различия уменьшаются с ростом отрицательного заряда поверхности. Следует отметить, что из перечисленных выше твердых металлов свинец и кадмий наиболее сильно отличаются друг от друга по свойствам двойного слоя. В связи с этим представляло интерес провести сравнительное изучение свойств двойного электрического слоя на обоих металлах.

Все измерения проведены на полированных электродах.

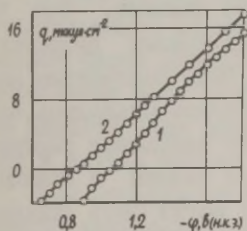


Рис. I.

Зависимость плотности заряда кадмиевого (1) и свинцового (2) электродов от потенциала в 0,01 н растворе фтористого калия при $+20^{\circ}\text{C}$.

На рисунке I приведены кривые зависимости потенциала электрода от плотности заряда для обоих металлов. Как и в случае сопоставления галлиевого и ртутного электродов /6/ уменьшение разности потенциалов, соответствующей одному и

тому же заряду поверхности с ростом отрицательного заряда может быть связано с повышенной адсорбцией молекул воды на кадмии отрицательным концом диполя в сторону металла. Для дальнейшего выяснения роли воды при объяснении отличий в строении двойного слоя на свинце и кадмии было изучено влияние температуры на емкость двойного слоя на обоих металлах. На рисунке 2 представлены C, φ -кривые в растворе $0,01$ и KF в интервале температур $0-50^{\circ}C$. Потенциалы электродов измерены относительно нормального каломельного электрода поддерживаемого при той же температуре, что и рабочий раствор. Из приведенных на рисунке 2 данных были рассчитаны кривые зависимости емкости плотной части двойного слоя от плотности заряда поверхности. Сопоставление этих зависимостей с аналогичными данными для ртутного электрода /7/ показывает, что на обоих исследованных металлах, также, как и на ртути в широкой области изменения плотности заряда емкость падает с ростом температуры. Однако в случае кадмиевого электрода эффект относительного снижения емкости с температурой выражен слабее, чем на ртути и свинце. Так как влияние температуры на состояние молекул воды в плотной части двойного слоя, по-видимому, определяется соотношением энергии адсорбции молекул воды на электроде и величиной kT , то можно полагать, что меньшая температурная зависимость емкости плотной части двойного слоя на кадмии свидетельствует о том, что адсорбция диполей воды на кадмии выражена сильнее, чем на ртути /8/ и свинце. По положению минимума кривых дифференциальной емкости, приведенных на рис.2, было рассчитано изменение пнз с температурой для обоих металлов. Оказалось, что пнз меняется линейно с температурой и это изменение составляет $+0,15$ мв/град и $-0,82$ мв/град для кадмия и свинца, соответственно. Разумеется эти данные не могут быть отнесены непосредственно к исследуемой границе, так как в измеряемую величину изменения ЭДС указанной выше изотермической цепи с температурой входит неизвестная величина абсолютной парциальной грамм-ионной энтропии иона Cl^{-} , по которому обратим электрод сравнения. Однако, так как в обоих случаях

использовался один и тот же электрод сравнения, представляется возможным провести сопоставление полученных величин изменения падения потенциала в плотной части двойного слоя с температурой на обоих металлах.

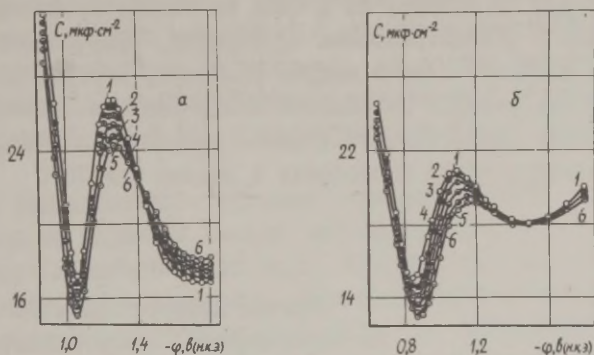


Рис.2. Кривые дифференциальной емкости кадмиевого (а) и свинцового (б) электродов в 0,01 н растворе фтористого калия для различных температур: 1 - 0°, 2 - +10°, 3 - +20°, 4 - +30°, 5 - +40°, 6 - +50°С. Частота 210 гц.

Если пренебречь зависимостью работы выхода электрона с температурой, то это изменение величины $(\partial\varphi_{a=0} / \partial T)_c$ для обоих металлов можно связать с поведением диполей растворителя в плотной части двойного слоя и, как показывает сопоставление приведенных выше величин, оно указывает на то, что адсорбция диполей воды отрицательным концом к поверхности электрода в случае кадмия выражена сильнее, чем в случае свинца.

Как отмечалось выше, в водных растворах в случае кадмиевого электрода в отличие от ртути и свинца, имеет место резко выраженная зависимость емкости плотной части двойного слоя с плотностью заряда.

Для выяснения вопроса о влиянии природы металла на свойства плотной части двойного слоя представлялось целесообразным проведение измерений в неводном растворителе. Учи-

тывая, что вода, являясь ассоциированной жидкостью, имеет аномально высокую (для отвечающего молекулам воды дипольного момента) диэлектрическую постоянную (ϵ_{H_2O}) в объеме раствора, представляло интерес выбрать растворитель, для которого величина ϵ в объеме была бы не только значительно меньше ϵ_{H_2O} в объеме, но и была бы такого же порядка величины, как и диэлектрическая постоянная, отвечающая плотной части двойного слоя в водном растворе, которая по оценкам различных авторов колеблется между пятью и пятнадцатью. Этому условию удовлетворяет ледяная уксусная кислота, для которой диэлектрическая постоянная в объеме при $25^{\circ}C$ равна 6,15 /9/.

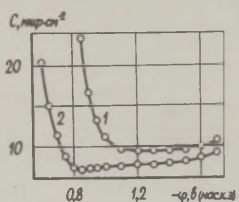


Рис.3.

Кривые дифференциальной емкости кадмиевого (1) и свинцового (2) электродов в I н растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте при $25^{\circ}C$. Частота 2000 гц.

Результаты измерения дифференциальной емкости в I н растворе ацетата натрия в уксусной кислоте, проведенные на полированных кадмиевом и свинцовом электродах /10/, представлены на рис.3. Приведенные на рис.3 результаты показывают, что эти зависимости, как по своей форме, так и по абсолютным величинам емкостей близки между собой. Следует отметить аналогию между приведенными здесь результатами с данными, полученными в расплавах для этих же металлов /II/. C, φ -зависимости на кадмии и свинце в расплавах $KCl-NaCl$ практически совпадают между собой при совмещении потенциалов нулевого заряда, а анодные ветви, так же как в уксусной кислоте, отстоят друг от друга на 0,25–0,28 в.

Аналогия между результатами, полученными на кадмиевом и свинцовом электродах в уксусной кислоте и в расплавах, позволяет сделать вывод о том, что наблюдавшиеся в водных рас-

ворах на кадмии особенности зависимости формы кривой емкости от потенциала связаны со специфическим взаимодействием молекул воды с поверхностью электрода. Сходство кривых емкости в уксусной кислоте на свинце и кадмии может быть объяснено в рамках развитых Грэмом представлений о влиянии диэлектрического насыщения в пределах плотной части двойного слоя на форму кривых емкости /7/. В случае уксусной кислоты первое обстоятельство, по-видимому, не должно вносить существенный вклад, так как отношение статической диэлектрической постоянной ($\epsilon = 6,15$) к высокочастотной $\epsilon_{\infty} = 1,88$ невелико /9/.

Для сравнительного изучения закономерностей адсорбции ионов иода на кадмии и свинце, использовались величины поверхностных избытков ионов иода, специфически адсорбированных на поверхности электрода, определенные с использованием метода, предложенного в работах /12, 13/. Измерение дифференциальной емкости проводилось в смешанных растворах переменного состава, содержащих KF и KI при общей концентрации электролита, равной 0,2 н. Методом обратного интегрирования были определены зависимости плотности заряда от потенциала. Из этих данных получены зависимости потенциала электрода, соответствующего постоянной плотности заряда, от логарифма активности иодистого калия. Эти зависимости прямолинейны, а величины тангенса наклона их равны $-0,045$ и $-0,067$ в в случае кадмии и свинца, соответственно. В случае свинцового электрода адсорбция ионов иода лучше всего согласуется с изотермой "корня квадратного". Сопоставление энергии адсорбции иона иода на кадмии $\Delta G_{\Lambda}^{\circ} = -22,0$ ккал/моль и ртути $-37,1$ ккал/моль находится в согласии с данными по величинам поверхностных избытков ионов иода на этих металлах, из которых следует, что иодид-ионы адсорбируются на кадмии слабее, чем на ртути.

Л и т е р а т у р а

И. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, Электрохимия, 2, 604 (1966).

2. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 3, 384 (1967).
 3. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 4, 745 (1968).
 4. М.Э.Хага, В.Э.Паст, *Электрохимия*, 5, 618 (1969).
 5. Д.И.Лейкис, К.В.Рыбалка, Э.С.Севастьянов, Сб. "Адсорбция и двойной слой в электрохимии", Изд-во "Наука", М., 1971.
 6. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, *ДАН СССР*, 157, 957 (1964).
 7. D.C.Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2093 (1957).
 8. В.А.Панин, К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 8, 390 (1972).
 9. А.Вайсберг, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, *Органические растворители*, Изд-во ИЛ, М., 1958г.
 10. В.А.Панин, К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 8, (1972).
 11. Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Д.И.Лейкис, А.Н.Фрумкин, *Electrochim. Acta*, 9, 431 (1964).
 12. H.D.Hurwitz, *J. Electroanalyt. Chem.*, 10, 35 (1965).
 13. E.Dutkiewitz, R.Parsons, *J. Electroanalyt. Chem.*, 11, 100 (1966).
-

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА
НА ГЛАДКОМ НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Г.П.Самойлов, Е.И.Хрущева, Н.А.Шумилова, В.С.Багоцкий

Институт электрохимии АН СССР

Вопросы адсорбции кислорода на никелевом электроде имеют важное значение для понимания процессов, протекающих при работе кислородного электрода топливного элемента и в катализе. Рядом исследователей показано, что кислород на поверхности никелевого электрода может адсорбироваться в виде гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$ /1-3/; в работе /4/ установлено,

что во времени при выдержке электрода при $\varphi = 0,4$ в происходит накопление кислорода (здесь и далее потенциалы приведены относительно водородного электрода сравнения в том же растворе).

Целью данной работы было детальное изучение адсорбции кислорода на гладком никелевом электроде в интервале потенциалов $-0,2 - +0,7$ в с использованием треугольных и трапецеидальных импульсов напряжения. Опыты проводились на никелевом диске с поверхностью $0,2 \text{ см}^2$ в растворе $0,1$ и KOH в атмосфере очищенного аргона. Никелевый диск зачищался кварцевым порошком, промывался и восстанавливался в рабочем растворе 2 часа при $\varphi = -0,2$ в или $\varphi = -0,35$ в. После восстановления электрода накладывались треугольные или трапецеидальные импульсы напряжения. Скорость наложения потенциала составляла 100 мВ/сек . В случае трапецеидальных импульсов электрод выдерживался между импульсами в течение 35 сек при потенциале $\varphi = -0,2$ в. В случае же треугольных импульсов накладывались или периодические импульсы или импульсы с выдержкой при анодном потенциале амплитуды.

На анодной ветви i, φ -кривой в интервале потенциалов $-0,2 - +0,7$ в наблюдается один максимум адсорбции кислорода (потенциал максимума при скорости наложения потенциала 100 мВ/сек составляет $0,33-0,35$ в). Потенциал десорбции кислорода очень сильно зависит от величины анодного потенциала амплитуды — чем более аноднее этот потенциал, тем в более катодную сторону сдвинут потенциал катодного максимума. С ростом скорости наложения потенциала, изменяемой от 10 до 500 мВ/сек , наблюдается увеличение тока при всех потенциалах, но количество электричества, расходуемое как в анодном, так и в катодном ходе импульса уменьшается; пик десорбции кислорода с ростом скорости изменения потенциала смещается в катодную сторону. Все эти данные свидетельствуют о значительной необратимости процесса адсорбции кислорода.

С целью исследования поведения никеля во времени при различных потенциалах измерялись i, φ -кривые при наложении трапецеидальных или одиночных треугольных импульсов напря-

жения с выдержкой электрода при анодных потенциалах амплитуды; время выдержки варьировалось от $6 \cdot 10^{-5}$ сек до 6 минут. Полученные результаты свидетельствуют о различном поведении никелевого электрода во времени при потенциалах, меньших 0,3 в и при потенциалах, более положительных, чем 0,3 в.

Рассмотрим результаты, полученные при $\varphi \leq 0,3$ в ^{*)}. При увеличении времени выдержки электрода при каждом данном потенциале $-0,1 - +0,3$ в происходит возрастание катодного тока во всем интервале потенциалов амплитуды. На рис. I представлена зависимость количества электричества, затрачиваемого в катодном ходе импульса после выдержки электрода при анодном потенциале амплитуды, от логарифма времени выдержки.

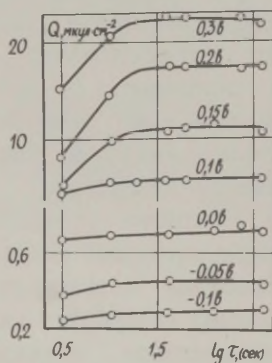


Рис. I.

Зависимость количества электричества, расходуемого в катодном полупериоде импульса, от логарифма времени выдержки электрода при анодном потенциале амплитуды.

Катодный потенциал амплитуды составлял $-0,2$ в. Как видно, накопление кислорода происходит, в основном, в течение приблизительно 40 секунд. В дальнейшем количество электричества изменяется незначительно. Накопление кислорода на поверхности никелевого электрода наблюдается уже при потенциале $-0,1$ в. Разница между количеством электричества в катодном ходе одиночного с выдержкой при $\varphi = -0,1$ в до 6 минут и периодического импульсов составляет 15-17%. Зависимость мак-

^{*)} В проведении этого эксперимента принимали участие Г.М.Алипова и И.Е.Зимаков.

симального количества электричества $Q_K^{\text{макс}}$ (затрачиваемого в катодном импульсе после выдержки электрода в течение 6 минут) от потенциала представлена на рис.2. Вначале с изменением потенциала от $\varphi = -0,1$ в до $\varphi = 0,0$ в $Q_K^{\text{макс}}$ увеличивается незначительно, затем наблюдается резкий подъем кривой. Приближенные расчеты показывают, что максимальное заполнение поверхности никеля адсорбированным кислородом при потенциале 0,3 в близко к монослою $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Относительное максимальное накопление кислорода на поверхности никеля $\Delta Q / Q_K^{\text{макс}}$ (где ΔQ - разница между количеством электричества, затрачиваемого в одиночном импульсе после выдержки в течение 6 минут, и количеством электричества, затрачиваемого в периодическом импульсе) наблюдается при $\varphi = 0,15$ в. Такое явление можно объяснить началом образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Термодинамический потенциал системы $\text{Ni} / \text{Ni}(\text{OH})_2$ равен 0,11 в /5/. Потенциал катодного максимума тока на 1, φ -кривой практически не зависит от времени выдержки. Кроме того, кислород, адсорбированный в течение выдержки, снимается полностью во время катодного хода импульса, о чем свидетельствует постоянство анодного хода кривых, измеренных при наложении периодических и одиночных импульсов напряжения. Для периодических импульсов $Q_a = Q_k$. Эти экспериментальные результаты говорят о том, что кислород, адсорбированный на поверхности никелевого электрода в интервале потенциалов $-0,2 - +0,3$ в может быть полностью десорбирован при циклировании электрода в этом интервале потенциалов; заметного упрочнения связи адсорбированного кислорода с поверхностью никеля не происходит.

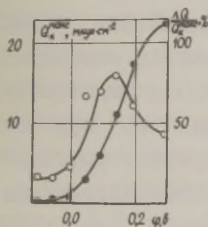


Рис.2.

Зависимость $Q_K^{\text{макс}}$ и отношения $\Delta Q / Q_K^{\text{макс}}$ от анодного потенциала амплитуды при наложении импульсов со скоростью 100 мв/сек.

Несколько иная картина имеет место при увеличении анодного потенциала амплитуды. Из рис.3, на котором представлены i, φ -кривые, измеренные при наложении одиночных треугольных импульсов напряжения с амплитудой $-0,2 - +0,5$ в, видно, что с увеличением времени выдержки величина тока в интервале потенциалов $+0,2 - -0,1$ в понижается, а потенциал катодного максимума сдвигается в отрицательную сторону; для амплитуды $-0,2 - +0,7$ в он практически исчезает.

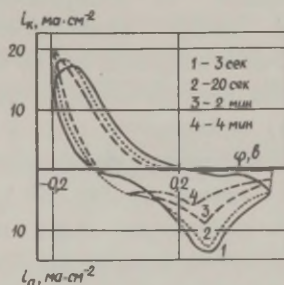


Рис.3.

i, φ -кривые, измеренные в $0,1$ и $кон$ при наложении треугольных импульсов напряжения с выдержкой при $\varphi = 0,5$ в.

Кроме того имеет место значительное снижение анодного количества электричества после выдержки электрода в течение 3 секунд при $\varphi = 0,5-0,7$ в. По-видимому, во время выдержки происходит такое упрочнение связи, что в катодном импульсе не восстанавливается некоторая часть адсорбированных частиц; доля поверхности, способной адсорбировать последующие порции кислорода, снижается и соответственно уменьшается Q_a с каждым последующим импульсом. Следует отметить, что при $\varphi = 0,5$ в, также как и для $\varphi = 0,3$ в во время выдержки происходит накопление кислорода.

Таким образом, при переходе от потенциала $0,3$ в к более анодным значениям происходит резкое изменение состояния поверхности электрода. Если при потенциале $0,3$ в имеет место лишь накопление адсорбированного кислорода, то при $\varphi = 0,5$ в кроме накопления наблюдается значительное упрочнение связи между поверхностью электрода и адсорбированным кислородом.

Л и т е р а т у р а

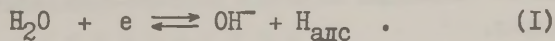
1. J.L.Weininger, M.W.Breiter, J.Electrochem.Soc., 110, 484 (1963); 111, 707 (1964).
2. В.Р.Лоодмаа, М.Э.Хага, В.Э.Паст, Изв.высш.уч.зав., химия и хим. технология, 9, 794 (1966).
3. Odd Riisöen, Acta Chem. Scand., 18, 1961 (1964).
4. Гу Лин-ин, Н.А.Шумилова, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 3, 460 (1967).
5. В.Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд-во ИЛ, М., 1954 г.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В.А.Сафонов, О.А.Петрий, С.Я.Васина, Т.Я.Колотыркина
В.Д.Дишель

Московский государственный университет

Изучению кинетического поведения адсорбированного водорода на платиновом электроде посвящены работы /1-3/, согласно которым при анодных перенапряжениях протекает реакция



Однако подробное исследование механизма этой реакции не проводилось. В последнее время Мацуда и Нотоя выдвинули предположение о возможности выделения водорода в щелочных растворах через промежуточное образование атомов щелочных металлов на поверхности платины.

Нами изучено влияние состава раствора и способа предварительной подготовки электрода на кинетическое поведение адсорбированного водорода на гладком платиновом электроде

в щелочных растворах методом измерения импеданса.

Импедансные измерения проводились на автоматической установке, позволяющей записывать составляющие электродного адмиттанса в зависимости от потенциала электрода при одинадцати частотах (от 40 гц до 20 кгц) и семи скоростях развертки потенциала (от 7 до 170 мв/сек). Установка создана инженером ВНИИ чермет И.Е.Брыксиним.

Измерения выполнены в растворах NaOH , KOH , CaOH , Ba(OH)_2 и в подщелочных растворах солей Na_2SO_4 , K_2SO_4 и Ca_2SO_4 . Щелочные растворы готовились неполным разложением соответствующих амальгам, а щелочные растворы с избытком соли получались в катодном пространстве при электролизе растворов соответствующих солей с разделенными катодом и анодом.

Токи обмена реакции (I) получены при пересчете экспериментальных значений емкостей и сопротивлений на элементы схемы Долина-Эршлера. Расчеты выполнены на БЭСМ-6 по программе, аналогичной использованной в работе /5/.

Нами было обнаружено, что некоторое растворение стекла под действием растворов NaOH и KOH приводит к возрастанию тока обмена реакции (I). Это, по-видимому, связано с адсорбцией на поверхности платины катионов кальция. Действительно, добавление солей катионов щелочно-земельных металлов к указанным растворам приводит к резкому возрастанию тока обмена реакции (I). Поэтому опыты проводились в условиях, когда щелочные растворы либо не приводились в контакт со стеклом, либо время контакта сводилось к минимуму. Ячейка для измерений была изготовлена из кварца, что предотвращало возможность появления катионов щелочно-земельных металлов в растворах.

Показано, что в чистых растворах NaOH и KOH анодно-катодная активация электрода приводит к некоторому возрастанию тока обмена реакции (I). Это связано, по-видимому, с тем, что небольшие количества адсорбированного кислорода повышают активность электрода по отношению к реакции (I). Если же опыты проводятся в присутствии небольших количеств катионов кальция или бария, то анодно-катодная активация приво-

дит к снижению тока обмена, вероятно, из-за десорбции этих катионов при анодных потенциалах. В таких условиях можно наблюдать некоторое возрастание тока обмена при восстановлении электрода.

Для изучения влияния pH раствора на ток обмена реакции (I) при постоянной концентрации соли и концентрации соли при постоянном pH раствора выполнены опыты в $0,02 \text{ н } K_2SO_4 + x \text{ н } KOH$; $I \text{ н } K_2SO_4 + x \text{ н } KOH$; $0,02 \text{ н } Cs_2SO_4 + x \text{ н } CsOH$ и $I \text{ н } Cs_2SO_4 + x \text{ н } CsOH$. Найдено, что при постоянном φ_{κ} (φ_{κ} - потенциал, отнесенный к обратимому водородному электроду в том же растворе) ток обмена реакции (I) возрастает с ростом pH при постоянной концентрации соли и с ростом концентрации соли при постоянном pH раствора.

Показано, что ток обмена реакции (I) возрастает с ростом специфической адсорбции катионов в ряду $Na^+ < K^+ < Cs^+ < Ba^{2+}$. В противоположность этому в кислых растворах, в которых протекает реакция $H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_{\text{адс}} + H_2O$, ток обмена падает с ростом специфической адсорбируемости катионов /6/. Специфическая адсорбция анионов в щелочных растворах снижает ток обмена реакции (I) в ряду $SO_4^{2-} \approx Cl^- < Br^- < I^-$. Эффективность действия анионов падает по мере роста pH, что вызвано уменьшением адсорбируемости анионов в щелочных растворах с ростом pH.

Совокупность полученных данных приводит к выводу, что в щелочных растворах на платине при анодных перенапряжениях протекает реакция (I) и кинетическое поведение адсорбированного водорода подчиняется теории замедленного разряда.

Л и т е р а т у р а

1. П.И.Долин, Б.В.Эршлер, Ж.физ.химии, 14, 886 (1940).
2. К.И.Розенталь, П.И.Долин, Б.В.Эршлер, Ж.физ.химии, 19, 601 (1945).
3. П.И.Залкинд, Б.В.Эршлер, Ж.физ.химии, 25, 565 (1951).
4. A.Matsuda, R.Notoya, J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 14, 165 (1966).

5. А.А.Яковлева, А.Н.Гримберг, Электрохимия, 6, 1478 (1970).
6. О.А.Петрий, А.Н.Фрумкин, В.А.Сафонов, И.Г.Шигорев, Электрохимия, 7, 1352 (1971).
-

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА АДСОРБЦИЮ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦИНКЕ**

А.И.Сиднин, В.В.Батраков

Московский государственный университет

Цинковый электрод по адсорбционному поведению приближается к ртути. На кривых дифференциальной емкости, измеренных на цинке в присутствии гексилового спирта и тетрабутиламмонийсульфата, наблюдаются характерные пики адсорбции-десорбции органического вещества, как и на ртутном электроде /1/. Представляло интерес изучить влияние структуры поверхности на адсорбируемость органических веществ на цинке. Некоторые сведения о влиянии вида грани на адсорбцию органического вещества на цинке даны в /2/.

В качестве электродов использовался поли- и монокристаллический цинк (грань (0001)), содержащий 99,999 % Zn. Грань (0001) получалась скалыванием монокристалла цинка при температуре жидкого азота. Электроды подвергались электрополировке в растворе фосфорной кислоты (см. методику в /1/). Емкость измерялась при 65 гц. Потенциалы приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

На рис.1 представлены кривые, измеренные на моно- и поликристаллическом цинке в присутствии гексилового спирта. Как видно из рис.1, структура поверхности оказывает влияние в первую очередь на ширину пика адсорбции-десорбции. Пик десорбции на грани (0001) значителен уже по сравнению с таковым на поликристаллическом электроде, что свидетельствует

об увеличении энергетической неоднородности поверхности при переходе от моно- к поликристаллическому электроду. Искажение формы пика десорбции на поликристаллическом электроде связано с выходом на поверхность граней разного индекса, что будет показано ниже.

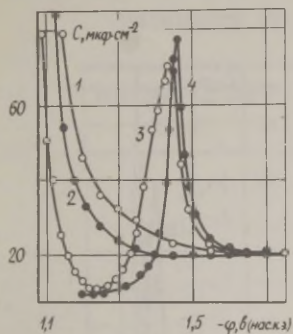


Рис. I.

Кривые дифференциальной емкости, измеренные на поликристаллическом цинке (1,3) и на грани (0001) монокристалла цинка (2,4) в растворе: 1,2 - 0,01 М KBr ; 3,4 - 0,01 М $KBr + 5 \cdot 10^{-2}$ М гексанол.

Влияние структуры обнаруживается также при сравнении хода C, φ -кривых в растворе фона в области более положительных потенциалов. Подъем C, φ -кривой, связанный, по-видимому, с адсорбцией OH^- -ионов, для поликристаллического электрода начинается при более отрицательных потенциалах по сравнению с гранью (0001).

В то же время измерение C, φ -кривых в присутствии анилина на фоне 0,01 н KBr показало, что заметного различия в ширине пиков десорбции для поликристаллического цинка и грани (0001) не наблюдалось. Последнее может быть объяснено малой величиной аттракционной постоянной, так как в этом случае наблюдаемые пики десорбции имеют достаточно большую ширину и влияние структуры поверхности на форму пиков менее заметно. Различие проявляется в величинах потенциалов пиков десорбции. Для грани (0001) пики десорбции смещены на 30-50 мВ в отрицательную сторону по сравнению с аналогичными пиками на поликристалле.

Влияние структуры более четко обнаруживается при изучении адсорбции тетрабутиламмонийиодида (ТБАИ), характери-

зущегося высокой аттракционной постоянной /3/. Как видно из рис.2 и 3 (кривая I), пики десорбции катионов тетрабутиламмония (ТБА), полученные на грани (0001), выше и почти в три раза уже, чем на поликристаллическом электроде. Значительные различия в высоте пиков десорбции проявляются при концентрации ТБАИ $\geq 3 \cdot 10^{-4}$ М, когда степень покрытия поверхности адсорбатом достаточно высока.

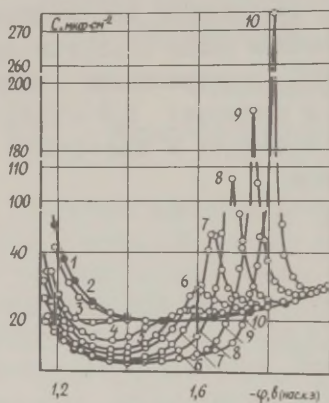


Рис.2.

Рис.2. Кривые дифференциальной емкости на грани (0001) монокристалла цинка в 0,1 М КI, содержащем ТБАИ: 1 - 0; 2 - 10^{-6} ; 3 - $3 \cdot 10^{-6}$; 4 - 10^{-5} ; 5 - $3 \cdot 10^{-5}$; 6 - 10^{-4} ; 7 - $3 \cdot 10^{-4}$; 8 - 10^{-3} ; 9 - $3 \cdot 10^{-3}$; 10 - 10^{-2} М.

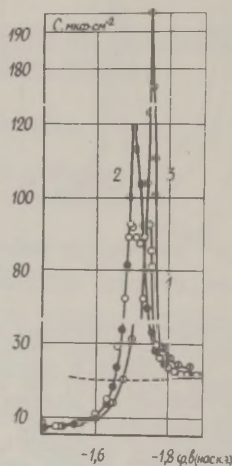


Рис.3.

Рис.3. Кривые дифференциальной емкости, измеренные в 0,1 М КI + $3 \cdot 10^{-3}$ М ТБАИ: 1 - поликристаллический цинк; 2 - набор призматических граней монокристалла; 3 - грань (0001). Пунктиром дана кривая в растворе фона на поликристаллическом электроде.

С ростом концентрации ТБАИ различие в высоте пиков емкости увеличивается (см. таблицу). Форма пиков десорбции указы-

вает на существование значительных сил притяжения между частицами вещества в адсорбционном слое, что объясняется совместной адсорбцией катионов ТБА и I^- -ионов.

Таблица

Высота пиков десорбции ($мкф/см^2$) в зависимости от концентрации ТБАИ (моль/л).

Концентрация ТБАИ	C_{max} (поли)	C_{max} (0001)
10^{-4}	26	29
$3 \cdot 10^{-4}$	39	47
10^{-3}	70	107
$3 \cdot 10^{-3}$	97	192
10^{-2}	122	275

Как следует из рис.3, на поликристаллическом электроде в ряде случаев наблюдается расщепление пиков адсорбции-десорбции. Расщепление пиков связано с наличием на поверхности поликристалла граней разного индекса. Сопоставление C, φ -кривых, измеренных на базисной грани (0001) и на призматических гранях ^{*}) монокристалла цинка, с результатами емкостных измерений на поликристалле (см. рис.3) позволяет считать, что первый пик ($\varphi = -1,69 - 1,70$ в) на поликристаллическом электроде связан с десорбцией ТБА с призматических граней, а второй ($\varphi = -1,75$ в) — с грани (0001). Различие в потенциалах десорбции можно связать с различием в величинах потенциалов нулевого заряда с базисной и призматической граней /4/ или с разной адсорбируемостью органического вещества на указанных гранях. Двухгорбые пики десорбции ТБАИ были также получены нами на монокристаллическом

^{*}) Рабочей поверхностью служила боковая сторона цилиндра, основание которого (базисная грань) было перпендикулярно оси цилиндра и изолировалось от раствора полистиролом.

электроде при одновременном контакте с раствором базисной и призматических граней.

Исходя из формы пиков десорбции ТБАИ можно заключить, что базисная грань является достаточно однородной поверхностью. Нарушение однородности грани приводит к изменению формы пиков. При деформации грани (0001) растяжением монокристалла на 100–150% от первоначальной длины высота пика уменьшается от 192 ± 4 до 166 ± 7 мкф/см² при концентрации ТБАИ $3 \cdot 10^{-3}$ М. Отжиг деформированного электрода приводит к восстановлению однородности поверхности (высота пика 191 ± 10 мкф/см²). Особенно большие изменения структуры грани происходят при зачистке грани стеклянным порошком и при бомбардировке поверхности ионами аргона с энергией 5–40 кэВ. В этом случае увеличивается шероховатость поверхности и изменяется текстура электрода. Пики десорбции ТБАИ уменьшаются по высоте, становятся более широкими и сдвигаются по потенциалу, что соответствует возрастанию энергетической неоднородности поверхности цинка.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Батраков, А.И.Сиднин, Электрохимия, 8, 122 (1972).
2. И.А.Абдуллин, В.А.Головин, И.В.Гудин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 52.
3. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, ДАН СССР, 129, 862 (1959).
4. А.Н. Frumkin, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 15, 61 (1967); А.Н. Frumkin, V.V. Batrakov, A.I. Sidnin, J. Electroanalyt. Chem., в печати.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КАДМИЯ

А.Г.Стромберг, В.Е.Городовых, Т.В.Гомза

Томский политехнический институт

Влияние адсорбции органических поверхностно - активных веществ (ПАВ) в большинстве случаев изучается на примере катодного процесса. Применение для этой цели анодно-катодной полихрографии позволяет расширить изучаемую область потенциалов и наблюдать закономерности влияния ПАВ в анодном процессе. Расчет кинетических параметров из экспериментальных данных можно проводить на основе теории необратимых анодно-катодных волн, развитой одним из авторов.

Адсорбированные на поверхности электрода органические молекулы могут оказывать влияние как на протекание собственно электрохимической стадии электродной реакции - перенос электрона, так и на проникновение реагирующих ионов к поверхности электрода. Эти виды торможения по разному отражаются на форме анодно-катодных волн. Транспортные затруднения вызывают понижение предельного тока. Изменение скорости процесса передачи электрона приводит к сдвигу потенциалов полуволн. По виду зависимости изменения предельного тока I от степени заполнения Θ поверхности электрода органическими молекулами можно судить о механизме торможения транспортной стадии - при простой блокировке поверхности зависимость $\Delta I/I$ от Θ линейная, если же проникновение сквозь слой адсорбированных молекул требует дополнительных затрат энергии, указанная зависимость носит экспоненциальный характер.

Изменение скорости собственно электрохимической стадии может быть вызвано как ψ' -эффектом, так и увеличением энергии активации процесса передачи электрона. Представление экспериментальных данных в координатах $\eta_{1/2} - \psi'_{1/2}$ позволяет определить механизм влияния адсорбции ПАВ на собственно электрохимическую стадию электродной реакции. При наличии только

ψ' -эффекта в этих координатах получается прямая линия, по наклону которой можно определить коэффициент переноса, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат – ток обмена в чистом растворе. Изменение энергии активации процесса переноса электрона вызовет отклонение зависимости $\eta_{1/2} - \psi'_{1/2}$ от линейной.

Эти соображения были проверены на примере влияния адсорбции β -нафта на электродные процессы на амальгамном кадмиевом электроде. Измерения потенциала выполнены относительно насыщенного каломельного электрода, фном служил 0,1 н раствор серной кислоты. Адсорбция β -нафта на ртути изучалась с помощью емкостных и электрокапиллярных измерений. Расчет ψ' -потенциала выполнен по методу Дамаскина.

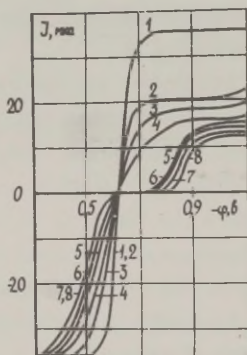


Рис. I.

Анодно-катодные волны кадмия; содержание β -нафта в растворе: 1 – 0; 2 – $1,22 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,22 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2,44 \cdot 10^{-4}$; 5 – $4,88 \cdot 10^{-4}$; 6 – $7,32 \cdot 10^{-4}$; 7 – $9,76 \cdot 10^{-4}$; 8 – $1,22 \cdot 10^{-3}$ М.

Введение в раствор β -нафта вызывает сдвиг потенциалов полуволи кадмия (рис. I). Одновременно понижается катодный предельный ток. Вероятно, адсорбированные молекулы β -нафта затрудняют проникновение ионов кадмия к поверхности электрода и в то же время тормозят процесс передачи электрона. Анодный предельный ток остается постоянным, что может быть результатом небольшого влияния адсорбированного слоя на слабо гидратированные ионы, образующиеся в анодном процессе. Зависимость $\Delta I/I$ от Θ имеет экспоненциальный характер в начальной области Θ , но увеличение концентрации β -нафта выше $2,5 \cdot 10^{-4}$ М ($\Theta = 0,38$) вызывает дальней-

ший рост $\Delta I/I$, вероятно из-за переориентации адсорбированных молекул в более вертикальное относительно поверхности электрода положение.

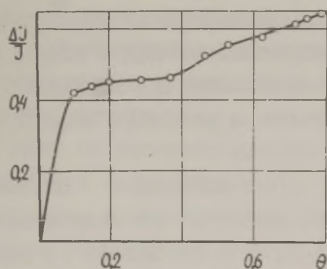


Рис.2.

Рис.2. Зависимость $\Delta I/I$ от θ для потенциала $-0,9$ в.

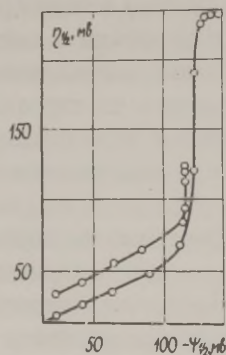


Рис.3

Рис.3. Зависимость $\eta_{1/2}$ от $\Psi'_{1/2}$ для катодного (1) и анодного (2) процессов.

В этой же области концентраций β -нафтаола наблюдается довольно резкое изменение хода зависимости $\eta_{1/2} - \Psi'_{1/2}$ (рис.3).

К ИЗУЧЕНИЮ АДСОРЕЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВОГО КАТОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Ю.К.Тамм, Т.Г.Сильк, Л.В.Тохвер, В.Э.Паст
Тартуский государственный университет

Большое значение при выявлении механизма катодного выделения водорода имеют сведения о наличии или отсутствии на поверхности катодно поляризуемого электрода атомарного водорода. Целью настоящей работы было изучение адсорбционных

свойств электрополированных никелевых электродов в щелочной среде в области низких и умеренных перенапряжений (до 0,5в). Измерения проводились в 0,5 М растворе КОН, приготовленном разбавлением концентрированной щелочи марки "ос.ч.". Растворы подвергались длительной катодной очистке на сменяемых серебряных и никелевых электродах. Исследуемые электроды изготавливались из никеля электроннолучевой плавки и перед каждым опытом подвергались механической зачистке кварцевым порошком и электрохимической полировке в растворе серной кислоты.

Зависимость перенапряжения η от логарифма плотности тока i имела характерную форму, аналогичную полученной ранее /1,2/. Особенностью η , $\lg i$ -кривой на никеле в щелочном растворе является существование при средних значениях η (от 0,18 до 0,30 в) прямолинейного участка, который характеризуется более низким значением коэффициента наклона $b = 0,08 - 0,09$ в по сравнению с $b = 0,11 - 0,12$ в остальных прямолинейных участках полулогарифмической кривой перенапряжения.

Наиболее подробно изучались закономерности изменения перенапряжения после отключения внешней поляризации или переключения катодного тока на анодный. Кривые спада перенапряжения (КСП) снимались с начальных перенапряжений $\eta_n = 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ и $0,50$ в. Некоторые КСП в координатах $\eta, \lg t$, где t - время, прошедшее с момента отключения внешней поляризации, приведены на рис.1. Исследования показали, что форма $\eta, \lg t$ -кривых зависит от величины η_n . Если η_n не превышает $0,40$ в, на $\eta, \lg t$ -кривых наблюдается одна прямолинейная область с коэффициентом наклона $b' = 0,07 - 0,08$ в, который по величине близок к коэффициенту наклона b средней части $\eta, \lg i$ -кривой. Прямолинейные участки $\eta, \lg t$ -кривых имеют тенденцию сдвигаться в сторону больших перенапряжений с увеличением η_n . По существу аналогичное расположение полулогарифмических КСП никелевого электрода наблюдается и в кислом растворе /3/. Однако в отличие от кислой среды КСП в щелочном растворе, из-

меренные с высоких η_H , имеют более сложную форму. При $\eta_H \geq 0,45$ в на η , lgt-кривых появляется область с более высоким значением b' (0,10-0,11 в) и эти кривые пересекают кривые спада, снятые с менее высоких η_H . Коэффициент наклона нижней части η , lgt-кривых, снятых с $\eta_H \geq 0,45$ в, имеет сравнительно низкие значения (около 0,060 в).

Поляризационные измерения показали, что ход η , lgt-кривых, измеренных с невысоких перенапряжений ($\eta \leq 0,4$ в) в сторону уменьшения η , не зависел от скорости снятия кривой. Если же поляризационные кривые измерялись начиная с более высоких перенапряжений, то нестационарные поляризационные кривые, измеренные осциллографически в импульсном режиме, были расположены ниже сравнительно медленно измеренных стационарных кривых. Нестационарные η , lgt-кривые имели в начальной части (высокие η) больший наклон, а в средней части наклон оказался меньше, чем наклон стационарной кривой при тех же перенапряжениях. Следовательно, полулогарифмическая кривая спада перенапряжения, снятая с $\eta_H = 0,5$ в (кривая 4, рис.1) сравнительно хорошо повторяет форму нестационарной поляризационной кривой.

По кривым спада перенапряжения рассчитывалась емкость C по формуле $C = - \frac{i}{d\eta/dt}$, где i - ток катодной реакции, $d\eta/dt$ - скорость изменения перенапряжения после отключения внешней поляризации /4/. Значения i определялись из поляризационной кривой при тех же η , что и $d\eta/dt$. При сравнительно высоких перенапряжениях (0,5-0,3 в) емкость имеет практически постоянное значение (20-25 мкф/см²). При более низких η емкость несколько увеличивается, причем перенапряжение, при котором начинается рост C , зависит от исходного перенапряжения (рис.2). При понижении величины η_H кривые емкости на рис.2 смещаются в сторону меньших значений C , что соответствует изменению расположения η , lgt-кривых 1, 2 и 3 на рис.1.

Определение емкости электрода при низких перенапряжениях производилось из кривых переключения катодного тока на

анодный по формуле $C = - \frac{i + i_a}{d\eta/dt}$, где i_a - включаемый анодный ток.

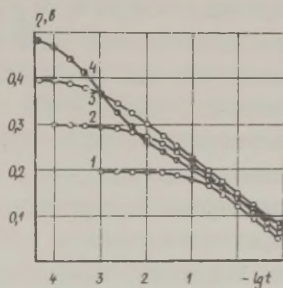


Рис.1.

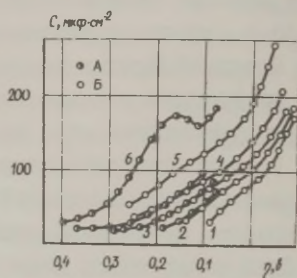


Рис.2.

Рис.1. Кривые спада перенапряжения никелевого электрода: 1 - $\eta_N = 0,20$; 2 - $\eta_N = 0,30$; 3 - $\eta_N = 0,40$; 4 - $\eta_N = 0,50$ в.

Рис.2. C, η -кривые никелевого электрода: 1 - $\eta_N = 0,1$; 2 - $\eta_N = 0,2$; 3 - $\eta_N = 0,3$; 4 - $\eta_N = 0,4$; 5, 6 - $\eta_N = 0,5$ в. А - рассчитанные из КСП, Б - рассчитанные из кривых переключения тока.

Как видно из рис.2, полученные описанным методом кривые емкости продолжают C, η -кривые, рассчитанные по результатам измерения КСП. На начальном участке общей C, η -кривой емкость имеет практически постоянное значение, отвечающее величине емкости двойного электрического слоя на никеле. На среднем участке кривой C растет, достигая при $\eta = 0$ в 100-150 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ в зависимости от η_N . После прохождения равновесного потенциала водородного электрода в данном растворе наблюдается более значительное возрастание емкости с ростом положительного потенциала электрода.

Исследование влияния величины i_a , т.е. скорости изменения потенциала, на определяемую емкость электрода пока-

зало, что i_a имеет наиболее существенное влияние на величину C в области положительных потенциалов. В этой области увеличение i_a вызывает значительное подавление величины емкости. В отличие от этого емкость в области перенапряжений $0,25-0$ в мало зависит от величины i_a и при более высоких перенапряжениях совсем не зависит от i_a . На основании полученных данных можно заключить, что наблюдаемая псевдоемкость никелевого электрода обусловлена двумя процессами, которые в разной степени зависят от скорости изменения потенциала, т.е. имеют различную необратимость. Можно предположить, что псевдоемкость в области низких катодных потенциалов обусловлена, в основном, ионизацией адсорбированного на поверхности никелевого электрода атомарного водорода, а значительный рост псевдоемкости при низких анодных потенциалах связан с ионизацией атомарного водорода, возникающего при диссоциативной адсорбции растворенного в электролите H_2 , и с началом адсорбции OH -радикалов /5, 6/.

Изучение влияния η_H на количество адсорбированного на никеле атомарного водорода, определенного по площади под C, η -кривой до $\eta = 0$ в с учетом емкости двойного слоя, показало, что с увеличением η_H наблюдается некоторый рост количества электричества Q , расходуемого на ионизацию адсорбированного водорода. Так, при $\eta_H = 0,2$ в $Q = 8 \pm 2$ мккул/см²; $\eta_H = 0,3$ в $Q = 10 \pm 2$ мккул/см² и $\eta_H = 0,4$ в $Q = 14 \pm 3$ мккул/см². Из этого следует, что при катодной поляризации на никелевом электроде накапливается лишь небольшое количество атомарного водорода (для ионизации мономолекулярного слоя водорода на никеле требуется 242 мккул/см² /7/).

Значительный интерес представляет исследование явлений, происходящих на никелевом электроде при $\eta > 0,4$ в. Как уже было отмечено, при этих перенапряжениях наблюдается изменение формы $\eta, \lg t$ -кривой (рис.1). Появление области с большим коэффициентом наклона может сказываться и на C, η -зависимости. В данном случае для расчета емкости применялись токи катодной реакции, определенные из нестационарной поля-

ризационной кривой. Поскольку нестационарная поляризационная кривая является более точным приближением к условиям снятия КСП, то рассчитанная таким образом псевдоемкость (кривая 6, рис.2) должна сравнительно точно характеризовать свойства электрода. Обнаруженная дополнительная псевдоемкость, по-видимому, связана с ионизацией атомарного водорода. Учитывая значительную необратимость ионизации указанного дополнительного водорода, которая проявляется в существенном сдвиге области перенапряжений, при которых происходит ионизация, с переходом от КСП к кривым переключения тока с разными значениями i_a , можно предположить, что этот дополнительный водород не находится непосредственно на поверхности никеля, а в некоторой степени в поверхностном слое электрода, т.е. является адсорбированным. Таким образом, на никелевом электроде, в зависимости от условий поляризации, может существовать как адсорбированный так и абсорбированный атомарный водород, проявляющий электрохимическую активность в широкой области катодных потенциалов.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Тамм, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1969).
2. Л.Тохвер, Ю.Тамм, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 265, 14 (1970).
3. Л.В.Тохвер, Ю.К.Тамм, В.Э.Паст, Настоящий сборник, стр. 253.
4. Л.Тохвер, Ю.Тамм, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971).
5. J.L.Weininger, M.W.Breiter, J.Electrochem.Soc., 111,707 (1964).
6. Гу Лин-ин, Н.А.Шумилова, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 3, 460 (1967).
7. Р.Х.Бурштейн, А.Г.Пшеничников, В.Д.Ковалевская, М.Е.Белыева, Электрохимия, 6, 1756 (1970).

РАВНОВЕСНЫЙ КИСЛОРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ГИДРОФОБИЗИРОВАННОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.Р.Тарасевич, Р.Х.Бурштейн, В.А.Богдановская

Институт электрохимии АН СССР

Вопросу о возможности получения обратимого кислородного потенциала посвящено значительное количество работ. В работах Бокриса, Хора и Деванатана /1-3/ показано, что в особо чистых кислых растворах можно получить значение обратимого кислородного потенциала на платиновых электродах, подвергнутых длительной анодной поляризации или окислению в азотной кислоте. Но потенциал электродов, полученных в этих условиях, недостаточно устойчив и поэтому не представлялось возможным исследовать поляризационные характеристики в условиях близких к равновесному потенциалу.

В данной работе был разработан метод, позволяющий получать стабильные значения обратимого кислородного потенциала в области $1,0 < \text{pH} < 14,0$. Для этой цели использован электрод, состоящий из платиновой сетки, на которую наносится слой дисперсной платины в смеси с фторопластом. Такой электрод подвергался окислению в атмосфере кислорода при 250°C . Количество адсорбированного кислорода составляет $\sim 1,9$ монослоя. При помещении электрода в тщательно очищенный раствор /4/ устанавливается потенциал $1,225 \pm 0,005$ в по водородному электроду в том же растворе (таблица, образец 1). Из данных, полученных по определению поверхности методом БЭТ и по кривым заряжения следует, что вся поверхность платины в таком электроде доступна адсорбции водорода и кислорода и составляет $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Значения, близкие к равновесному потенциалу, можно получить и на платинированной платине, подвергнутой гидрофобизации и окислению в атмосфере кислорода при 250°C (таблица, образец 2). Эти значения на 0,150 в положительнее потенциала гладкого платинового электрода, негидрофобизирован-

ного, но подвергнутого окислению при 200° (таблица, образец 3).

Для сохранения стабильного значения гидрофобизированного электрода с платиновым катализатором, электрод перемещался в газовую фазу таким образом, что касается электролита только нижним краем. Пленка электролита, имеющаяся на поверхности гидрофобизированного катализатора, обеспечивает протекание электрохимического процесса, затрудняет диффузию в электрод загрязнений из объема раствора и облегчает доступ кислорода к поверхности платины. Значение потенциала равно $1,225 \pm 0,005$ в сохраняется на таком электроде в течение 3-4-х суток.

Для подтверждения равновесного характера потенциала была исследована зависимость $\partial\varphi / \partial \lg P_{O_2}$. На рис. I показана зависимость потенциала без тока от парциального давления кислорода в 0,1 н КОН. $\partial\varphi / \partial \lg P_{O_2} \sim 0,015$ в, что совпадает со значениями коэффициентов в уравнении Нернста для системы O_2/H_2O . При изменении pH раствора на единицу потенциал смещается на $\sim 0,06$ в, относительно нормального водородного электрода. Введение в раствор перекиси водорода или двухзарядных катионов (Ca^{2+} , Ba^{2+}) вызывает снижение величины потенциала.

Таким образом, на полупогруженном гидрофобизированном электроде с платиновым катализатором удается воспроизводимо реализовать обратимый кислородный потенциал. Как указано в /5/, причиной, препятствующей достижению обратимого потенциала на платине является высокая прочность связи кислорода с поверхностью. На окисленной поверхности кислород адсорбируется в более подвижной форме, что при наличии весьма чистых растворов позволяет реализовать равновесие O_2/H_2O .

Поляризационные кривые кислородного электрода с платиновым катализатором изучались в растворе 0,1 н КОН, так как обратимый потенциал более устойчив в растворах с $pH > 10$. На рис. 2 представлены $\lg i, \varphi$ -кривые в области потенциалов 1,22 - 1,15 в в катодном направлении и 1,22 - 1,30 в в анодном направлении. Гистерезис между прямым и обратным ходом на этих участках кривых отсутствует.

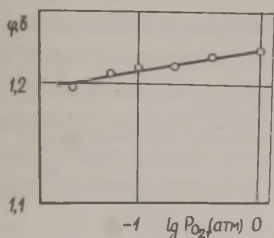


Рис.1

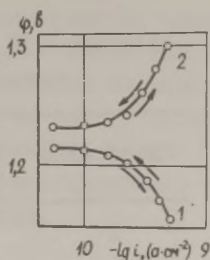


Рис.2.

Рис.1. Зависимость стационарного потенциала электрода с платиновым катализатором от парциального давления кислорода.

Рис.2. $\lg i, \varphi$ -кривые в растворе 0,1 N KOH, измеренные в катодном (1) и в анодном (2) направлениях.

Величина $\partial\varphi/\partial \lg i \sim 0,12$ в интервале потенциалов 1,20 – 1,15 в и 1,25 – 1,30 в. При увеличении катодной поляризации (рис.3) потенциал резко снижается до 1,0 в. После этого электрод ведет себя как обычный окисленный электрод и равновесное значение потенциала на нем не устанавливается. Равенство $\partial\varphi/\partial \lg i \approx \partial\varphi/\partial \lg P_{O_2}$ указывает на первый порядок реакции по кислороду в исследованной области потенциалов.

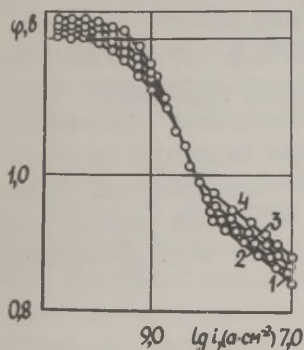


Рис.3.

Поляризационные кривые на погруженном гидрофобизированном электроде с платиновым катализатором в 0,1 N KOH при P_{O_2} (атм): 1 – 0,33 ; 2 – 0,42 ; 3 – 0,67 ; 4 – 1,0 .

Таблица

Величины $\varphi_{ст}$ (в) на электродах, подвергнутых различной обработке.

№ образца	Раствор	
	0,1 н КОН	0,1 н H ₂ SO ₄
1	1,226	1,220
2	1,225	-
3	1,070	1,050
4 *)	1,100	1,060

*) Гладкий анодно-катодно активированный электрод.

Наличие различных наклонов на поляризационной кривой свидетельствует об изменении механизма реакции в зависимости от поляризации. При малых поляризациях ($\Delta\varphi = 0,02$ в) с $\frac{\partial\varphi}{\partial\lg i} \sim 0,015$ в, по-видимому, сохраняется равновесие системы O₂/H₂O, что подтверждается малой величиной кажущейся энергии активации в этой области потенциалов ($A \sim 1,4$ ккал/моль). При увеличении поляризации от 1,2 до 1,15 в начинают сказываться кинетические ограничения. Здесь $\frac{\partial\varphi}{\partial\lg i} \sim 0,12$ в. Кажущаяся энергия активации в этом случае составляет $A_0 \sim 4$ ккал/моль. (A_0 - энергия активации при $\varphi \approx 1,23$ в). На восстановленном электроде в 0,1 н КОН $A_0 \sim 18,5$ ккал/моль. Это подтверждает предположение о качественно новом состоянии поверхности платины, которое достигается при окислении платинового электрода. Восстановление кислорода на такой поверхности протекает в энергетически более выгодных условиях.

Одним из критериев при выборе механизма реакции является стехиометрическое число ν . Оно может быть рассчитано из соотношения

$$\nu = \frac{4Fi_0}{RT} \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta \rightarrow 0}$$

Величина ν , найденная этим способом, составляет 0,8 - 1,5.

Следовательно, замедленная стадия повторяется один раз, ее может быть стадия адсорбции, разрыв 0-0 связи или присоединение электрона к адсорбированной молекуле кислорода.

Из полученных данных следует, что при использовании гидрофобизированного платинового электрода можно исследовать кинетику электровосстановления молекулярного кислорода при потенциалах близких к равновесному.

Л и т е р а т у р а

1. J.P.Noare, J.Electrochem.Soc., 112, 849 (1965).
2. J.O'M.Bockris, A.K.M.Shamsul Huq., Proc.Roy.Soc., 237A, 277 (1956).
3. M.Watanabe, M.A.V.Devanathan, J.Electrochem.Soc., III, 615 (1964).
4. М.Р.Тарасевич, В.А.Богдановская, Электрохимия, 7, 1072 (1971).
5. В.Н.Нестерова, А.Н.Фрумкин, Ж.физ.химии, 26, 1178 (1952).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВИСМУТЕ

Т.Т.Тенно, У.В.Палым

Тартуский государственный университет

Влияние строения двойного электрического слоя на скорость катодного выделения водорода до настоящего времени количественно мало исследовано. Количественная проверка основного уравнения теории замедленного разряда с учетом параметров двойного электрического слоя проведена на ртутном электроде при потенциалах $\varphi_a < -0,4$ в (φ_a - потенциал относительно потенциала нулевого заряда) /1/ и на жидком /2/ и

твердом /3/ галлии. В данной работе излагаются результаты исследования влияния строения двойного слоя на перенапряжение водорода на висмутовом электроде при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда висмута $\varphi_{\varepsilon=0}$, где двойные слойные эффекты проявляются наиболее ярко.

Измерения проводились на висмутовом стержне с гладкой оплавленной поверхностью и на твердом каплевидном висмутовом электроде в растворах HClO_4 , а также в растворах LiClO_4 с добавками LiClO_4 . Большое внимание при измерениях было обращено на очистку реактивов и на удаление из исследуемых растворов посторонних примесей и растворенного кислорода /4/. Поляризационные измерения были проведены на изучаемом электроде лишь после почти полного вытеснения растворенного кислорода пропусканием через раствор чистого газообразного водорода. Для обескислороживания растворов требовалось обычно 20–25 часов при постоянном соблюдении определенного режима поляризации. Следует отметить, что те измерения, которые проводились в растворах различного состава с целью выяснения зависимости перенапряжения от pH и содержания электролитов в системе, были выполнены на одном и том же электроде.

Полученная в данной работе зависимость перенапряжения η от логарифма плотности тока $\lg i$ в случае всех изученных растворов оказывается в широком интервале i (10^{-2} – 10^{-8} a/cm^2) кривой линией, наклон ν которой уменьшается при снижении η (рис. I, кривые 1, 2). Наряду со стационарными кривыми в некоторых измерениях были сняты η , $\lg i$ -кривые в нестационарном режиме при быстром переключении плотности тока от исходного значения i_0 на различные величины i . Изменение перенапряжения регистрировалось осциллографически. Составленные таким путем η , $\lg i$ -кривые совпадают в изучаемом интервале плотностей тока ($i > 5 \cdot 10^{-7}$ a/cm^2) со стационарными η , $\lg i$ -кривыми в пределах ошибок эксперимента. Совпадение η , $\lg i$ -кривых, измеренных различными скоростями, говорит о том, что состояние поверхности металла в интервале изучаемых поляризации не изменяется.

Поскольку нами ранее показано, что катодное выделение водорода на висмуте в кислой среде лимитируется стадией замедленного разряда ионов гидроксония /5-7/, то криволинейный вид $\eta, \lg i$ -кривых должно соответствовать требованиям основного уравнения теории замедленного разряда, учитывающего изменение строения двойного электрического слоя с перенапряжением

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{H_3O^+} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (I)$$

где соответствующие символы имеют общепринятое значение.

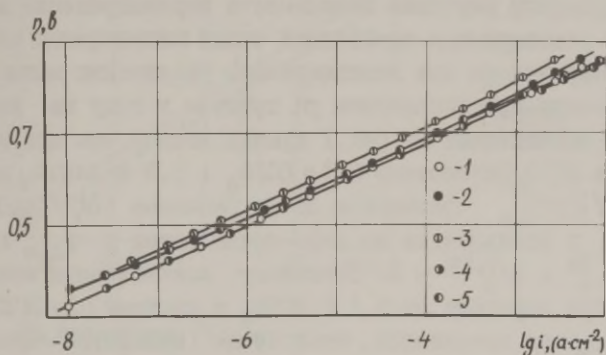


Рис. I. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в растворах: 1,4 - 1 н $HClO_4$; 2,5 - 0,1 н $HClO_4$; 3 - 0,1 н $HClO_4$ + 0,9 н $LiClO_4$; (4,5 - теоретические кривые).

Можно предположить, что отклонение $\eta, \lg i$ -кривых от прямой линии обусловлено значительным изменением ψ_1 -потенциала при приближении к $\psi_{\epsilon=0}$ висмута и при изменении концентрации электролита в растворе. Для проверки этого предположения нами были измерены значения емкости двойного слоя с помощью импедансного моста Р-568 и на основе этих результатов были рассчитаны параметры, характеризующие диффузность двойного слоя в исследованных растворах.

Так как анионы ClO_4^- на висмуте в области потенциалов

катодного выделения водорода практически не адсорбируются специфически /8/, то было сделано предположение, что в первом приближении ψ_1 -потенциал может быть заменен в уравнении (I) значением потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 /9, 10/. Значения ψ_0 были рассчитаны для соответствующих растворов из данных переменноточковых измерений. Применение значений ψ_0 в кинетическом уравнении замедленного разряда вместо ψ_1 дало возможность определить из наклона ($\alpha F/2,3 RT$) зависимости ($\lg i + F \psi_1/2,3 RT$) от $(\eta - \psi_1)$ значение коэффициента переноса, который получился $\alpha = 0,61 \pm 0,01$ (рис.2). Результаты изучения зависимости перенапряжения водорода от pH раствора при постоянной общей концентрации электролита и измерения η при десятикратном увеличении концентрации электролита при постоянном pH привели к тому же значению α . Из приведенных на рис.1 кривых видно, что при переходе от I н $HClO_4$ к системе 0,1 н $HClO_4 + 0,9$ н $LiClO_4$ величина $(\partial \eta / \partial pH)_{i,c}$ равняется 35 мв. Значение $(\partial \eta / \partial \lg c)_{i,pH}$ зависит от η и уменьшается по мере приближения к $\varphi_{\epsilon=0}$ висмута, где $\psi_0^{In} = \psi_0^{0,In} = 0$. Поскольку концентрация ионов гидроксония при переходе от 0,1 н $HClO_4$ к системе 0,1 н $HClO_4 + 0,9$ н $LiClO_4$ не изменяется, то в точке нулевого заряда кривые 2 и 3 (рис.1) должны пересекаться, однако в данной работе не удалось провести измерения до точки пересечения, хотя тенденция сближения обеих кривых проявляется четко (рис.1).

Количественная проверка уравнения (I) при потенциалах, близких к $\varphi_{\epsilon=0}$, проводилась путем сопоставления $\eta, \lg i$ -кривых, рассчитанных по уравнению (I), с опытными кривыми для 0,1 н, а также I н растворов $HClO_4$. Постоянная a , входящая в уравнение (I), определялась из зависимости величины $(\eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1)$ от $\lg i$. При $i = 1 \text{ а/см}^2$ в I н растворе $HClO_4$ можно считать, что $\eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 = a$. Рассчитанные по уравнению (I) $\eta, \lg i$ -кривые изображены на рис.1 (кривые 4 и 5). Рисунок показывает, что экспериментальные и теоретические $\eta, \lg i$ -кривые совпадают относительно хорошо при $\eta <$

$< 0,75$ в (среднее отклонение не превышает 2–3 мВ). При $\eta > 0,75 - 0,8$ в опытные поляризационные кривые начинают отклоняться от теоретических. Наблюдаемое отклонение, т.е. небольшое повышение наклона опытных $\eta, \lg i$ -кривых до I00–I05 мВ, связано, видимо, с некоторыми специфическими свойствами висмута.

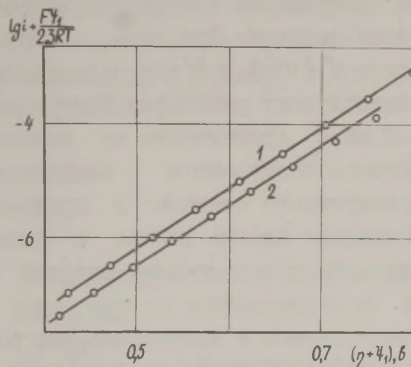


Рис.2.

Исправленные тафелевские зависимости катодного выделения водорода на висмуте для растворов: 1 – In HClO_4 ; 2 – 0,1N HClO_4 .

Из уравнения (I) вытекает, что сдвиг $\eta, \lg i$ -кривых при данной плотности тока

$$\Delta\eta = \eta_{0,1\text{H}} - \eta_{1\text{H}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} (\psi_1^{0,1\text{H}} - \psi_1^{1\text{H}}) - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln 0,1 \quad (2)$$

должен повышаться по мере приближения к $\varphi_{\varepsilon=0}$ висмута. В уравнении (2) слагаемое $[(1-\alpha) RT/\alpha F] \ln 0,1$ не изменяется, а слагаемое $[(1-\alpha)/\alpha] \Delta\psi_1$ уменьшается по мере приближения к $\varphi_{\varepsilon=0}$, то значение $\Delta\eta$ повышается при уменьшении перенапряжения. Этот вывод хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными (кривые 1 и 2 на рис.1).

Согласно уравнению (I) изменение диффузности двойного слоя с перенапряжением должно приводить и к изменению наклона полупологарифмических кривых спада перенапряжения, получаемых после мгновенного прекращения внешней поляризации. Этот вывод проверялся изучением кривых спада перенапряжения, из которых рассчитались значения емкости C по уравнению /II/

$$i_t = -C \left(\frac{\partial \eta_t}{\partial t} \right)_{t=t}$$

где i_t — плотность тока, соответствующая величине $\eta = \eta_t$ на стационарной поляризационной кривой (η — перенапряжение по истечении времени t от момента прекращения внешней поляризации). Из кривых спада перенапряжения также была рассчитана зависимость η_t от $\lg t$. Полученные полулогарифмические кривые спада являлись кривыми линиями. При этом, значения наклона зависимости η_t от $\lg t$ (b') и η от $\lg i$ удовлетворительно совпадают в соответствующих растворах. Рассчитанные по уравнению (3) величины C от η практически не зависят и равняются в случае каплевидного висмутового электрода в среднем 17 мкФ/см^2 и для висмутового стержня в среднем 20 мкФ/см^2 . Эти результаты совпадают весьма хорошо с данными импедансных измерений на висмуте с совершенно гладкой поверхностью /12/.

Совпадение наклона стационарных и нестационарных поляризационных кривых с величиной b' и двойнослойные значения емкости в широком интервале потенциалов еще раз подтверждают сделанный ранее вывод об отсутствии на висмуте электрохимически активного водорода в обнаруживаемых количествах. Таким образом, результаты данной работы являются количественным доказательством применимости теории замедленного разряда ионов гидроксония на висмуте в кислой среде в случае отсутствия специфической адсорбции ионов на электроде.

Л и т е р а т у р а

1. В.С.Багоцкий, ДАН СССР, 58, 1387 (1947).
2. И.А.Багоцкая, Е.А.Потапова, Электрохимия, 7, 1849 (1971).
3. И.А.Багоцкая, Т.И.Халтурина, Электрохимия, 8, 402 (1972).
4. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
5. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Ж.физ.химии, 38, 773 (1964).
6. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 1, 602 (1965).
7. Т.Т.Тенно, В.А.Слет, У.В.Пальм, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 361.

8. Р.Я.Пуллеритс, Кандидатская диссертация, Тарту 1970.
 9. A.Frumkin, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, V.1, Ed. P.Delahay, N.Y.-London, 1961, p. 65.
 10. Л.И.Кришталюк, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту 1970, стр.204.
 11. E.Gileadi, B.E.Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, V.3, Ed. J.O'M.Bockris and B.E.Conway, London, Butterworths, 1964, p. 347.
 12. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, *Электрохимия*, 2, 604 (1966).
-

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Л.В.Тохвер, Ю.К.Тамм, В.Э.Паст
Тартуский государственный университет

В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния способа подготовки поверхности электрода на перенапряжение катодного выделения водорода в 0,5 н растворе серной кислоты. Исследуемыми объектами служили электроды из никеля электроннолучевой плавки /1/. Применялись следующие способы подготовки поверхности электрода: А - механическая зачистка кварцевым порошком, кипячение в 10% растворе КОН, ополаскивание бидистиллятом; Б - после подготовки по А электрохимическая полировка в растворе серной кислоты (уд. пл. 1,6 г/см³) при плотности тока ~ 100 ма/см², ополаскивание бидистиллятом; В - после подготовки по А прокаливание в атмосфере чистого сухого водорода при температуре 500°С в течение двух часов; Г - после подготовки по Б прокаливание в атмосфере водорода.

Измерения проводились в 0,5 н растворе серной кислоты, приготовленном из дважды перегнанной серной кислоты марки

"х.ч." и дополнительно очищенном на сменяемых серебряных и электрополированных никелевых катодах в течение 40–50 часов.

Типичные результаты поляризационных измерений представлены на рис.1. Из рисунка видно, что способ подготовки поверхности электрода влияет как на величину перенапряжения η , так и на коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой b . Наиболее низкое перенапряжение наблюдается на электродах с механически обработанной поверхностью. Прокаливание этих электродов в атмосфере водорода значительно повышает перенапряжение (аналогичные результаты были получены в /2/), однако оно не достигает значений, наблюдаемых на электродах типа Г. Сравнение результатов измерений перенапряжения водорода на никелевых электродах, прокаленных в атмосфере водорода, полученных в настоящей работе и в /3, 4/, показывает хорошее совпадение коэффициентов наклона η , $\lg i$ -кривых, причем перенапряжение при равных плотностях тока в настоящей работе несколько выше. В данной работе получена прямолинейная зависимость η от $\lg i$ в более широкой области плотностей тока (3 – 3,5 порядка), чем ранее.

Значительное влияние оказывает прокаливание в атмосфере водорода на коэффициент наклона поляризационных кривых в случае электродов с электрополированной поверхностью. В этом случае b уменьшается с 0,135–0,145 в до 0,095–0,100 в. Также наблюдается влияние способа обработки поверхности никелевого электрода на стационарный потенциал φ_c без внешней поляризации. Наименее отрицательный потенциал имеют электроды с электрополированной поверхностью ($\varphi_c = -0,02 - -0,04$ в) и наиболее высокие отрицательные потенциалы имеют электроды типа В ($\varphi_c = -0,08 - -0,10$ в). Это указывает на значительное влияние способа подготовки поверхности на потенциал саморастворения никеля.

Для более подробного изучения состояния поверхности никелевых электродов в процессе катодного выделения водорода снимались кривые спада перенапряжения после отключения внешней поляризации (КСП). На рис.2 представлены некоторые КСП, снятые с различных начальных перенапряжений η_n в координа-

тах η , $\lg t$, где t - время, прошедшее с момента отключения внешней поляризации. η , $\lg t$ -кривые имели хорошо выраженную прямолинейную область с коэффициентом наклона b' , величина которого в пределах одного типа подготовки электродов практически не зависела от η_H и в некоторой степени зависела от способа подготовки поверхности. При низких η наблюдалось уменьшение b' , связанное с саморастворением никеля. Из рис.2 видно, что с увеличением η_H η , $\lg t$ -кривые сдвинуты параллельно в сторону больших t .

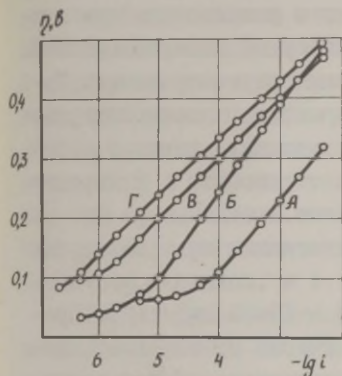


Рис.1

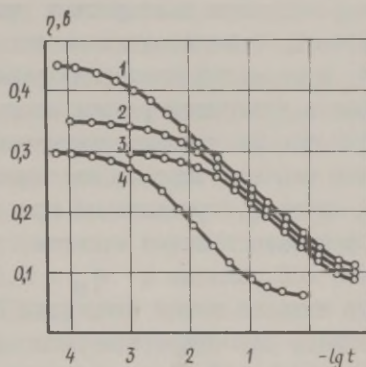


Рис.2.

Рис.1. Поляризационные кривые никелевого электрода с разным способом подготовленной поверхностью.

Рис.2. Кривые спада перенапряжения на электроде В : 1 - $\eta_H = 0,45$ в; 2 - $\eta_H = 0,35$ в ; 3 - $\eta_H = 0,30$ в и на электроде А : 4 - $\eta_H = 0,3$ в.

Аналогичное явление было обнаружено в /5/, где это связывалось с различием в активности никелевого электрода при разных начальных перенапряжениях. Сопоставление коэффициентов наклона полулогарифмических поляризационных кривых и КСП показывает, что во всех случаях b' несколько меньше b , нап-

пример, в случае электродов В и Г $b = 0,095-0,100$ и $b' = 0,085-0,090$ в.

Емкость никелевых электродов рассчитывалась из КСП по формуле

$$C = - \frac{i}{d\eta/dt}$$

где i - скорость катодного выделения водорода при данном η , определенная из поляризационной кривой, $d\eta/dt$ - скорость изменения перенапряжения после отключения внешней поляризации при том же перенапряжении /6/. Если наклон поляризационной кривой зависит от скорости ее измерения, то более точные результаты дает расчет емкости с использованием плотностей тока, определенных из нестационарной поляризационной кривой, измеренной в сторону уменьшения перенапряжения. Измеренные в настоящей работе стационарные и нестационарные поляризационные кривые практически совпадали, поэтому результаты расчета емкости не зависели от способа измерения η , $\lg i$ -кривой, применяемой при расчете.

Сравнение величин емкости, рассчитанных из начальных участков КСП, снятых с $\eta_n = 0,3-0,4$ в, показало, что наименьшую емкость имеют электроды Б ($C = 18-20$ мкф/см²). Прокаливание в атмосфере водорода практически не изменяет величину емкости. Электроды А имеют значительно более развитую поверхность ($C = 110-140$ мкф/см²), величина которой в результате прокаливания в водороде уменьшается в 2,5 - 3,5 раза, но все же остается больше по сравнению с электрохимически полированной поверхностью. Если теперь построить η , $\lg i$ -кривые с учетом фактора шероховатости поверхности, то кривые перенапряжения, измеренные на электродах типа В и Г, практически совпадают, но кривые перенапряжения на электродах А все же остаются ниже других. Эти исследования показывают, что при температуре 500⁰С происходит значительное изменение свойств никелевых электродов. Механическая обработка сильно деформирует поверхностный слой электрода, в результате чего он имеет большую активность, и ускоряет разряд ионов водорода. Прокаливание в атмосфере водорода вызы-

вает значительную рекристаллизацию никеля /1/ и снижение концентрации дефектов на поверхности электрода /7,8/. В результате этого энергия связи металл-водород уменьшается и перенапряжение повышается. В случае электрополированных электродов прокаливание в водороде повышает перенапряжение в области низких плотностей тока, но при более высоких плотностях тока перенапряжение изменяется мало, т.е. прокаливание понижает коэффициент наклона b . Возможно, что на электрополированных никелевых электродах имеются участки поверхности, где разряд ионов водорода идет с меньшим перенапряжением, например, в связи с некоторой адсорбцией сульфат-ионов на этих участках и сдвигом ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону. В области высоких η поверхность никелевого электрода приобретает отрицательный заряд (имеются данные о положении точки нулевого заряда никеля при потенциале $-0,3$ в /9/), сульфат-ионы десорбируются и η повышается. При прокаливании электрода в водороде эти участки исчезают и области с пониженным значением перенапряжения не наблюдается.

Расчет емкости вдоль КСП показал, что в области перенапряжений от $0,4-0,2$ в емкость электродов не изменяется или увеличивается незначительно с понижением перенапряжения. На основе этого можно заключить, что в этой области перенапряжений не наблюдается заметного накопления электрохимически активного водорода на поверхности никелевых электродов.

Л и т е р а т у р а

1. А.Л.Тихоновский, Авт. сварка, 1964, вып. 8, 54.
2. В.Э.Паст, З.А.Иофа, Ж.физ.химии, 33, 1230 (1959).
3. П.Луковцев, С.Левина, А.Фрумкин, Ж.физ.химии, 13, 916 (1939).
4. J.O'M. Voskris, E.C.Potter, J.Chem.Phys., 20, 614 (1952).
5. Г.Весман, К.Кабин, В.Паст, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 193, 65 (1966).
6. Л.Тохвер, Ю.Тамм, В.Паст, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 289, 3 (1971).
7. H.Uhara, S.Rishimoto, T.Hikino, Y.Kageyama, H.Hamada, Y.Numata, J.Phys.Chem., 67, 996 (1963).
8. Ю.А.Батракова, В.В.Батраков, З.А.Иофа, Электрохимия, 7, 1008 (1971).
9. В.Л.Хейфец, Б.С.Красиков, Ж.физ.химии, 31, 1992 (1957).

К СТРОЕНИЮ ГРАНИЦЫ ПЛАТИНА-РАСТВОР ПРИ ПОТЕНЦИАЛАХ 1,2 - 3,5 В (0.В.Э.)

Ю.М.Турин, Г.Ф.Володин, В.И.Наумов, Л.А.Смирнова

Горьковский политехнический институт

Анионная обкладка ионного двойного слоя на платине при высоких анодных потенциалах термодинамически неустойчива и существенную роль в распределении потенциала на границе электрод-раствор играют адсорбированные диполи, образующиеся при разряде воды и анионов ($O_{адс}$, $OH_{адс}$, $HSO_4_{адс}$ и т.д.) /1, 2/. В этой связи комплексом электрохимических методов (поляризационных и потенциодинамических i, φ -кривых, моста переменного тока и др.) нами исследовались окисные и хемосорбционные пленки на анодноокисленной платине в кислых и щелочных растворах в отсутствие и в присутствии неорганических и органических ингибиторов реакции выделения кислорода (РВК) /3, 4, 5/.

На гладкой платине при высоких анодных потенциалах могут образоваться пленка хемосорбированных поверхностных соединений, толщина которой имеет предел в один-несколько слоев в пересчете на адсорбированные атомы кислорода $O_{адс}$ и фазовый окисел толщиной в десятки слоев в пересчете на $O_{адс}$ /5, 6, 7/. Эти типы окислов сосуществуют друг с другом и, отличаясь свойствами, восстанавливаются электрохимически порознь в виде отдельных площадок на кривых заряжения или пиков на потенциодинамических i, φ -кривых (рис. 1А).

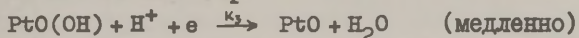
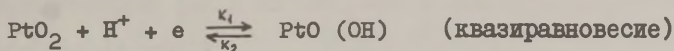
Хемосорбционная пленка по составу неоднородна и при $\varphi = 1,4 - 2,2$ в состоит из двух качественно различных поверхностных соединений. Одно из них характерно для $\varphi < 1,4$ в и является монослоем формального состава PtO , другое с формальной стехиометрией $PtO_{2,0-2,5}$ закрывает электрод монослоем при $\varphi > 2,2$ в (так называемый "пределный окисел") /4-5/.

"Пределный окисел" восстанавливается в области первых

двух пиков на i, φ -кривых (рис. 1А). Восстановление в области первого пика описывается уравнением:

$$i = 4F \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} e^{-\frac{3F\varphi}{2RT}} - 5\theta,$$

где θ - доля поверхности, покрытая окислами, восстанавливающимися в области первого пика. Восстановление соответствует следующей формальной схеме:



Предполагается, что в области второго пика i, φ -кривой восстанавливаются промежуточные частицы восстановления хемосорбционного комплекса (продукты неполного окисления растворителя и компонентов фона), отличающиеся от $\text{PtO}(\text{OH})$ и PtO и включающиеся в состав поверхностного соединения при $\varphi > 1,6$ в.

Фазовые окислы, восстанавливающиеся в области третьего пика (рис. 1А), образуются в оптимальной области потенциалов /5, 7/. Как видно из рис. 1, нижняя граница этой области лежит при $\varphi = 2,1$ в, при котором поверхность предварительно закрывается монослоем PtO_2 . Верхняя граница смещается в область положительных потенциалов с увеличением температуры и разбавлением раствора серной кислоты. Фазовый окисел не является плотнотакрывающим и формируется на относительно небольшом числе активных мест поверхности электрода, являющихся, вероятно, дефектами плотнотакрывающего квазикристаллического "предельного окисла" /5/.

Для уточнения строения границы электрод-раствор изучены некоторые свойства неравновесной емкости C , измеренной при высокой частоте переменного тока и являющейся одним из элементов эквивалентной схемы платинового анода /2, 8/. Обнаружено снижение емкости по мере перехода PtO в PtO_2 , при адсорбции на электроде органических ионов и молекул (или продуктов их окисления), повышение емкости при адсорбции катионов Na^+ , K^+ , Cs^+ , La^{3+} и аниона SO_4^{2-} (рис. 2).

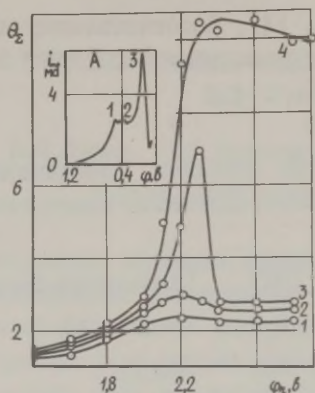


Рис.1.

Рис.1. Зависимость $\theta_0 = Q_0/2Q_H$ от потенциала окисления в I в H_2SO_4 при $t = 20^\circ$ (1), 40° (2), 60° (3) и 80° (4), $\tau_{ox} = 2$ мин.

A. 1, φ -кривая полученная после окисления Pt электрода в I в H_2SO_4 при $t = 80^\circ$, $\varphi_{ox} = 2,3$ в и $\tau_{ox} = 2$ мин. Крутизна импульса $v = 40$ в/сек.

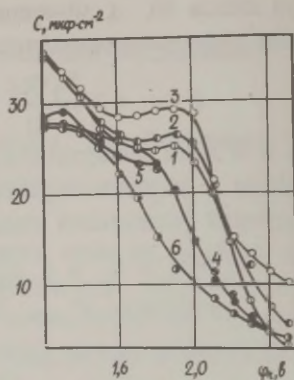


Рис.2.

Рис.2. C, φ -кривые Pt анода в I в H_2SO_4 (1) и с добавками $1 \cdot 10^{-1}$ г-ион La^{3+} (2), $1 \cdot 10^{-1}$ г-ион Cs^+ (3), $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион $(C_2H_5)_4N^+$ (4), $1 \cdot 10^{-2}$ М капроновой кислоты (5), $1 \cdot 10^{-2}$ М амилового спирта (6).

Эти данные позволяют предполагать наряду с дипольными хемосорбционными слоями существование ионного слоя, по крайней мере до 2,5 в (см. также /2/).

Полученные результаты на базе модели двух параллельных конденсаторов (PtO и PtO₂; окисная пленка с включением и без включения органических соединений и т.д.) наряду с данными по вытеснению окислов и торможению РВК ингибиторами /4/ в развитие данных /9-12/ использованы для определения адсорбции различных частиц на окисленной платине. На основе

данных /10-12/ и проведенных нами исследований /4/ показано, что кроме известной характеристической области адсорбции при потенциалах двойного участка кривой заряжения имеется область адсорбции (спиртов, кислот, кетонов, нитрилов, амидов, галоидзамещенных алифатических и ароматических спиртов, тиомочевин, бутадиена, роданид-, гексацианоферрат-, бихромат-, сульфат-анионов, катионов Na^+ , K^+ , Cs^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ и др.), расположенная как в кислых, так и в щелочных растворах при $1,6 \text{ в} < \varphi < 2,5 \text{ в}$. В начале этой области адсорбция различных по природе веществ растет, проходит через максимум при $\varphi = 2,1 - 2,2 \text{ в}$ (т.е. при потенциале заполнения анода монослоем "предельного окисла") и далее спадает (рис. 3). Не исключено, что при $\varphi > 2,6 \text{ в}$ имеется новый подъем адсорбции и, возможно, еще один максимум адсорбируемости.

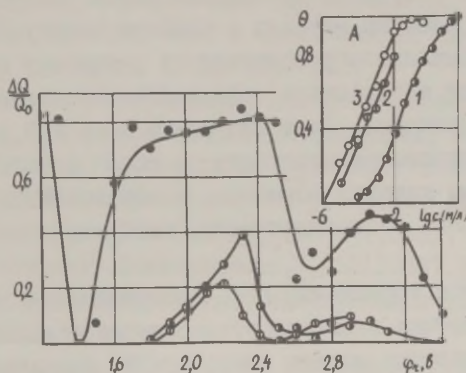


Рис.3.

Изменение $\Delta Q / Q_0$ в зависимости от потенциала. $\Delta Q = Q_0 - Q$ - убыль количества окислов под действием ингибиторов: 1 - $1 \cdot 10^{-2}$ М капроновая кислота; 2 - $7 \cdot 10^{-5}$ М дифторселилкарбинол; 3 - $3 \cdot 10^{-3}$ М тиомочевина. Q_0 - количество окислов в растворе фона: $\text{In } \text{H}_2\text{SO}_4$ (1,3) и $\text{In } \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-1}$ М CH_3OH (2). А. Изотермы адсорбции ацетонитрила (1), амилового спирта (2) и тиомочевины (3) на платиновом аноде. $\theta = (Q_0 - Q) / (Q_0 - Q_{\text{пред}})$ (1,3) и $\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_{\text{пред}})$ (2), $\text{In } \text{H}_2\text{SO}_4$, $\varphi_{\text{ох}} = 2,2 \text{ в}$.

Такие максимумы наблюдались при адсорбции сульфат - аниона /I2/ и в данной работе при адсорбции тиомочевины (возможно, также в виде окисленной серы) вблизи 3,0-3,1 в. В области 1,7-2,4 в и выше 2,6 в адсорбция необратима, а изотермы адсорбции исследованных веществ, как и ранее найденные изотермы адсорбции бутадиена /9/, относятся к логарифмическому типу с фактором неоднородности 8-12 (рис. 3А). Заполнение электрода зависит от природы адсорбата, в том числе от природы и числа функциональных групп и заместителей в исходной молекуле адсорбата. Существование ряда обособленных областей адсорбции, мало зависящих по потенциалам от природы адсорбата, указывает на наличие различных по природе адсорбционно активных состояний платинового анода. Предполагается, что переход поверхности в адсорбционно активное состояние при $\varphi > 1,5$ в обусловлено выходом ионов Pt(IV) и, возможно, Pt(II) из решетки металла в окисную пленку. Последние играют роль комплексообразователя и адсорбция происходит путем включения адсорбата в состав поверхностного комплекса в качестве лигандов. Спад адсорбции выше 2,5 в связывается с электроокислением адсорбата, а новый подъем адсорбции при $\varphi > 2,6$ в связан, возможно, с образованием поверхностного радикального соединения типа, постулированного Веселовским /1, I2/.

Анализ кинетики торможения РВК, адсорбционные измерения, данные по кинетике электровосстановления окислов указывают на справедливость модели равномерной неоднородности поверхности платинового анода вплоть до потенциалов $\varphi = 3,0$ в с фактором неоднородности 8-12 /3, 4/.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Веселовский, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 239.
2. А.А.Яковлева, В.И.Веселовский, Электрохимия, 6, I478 (1970); 7, 683 (1971).
3. Г.Н.Афоньшин, Г.Ф.Володин, Ю.М.Турин, Электрохимия, 7,

1338 (1971).

4. Д.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, *Электрохимия*, 5, 1203 (1969); 6, 1186 (1970); 7, 1309 (1971); В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Г.Н.Афоньшин, Д.М.Тюрин, *Электрохимия*, 7, 1872 (1971).
5. Г.Ф.Володин, Д.М.Тюрин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 124; Г.Г.Громико, Г.Ф.Володин, С.Н.Постников, Д.М.Тюрин, Труды Горьковского политехнического ин-та им. А.А.Жданова, Трение, смазка, износ, 27, 5 (1971).
6. А.Д.Обручева, *Ж.физ.химии*, 26, 1448 (1952); S.D.James, *J.Electrochem. Soc.*, 116, 1681 (1969).
7. I.Baley, D.Spalek, CITCE, Extended abstracts, 21 Meeting, Praga, 1970, p.114.
8. Д.М.Тюрин, Г.Н.Афоньшин, Т.А.Щербакова, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 391.
9. Л.А.Миркинц, М.Я.Фиошин, Д.Константинеску, *Электрохимия*, 2, 193, 1095 (1966); Л.А.Миркинц, М.Я.Фиошин, В.И.Романов, *Ж.физ.химии*, 38, 2223, 2840 (1964).
10. K.Schwabe, *Electrochim. Acta*, 6, 223 (1962); В.Е.Казаринов, Н.А.Балашова, ДАН СССР, 157, 1174 (1964); Г.П.Гирина, В.Е.Казаринов, *Электрохимия*, 2, 835 (1966); 3, 103 (1967).
11. М.Я.Фиошин, Итоги науки, *Электрохимия 1966*, ВИНТИ, М., 1968, стр. 114.
12. Н.В.Поспелова, А.А.Раков, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 5, 797, 1318 (1969); 6, 57, 722 (1970).

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Е.А.Укше , Н.Г.Букун

Институт новых химических проблем АН СССР

Из теории точек нулевого заряда (тнз) /1, 2/ вытекает следующее соотношение:

$$(\varphi_{1s}^N - \varphi_{2s}^N) - (\varphi_{1l}^N - \varphi_{2l}^N) = \Delta T \left[\frac{d\psi_1}{dT} - \frac{d\psi_2}{dT} \right] + [(V_{1s} - V_{1l}) - (V_{2s} - V_{2l})] + [(\Delta\psi_{пл,1}) - (\Delta\psi_{пл,2})] \quad (I)$$

где φ_{1s}^N , φ_{1l}^N - нулевые точки 1-го металла в растворе (s) и в расплаве (l); ψ_i - работа выхода i-го металла; ΔT - разность температур, при которых измерены тнз; iV_s , iV_l - контактные скачки потенциалов i-й металл/электролит в нулевой точке и $(\Delta\psi_{пл})_i$ - изменение работы выхода при плавлении i-го металла. Прямое сопоставление тнз в растворах и расплавах не может производиться из-за различия электродов сравнения. Но, сравнение разностей тнз в растворах и расплавах правомерно лишь, если сумма членов в правой части (I) равна нулю или существенно мала.

Что касается изменения работы выхода при плавлении, то возможность ее вытекает из различия работ выхода граней монокристалла /3/. Однако измерения для жидких и твердых К, Rb и Hg показали /4/, что такой скачок если и существует, то не выходит за пределы сотых долей эв и им, по-видимому, можно пренебречь.

Сведения о температурном коэффициенте работы выхода, публиковавшиеся до последнего времени, недостаточно надежны. Теоретический анализ показывает, что основной вклад в $d\psi/dT$ дает изменение энергии Ферми, вызванное расширением решетки, и изменение среднего электростатического потенциала, обусловленное зависимостью колебаний атомов решетки от температуры. Оба эффекта приводят к $d\psi/dT$ порядка константы Больцмана, т.е. $8,6 \cdot 10^{-5}$ эв/градус, но про-

твояположного знака. Таким образом, суммарный температурный коэффициент не должен выходить за пределы 10^{-5} . Экспериментальные исследования последних лет дали значения $d\psi/dT$ для W $+11 \cdot 10^{-5}$, для Mo $+8 \cdot 10^{-5}$ и для Ni $-3 \cdot 10^{-5}$ эв/градус /5, 6/. Отсюда следует, что при изменении температуры на 500–700°C вклад температурной зависимости работы выхода в сдвиг нулевой точки не должен превышать 0,05 – 0,10 в.

Изменение вольта-потенциала металл/электродлит в тнз при переходе от одного металла к другому может быть связано с различной адсорбцией и ориентацией дипольных молекул воды /I/ и ионов расплава. Результаты изучения двойного слоя на галлии /7/ позволяют предположить, что этот эффект может достигать нескольких десятков мв. Из сказанного следует, что ожидаемое согласие тнз измеренных в растворах и расплавах, должно иметь место в пределах 100–150 мв, хотя, разумеется, в отдельных случаях оно может быть и гораздо лучшим.

При использовании экспериментальных данных для расплавленных солей необходимо учитывать следующие обстоятельства.

1) Измерения в расплавах производились с различными электродами сравнения в разных работах. Если обозначить φ_1 - потенциал, измеренный относительно полуэлемента Pb/2,5% мол. PbCl₂); φ_2 - потенциал, измеренный относительно стационарного свинцового электрода ("лужи" свинца); φ_3 - потенциал, измеренный относительно полуэлемента Ag/10% вес. AgCl; φ_4 - потенциал, измеренный против полуэлемента Pt/IM PtCl₂, то имеют место следующие соотношения: при 700°C в расплавах LiCl-KCl или NaCl-KCl:

$$\varphi_1 = \varphi_2 - 0,2 = \varphi_4 + 0,30 \text{ в} \quad ,$$

при 450°C в расплаве LiCl-KCl:

$$\varphi_1 = \varphi_2 - 0,2 = \varphi_3 + 1,11 \text{ в} \quad .$$

2) Электрокапиллярные измерения в расплавах из-за неидеальной поляризуемости электродов далеко не столь надежны, как в водных растворах. В последних работах по емкости двойного слоя, благодаря хорошей очистке расплавов, поляр-

зующие токи не превышали 1-2 ма/см² при 700°C и 0,1-0,2 ма/см² при 450°C /8-11/. Однако, в большинстве электрокапиллярных измерений величина поляризующего тока была много больше и достигала 10-15 ма/см² /12, 13/. Иногда мениск металла подвергался анодной поляризации. И, наконец, отмечается хорошее смачивание стекла и кварца такими металлами, как индий и галлий при высоких температурах. Все это ведет к потере подвижности мениска и может давать заметные ошибки при электрокапиллярных измерениях /14/.

3) Как было показано /15-17/, зависимость емкости от потенциала в расплавах LiCl-KCl и NaCl-KCl имеет четкий минимум, причем φ_{\min} , как правило, близко к значениям потенциала электрокапиллярного максимума. Сходные выводы были сделаны для ртути в расплавах нитратов /18/. На рис. 1 и 2 приведены кривые емкости и полученные их интегрированием электрокапиллярные кривые, взятые из работ /8, 19/. Там же нанесены точки, полученные прямыми электрокапиллярными измерениями /13/. Однако ввиду расхождения потенциалов максимума электрокапиллярных кривых на 100-200 мВ, мы произвели совмещение экспериментальных кривых по потенциалу. Хотя такой прием не является законным, интересно хорошее совпадение хода электрокапиллярных кривых. Что касается положения φ_{\max} в работе /13/, то этот вопрос обсуждается ниже.

Сопоставление данных для растворов и расплавов по тнз дано в таблице. При этом во всех случаях потенциалы отнесены к тнз свинца. Для водных растворов это -0,56 в в водородной шкале /20/, для LiCl-KCl при 450°C - -0,70 в /15-17, 21-25/, а при 700°C в NaCl-KCl и LiCl-KCl - -0,55 в /15-17, 25/ против свинцового обратимого электрода сравнения. Тнз свинца избрана в качестве нуля потому, что практически во всех измерениях в расплавах - как электрокапиллярных, так и емкостных с использованием электродов различных конструкций и разных методов /13, 15-17, 21-24/ - значения тнз совпадают в пределах $\pm 0,02$ в. При 450°C средние значения тнз свинца близки к -0,68 в /24/, а φ_{\min} - к -0,70 в. При 700°C расхождения между электрокапиллярными и емкостными измерениями еще меньше.

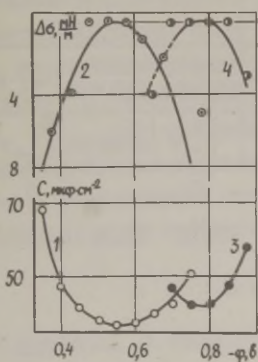


Рис.1.

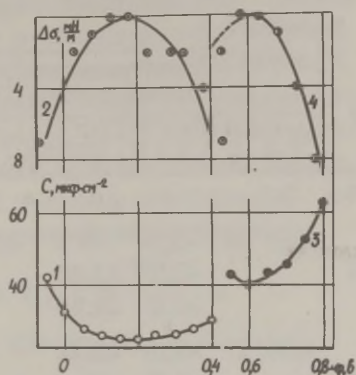


Рис.2.

Рис. 1. Кривые емкости и полученные интегрированием электрокапиллярные кривые в расплавах: 1,2 - свинец в NaCl-KCl , 700°C ; 3,4 - индий в LiCl-KCl , 700°C . Точки на электрокапиллярных кривых нанесены согласно /13/ со сдвигом всех значений φ в отрицательную сторону для свинца на 0 в, для индия на 0,17 в.

Рис. 2. Кривые емкости и полученные интегрированием электрокапиллярные кривые в расплавах: 1,2 - сурьма, 3,4 - галлий в LiCl-KCl , 700°C . Точки на электрокапиллярных кривых нанесены согласно /13/ со сдвигом всех значений φ в отрицательную сторону для сурьмы на 0,25 в, для галлия на 0,20 в.

Приведенные результаты показывают, что в большинстве случаев расхождения между тнз в водных растворах и расплавленных солях не выходят за пределы 100 мв. При этом данные разных авторов для расплавленных солей расходятся между собой сильнее. В частности, обращает на себя внимание сильное отклонение данных электрокапиллярных измерений /13, 36/ от результатов других работ как для расплавов, так и растворов.

Таблица

Me	водный раствор		LiCl-KCl при 450°C				LiCl-KCl и NaCl-KCl, 700°C			
			электрокапиллярные кривые		C, φ -кривые		электрокапиллярные кривые		C, φ -кривые	
	φ^N , В	ССЫЛКА	φ^N , В	ССЫЛКА	φ_{min} , В	ССЫЛКА	φ^N , В	ССЫЛКА	φ_{min} , В	ССЫЛКА
Pb	0		0		0		0		0	
	-0,20	26	-0,18 [∇]	24	-0,22 [*]	15	-0,11	13,36	-0,32	15-17
Tl			-0,10 [*]	13,36						
			-0,10	38,39						
	-0,16	27	-0,16	23,24	-	-	-	-	-0,25	15-17
Cd			-0,09	30						
			-0,17	40						
Ag	-0,14	34	-	-	-	-	+0,08 [†]	24	+0,06	15-17
In	-0,14	28	-0,07	13,36	-0,05	17	-0,06	13,36	-0,23	8
			-0,04	41,43	-0,22	25	-0,08	42		
	-0,14	35	-0,08	24	-	-	-	-	-	-
Zn			-0,05	23						
			-0,15	44						
Ga	-0,13	7	+0,07	24	+0,05	15,17	+0,11	13,36	-0,06	8,25
			+0,13 ^Δ	13,36	-0,10	25				
	+0,13	29	+0,24	24	+0,19 [*]	25	+0,30	13,36	+0,15	25
			+0,26 [*]	13,36					+0,23	15-17
			+0,28	30,44						
	+0,17	31	+0,17	24	+0,35	25	+0,21	13,36	+0,35	25
Bi			+0,24 [*]	13,36					+0,23	15-17
			+0,28	38,43						
Hg	+0,37	32	+0,37	24	-	-	-	-	-	-
Sb	+0,41	33	+0,48	39	-	-	+0,48 [⊖]	24	+0,38	15-17
							+0,61	42	+0,37	8
							+0,62	13,36		

Δ - 400°C ; ∇ - 420°C ; * - 500°C ; ⊖ - 750°C ; † - 1050°C

Возможно эти расхождения связаны с какими-то пороками электрода сравнения в работе /13,36/. Наиболее надежные данные по емкостным кривым были получены в последние годы с применением дисперсионного анализа электродного импеданса /8-II, 19/. Наряду с перечисленными в таблице, были определены величины φ_{\min} для твердых Pt, Mo и C /9-II, 37/, которые, по-видимому, можно считать близкими к нулевым точкам. Однако, в целом к результатам измерений с твердыми электродами в расплавах следует относиться с некоторой осторожностью.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, J.Chem.Phys., 17, 552 (1939); J.Coll.Sci., 1, 227 (1946).
2. В.М.Новаковский, Е.А.Укше, А.И.Левин, Ж.физ.химии, 29, 1847 (1955).
3. К.Херинг, М.Никольс, Термоэлектронная эмиссия. Изд-во ИЛ, М., 1950.
4. В.Б.Лазарев, Ю.М.Малов, Физ.мет. и металловед, 24, 565 (1967).
5. В.Норкин, Т.Лее, С.Уильямс, J.Appl.Phys., 40, 1728 (1969).
6. G.Сомса, А.Геллберг, В.Иовифеску, Phys.Rev., 122, 1091 (1961).
7. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1964).
8. Р.А.Алексеева, Н.Г.Букун, В.А.Кузнецов, Е.А.Укше, Электрохимия, 7, 1357 (1971).
9. Н.Г.Букун, Н.С.Ткачева, Е.А.Укше, Электрохимия, 6, 1215 (1970).
10. Н.Г.Букун, Н.С.Ткачева, Электрохимия, 5, 596 (1969).
11. Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Н.С.Ткачева, Электрохимия, 5, 1421 (1969).
12. В.А.Кузнецов, Докт.диссертация, Свердловск, 1967.
13. Т.Н.Присекина, Канд.диссертация, Свердловск, 1967.
14. G. von Nevesy, R.Lorenz, Z.phys.Chem., 74, 443 (1910).
15. Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Д.И.Лейкис, Ж.физ.химии, 36, 2322 (1962).
16. E.Ukshе, N.Bukun, D.Leikis, A.Frumkin, Electrochim.Acta, 9, 431 (1964)
17. Е.А.Укше, Докт.диссертация, Москва, 1964.
18. J.E.V.Randles, W.White, Z.Elektrochem., 59, 666 (1955).

19. Е.А.Укше, Н.Г.Бужун, Н.С.Ткачева, *Электрохимия*, 6, 787 (1970).
20. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 3, 383 (1967).
21. R.Heus, T.Tidwell, J.Egan, "Molten Salts Characterization and Analysis", Ed.G.Mamantov, Dekker, New York, 1969.
22. A.D.Graves, *Priv.commun.*, 1972.
23. А.Стромберг, Т.Чукина, *Ж.физ.химии*, 18, 234 (1944).
24. С.В.Карпачев, А.Г.Стромберг, *Ж.физ.химии*, 18, 47 (1944).
25. Р.А.Алексеева, В.А.Кузнецов, *Электрохимия*, 5, 1475 (1969).
26. И.Г.Дагаева, Д.И.Лейкис, Э.С.Севастьянов, *Электрохимия*, 3, 891 (1967).
27. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 5, 1491 (1969).
28. Е.Д.Левин, А.Л.Ротинян, *Электрохимия*, 7, 372 (1971).
29. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 6, 1868 (1970).
30. В.А.Кузнецов, В.П.Кочергин, М.В.Тищенко, Е.Г.Позднышева, *ДАН СССР*, 92, 1197 (1953).
31. У.Палым, В.Паст, Р.Пуллеритс, *Уч.зап.Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
32. D.Grahame, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 4819 (1954).
33. М.Хага, В.Паст, *Уч.зап. Тартуского гос. ун-та*, вып.235, 47 (1969).
34. Е.Будевски, Т.Витанов, Э.Севастьянов, А.Попов, *Электрохимия*, 5, 90 (1969).
35. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 6, 1197 (1970).
36. Т.Н.Присекина, В.А.Кузнецов, *Электрохимия*, 2, 1307 (1966).
37. A.D.Graves, D.Inman, *Nature*, 2, 1307 (1966).
38. М.П.Волинская, В.А.Кузнецов, С.Я.Баланова, *Ж.физ.химии*, 37, 186 (1963).
39. В.А.Кузнецов, И.Б.Попова, Л.Н.Дулина, *Ж.физ.химии*, 36, 880 (1962).
40. В.А.Кузнецов, Т.Д.Дьякова, В.П.Мальцева, *Ж.физ.химии*, 33, 1551 (1959).
41. В.А.Кузнецов, Л.С.Загайнова, *Ж.физ.химии*, 35, 1640 (1961).

42. Т.Н.Присекина, В.А.Кузнецов, И.В.Нефедова, *Электрохимия*, 3, 1385 (1967).
43. М.Т.Конихова, В.А.Кузнецов, *Электрохимия*, 6, 108 (1970).
44. В.А.Кузнецов, Л.С.Загайнова, А.А.Дьяков, А.А.Котегова, *Электрохимия*, 1, 676 (1965).
-

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-ИОНООБМЕННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

К.Х.Урусов, Н.А.Федотов, Н.А.Аладжалова, В.Я.Бартенев

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

С проявлением свойств границы раздела электрод-мембрана мы встречаемся в случае топливных элементов, хемотронных приборов, датчиков влажности. Она является более сложной и менее изученной по сравнению с границей раздела металл-раствор электролита. Имеющиеся публикации немногочисленны /1, 2, 3/.

В настоящей работе была предпринята попытка установления связи между измеряемыми значениями емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в системе платиновый электрод - мембрана и спецификой мембранного электролита.

Измерения емкости и сопротивления мембран производились с помощью моста переменного тока Р-568 в специально разработанной герметичной термостатируемой стеклянной ячейки /4/, в которой ионообменная мембрана с контролируемым усилием зажималась между двумя плоскими полированными строго параллельно и сооснасорасположенными платиновыми электродами. Измерения проведены в атмосфере воздуха при частоте 10 кгц. Потенциал электрода составлял +0,85 в относительно нормального водородного электрода сравнения.

Предварительными опытами было установлено, что измеряемые значения емкости и электропроводности зависят от усилия прижатия электрода к мембранному электролиту и при наилучшем

контакте достигаются их максимальные значения. Оптимальное усилие прижатия, при котором достигается наилучший контакт, определяется микрорельефом поверхности и эластичностью мембран. С учетом сказанного выше, исследование была подвергнута группа гетерогенных мембранных электролитов, приготовленных из одних и тех же компонентов по определенной технологии, а также однородные мембраны. На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные данные по измерению емкости ДЭС в системе электрод-мембрана соответственно от влагосодержания и состава мембран. Как видно из рис. 1, значения емкости во всех случаях сильно уменьшаются при снижении влагосодержания и достигают малых величин для воздушно-сухих мембран.

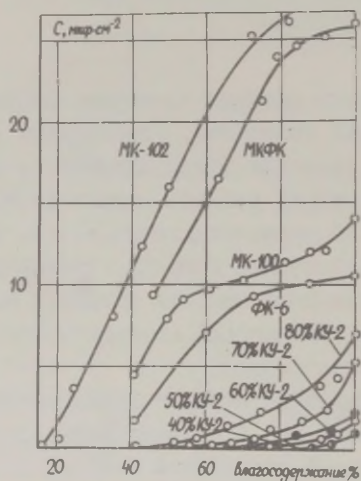


Рис. 1.

Зависимость емкости двойного электрического слоя от влагосодержания для систем электрод-мембранный электролит. (Марки мембран указаны на графиках).

Наибольшие абсолютные значения емкости наблюдаются для однородных мембран при 100% влагосодержания. Для гетерогенных мембран они значительно меньше, при этом зависимость емкости ДЭС от влагосодержания выражена в большей степени, чем в случае однородных мембран (особенно при потере первых 10% воды). Величина емкости при одном и том же влагосодержании зависит от процентного содержания катионита в мембранах, что

видно из рис.2 (кривая 2), на котором приведены данные для 100% содержания в них воды. Там же приведены данные (кривая 1) по измерению удельного сопротивления этих же мембран.

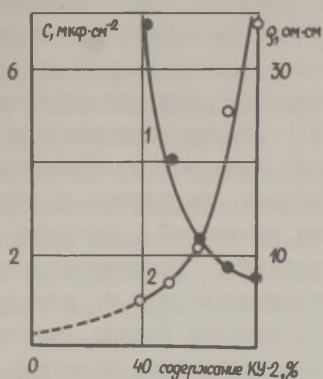


Рис.2.

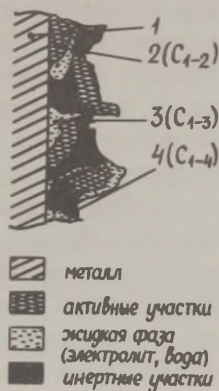


Рис.3.

Рис.2. Зависимость емкости двойного электрического слоя и удельного электросопротивления мембран от содержания катионита КУ-2 в гетерогенных мембранах при 20°C и 100% влагосодержания.

Рис.3. Примерная схема строения границы электрод-ионообменный мембранный электролит.

Как видно из приведенного рисунка, наблюдается корреляция между значением измеряемой емкости и удельным сопротивлением мембран. При увеличении содержания катионита от 40 до 80% емкость возрастает в такой же степени, в какой уменьшается сопротивление мембранного электролита. Симбатное возрастание электропроводности мембран и емкости в системе

электрод-мембрана при изменении процентного содержания катионита, а также характер зависимости емкости от влагосодержания, приводит к некторым представлениям относительно свойств и строения границы электрод-мембрана, которое схематически приведено на рис.3.

Поверхность гетерогенных мембран неоднородна. На ней имеются гидрофильные "активные" участки, представляющие собой области скопления ионогенных групп - фаза 1, гидрофобные участки связующего материала - фаза 2 (в нашем случае тефлон) и жидкая фаза 3, состоящая из воды или раствора необменнопоглощенного электролита, которая содержится в порах и микроуглублениях на поверхности электролита. Металлический электрод, будучи прижатым к мембране, находится в контакте с указанными фазами, обладающими различной проводимостью. Таким образом, необходимо предположить "мозаичную" структуру ДЭС (в смысле топографии распределения его по поверхности электрода). Измеряемая суммарная емкость должна рассматриваться как сумма трех параллельно включенных емкостей. Поскольку в нашем случае используемые мембраны были тщательно освобождены от свободного, необменнопоглощенного электролита (вымачиванием в течение нескольких месяцев в периодически сменяемой дважды перегнанной воде), можно полагать, что основная доля в общем значении измеряемой емкости приходится на границу контакта электрода с "активными" гидрофильными участками из сульфокатионита, которые можно рассматривать как участки "концентрированной" серной кислоты. Вклад двух других участков границы контакта электрод-мембрана, по-видимому, пренебрежимо мал, что было установлено в результате проведения специального, модельного опыта, в котором в качестве мембраны был использован неэлектропроводный пористый материал (винипласт) в предельнонабувшем состоянии. Даже при удовлетворительной гидрофильности этого материала, обеспечивающей хорошее смачивание всей поверхности платинового электрода, измеряемые значения емкости составляют около $0,3 \text{ мкф/см}^2$, при этом они укладываются на продолжение кривой 2 на рис.2. По мере увеличения содержания, степени дисперс-

ности и равномерности распределения катионита в мембране, увеличивается площадь контакта электрода с "активными" участками, что приводит к увеличению емкости ДЭС (рис.2). Это находится в согласии с результатами микрорентгеновского анализа /5/, с помощью которого для исследованных гетерогенных мембран была определена суммарная поверхность "активных" участков с ионогенными группами (в %). Вычисленные значения емкости, отнесенные к единице площади контакта электрода с участками ионогенных групп, составляют около 30 мкф/см^2 , что близко к значениям емкости ДЭС для платинового электрода в растворе соляной кислоты.

В случае гомогенных мембран, в которых содержится меньшее количество связующего материала, а сам катионит распределен более равномерно, электрод контактирует с более однородной поверхностью (особенно в случае предельнонабухших мембран), благодаря чему измеряемые емкости значительно выше (по сравнению с гетерогенными мембранами) и достигают значений, близких к указанному.

Мы полагаем, что при повышении влагосодержания в гетерогенных мембранах происходит набухание гидрофильных областей (образование геля) и частичное соединение их между собой на поверхности и в объеме мембраны. В результате повышается электропроводность мембран и доля поверхности электрода, контактирующей с проводящей фазой, что и приводит к увеличению измеряемой емкости ДЭС. Однако даже при полном набухании мембраны и содержании катионита в количестве 80%, сохраняется значительная неоднородность структуры ДЭС. При наличии в гетерогенных мембранах свободного необменно-поглощенного электролита, наблюдаются высокие значения емкости ДЭС, в этих случаях вся поверхность электрода находится в контакте с хорошо проводящей средой (даже при малом содержании воды).

При повышении температуры от 20 до 40°C емкость ДЭС для изученной группы мембран увеличивается приблизительно на 30%. Вычисленные значения кажущейся энергии активации составляют около 2 ккал/моль, что указывает на диффузионную

(в смысле молекулярно-кинетических представлений) природу изменения емкости ДЭС с температурой. По-видимому, при ее повышении степень гидратации фиксированных ионовенных групп SO_3H^- уменьшается, благодаря чему они оказываются на более близком расстоянии от положительно заряженной поверхности платинового электрода, т.е. имеет место уменьшение эффективной толщины ДЭС.

Л и т е р а т у р а

1. P.I. van Duin, Ch.A. Kruissing, C.r. Journ. intern. Pills a Combust., 4, 19 (1965).
2. А.В.Ушаков, Н.А.Аладжалова, Электрохимия, 3, 162 (1967).
3. S.I. Krumbein, Electrochim. Acta, 12, 843 (1967).
4. Авт. свид. № 299897, Бюлл. изобр., № 12 (1971).
5. В.К.Варенцов, К.Х.Урусов, Д.Г.Лаврентьев, М.В.Левницкая, ДАН СССР, 186, 630 (1969).

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ СВИНЕЦ-КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ВОДНЫЕ И НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

З.Н.Ушакова, В.Ф.Иванов

Тульский политехнический институт

В настоящее время имеется достаточно обширный материал по емкостным данным для границ между жидкими и твердыми металлами и растворами солей. Сравнение различных объектов исследования указывает на попытку решения вопроса о влиянии природы металла на строение двойного электрического слоя. Было разумным ожидать, что исследуемые электроды, в том числе и твердые, будут несколько отличаться друг от друга по своему влиянию на адсорбцию диполей, ионов и структуру двой-

ного слоя.

Однако в случае обычно исследуемых достаточно разбавленных растворов наблюдалась относительная независимость структуры двойного слоя от природы металла электрода, что позволило многим авторам интерпретировать строение двойного слоя с помощью моделей Штерна и Грама, т.е. наличием плотной и диффузной части. Но так как только структура плотной части может ответить на вопрос о характере влияния природы металла, мы решили провести сравнение емкостных данных для ртути и свинца для случая концентрированных растворов солей, когда влиянием диффузной части можно пренебречь и считать что емкость двойного электрического слоя равна емкости плотной его части ($C \approx C_T$). С одной стороны, можно было ожидать, что в случае кристаллической структуры свинца функция распределения дипольных моментов может оказаться несколько иной, чем на ртути из-за энергетической неоднородности твердого электрода. С другой стороны, нас интересовало возможное изменение влияния объемных термодинамических свойств ионов (величина гидратации, активность) при изменении природы металла.

Измерение емкости проводилось по методике, рекомендованной Д.И.Лейкис и К.В.Рыбалка. Особое внимание уделялось подготовке концентрированных водных и неводных растворов. Чистота растворов проверялась по висящему ртутному капельному электроду. Для контроля стабильности состояния свинцового электрода систематически снимались емкостные кривые в 0,01 н растворах Na_2SO_4 и NaF . Эти кривые по расположению и по форме хорошо совпадали с литературными данными и давали возможность оценить потенциал нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0}$ свинца по положению диффузного минимума. Значения $\varphi_{\epsilon=0}$ для 0,01 н растворов равны для NaF -0,81 в ; Na_2SO_4 -0,89 в ; LiNO_3 -0,90 в ; NaClO_4 -0,95 в по насыщенному каломельному электроду. На ртути эти значения, соответственно равны -0,434 в ; -0,436 в ; -0,480 в ; -0,455 в. По-видимому, активность анионов на ртути и свинце по сравнению с NaF несколько различна. К сожалению, для концентрированных рас-

воров пока нет возможности определить $\psi_{E=0}$. На рис. I представлены емкостные кривые для системы NaClO_4 - ртуть и NaClO_4 - свинец. Как известно, анион ClO_4^- адсорбируется по типу "выжимания". В случае свинца хорошо видно, что несмотря на более узкую область исследуемых потенциалов, чем на ртути (особенно сильно она ограничена с анодной стороны), общая форма кривых для перхлоратов повторяет форму кривых на ртути. Хотя эти кривые на свинце менее ярко выражены, но емкостные горбы остаются четко очерченными. Особенно характерно, что с увеличением концентрации перхлоратов, как и на ртути, наблюдается сильный сдвиг горбов в катодную сторону, увеличение емкости в катодном минимуме и спад емкости в анодном минимуме.

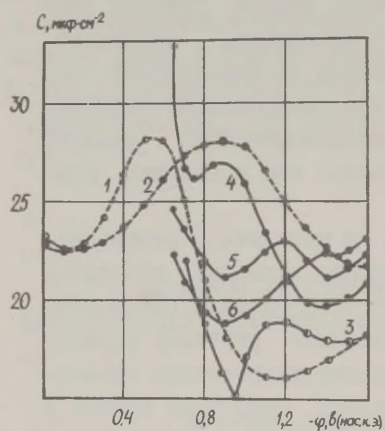


Рис. I.

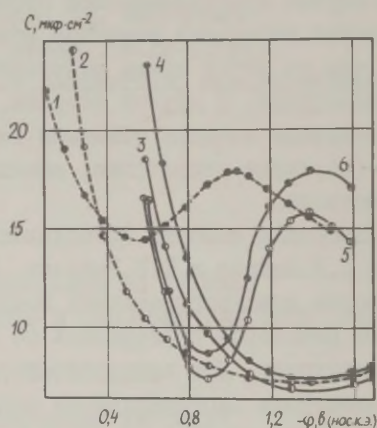


Рис. 2.

Рис. I. Кривые дифференциальной емкости в водных растворах NaClO_4 на ртутном электроде: 1 - $1,0 \text{ н}$; 2 - $9,3 \text{ н}$ и на свинцовом электроде: 3 - $0,01 \text{ н}$; 4 - $1,0 \text{ н}$; 5 - $4,5 \text{ н}$; 6 - $9,0 \text{ н}$.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в ДМФА и ФА на ртутном электроде: 1 - $1,0 \text{ н LiNO}_3$ в ДМФА, 2 - $0,1 \text{ н LiNO}_3$ в ФА и на свинцовом электроде: 3 - $1,0 \text{ н}$; 4 - $2,0 \text{ н Ca(ClO}_4)_2$ в ДМФА; 5 - $0,1 \text{ н}$; 6 - $1,0 \text{ н Ca(ClO}_4)_2$ в ФА.

Таким образом, общая картина и в случае разбавленных, и в случае концентрированных растворов перхлоратов (аналогичные кривые получены для $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) свидетельствуют в пользу близости структуры плотного слоя на свинце и ртути. Это дает возможность объяснить концентрационные зависимости по аналогии с ранее опубликованными данными для ртути. В отличие от перхлоратов, резкое увеличение емкости на анодных ветвях кривых для фторидов, сульфатов и нитратов свидетельствует о значительно большей адсорбции их анионов на свинце, чем на ртути. Учитывая увеличение адсорбции анионов, можно говорить о некотором ослаблении адсорбции диполей воды на свинце по сравнению с ртутью и галлием.

В связи с этими предположениями представляло интерес исследовать изменение характера адсорбции диполей и ионов на границе свинец-неводные растворы солей. По нашим данным для ртути характер адсорбции диполей и ионов из спиртовых, амидных и пиридиновых растворов во многом различен для одних и тех же солей, что связано как с природой растворителя, так и со степенью сольватации ионов. На рис. 2 показаны емкостные кривые для системы $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ - ДМФА - свинец и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ - ФА - свинец при двух разных концентрациях (для сравнения пунктиром нанесены кривые на ртути). Характерно, что в случае диметилформамида (ДМФА) кривые и для ртути, и для свинца не имеют емкостных горбов, анодные ветви на свинце сдвинуты вправо примерно на разность $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}}$ и $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Pb}}$. В случае формамида (ФА) в катодной области потенциалов, как и на ртути, хорошо выражен емкостный горб. И снова видна зависимость положения горба от значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ ртути и свинца. Аналогия в поведении диполей ДМФА и ФА на ртути и свинце достаточно хорошо соблюдается, хотя анодный минимум для ФА на свинце оказывается более глубоким. С целью дальнейшего подтверждения аналогии структуры двойного слоя на ртути и свинце в случае относительно концентрированных растворов солей нами были измерены емкостные кривые для границы свинец-водные и неводные растворы при различных температурах. На рис. 3 показаны кривые для NaClO_4 в воде и LiNO_3 в ДМФА и ФА при

20°C и 65°C (пунктиром). Хорошо видно, что как и на ртути, влияние температуры в случае ДМФА очень мало, форма кривых и их положение мало меняются. Совершенно иная картина наблюдается для тех же систем (вода и ФА), где наблюдаются горбы: емкость в области горба резко падает. Это отмечалось нами ранее и для ртути. Анодное горба (ФА), как и на ртути в случае и воды и ФА, емкость значительно увеличивается с температурой, что свидетельствует об изменении поляризующего влияния ионов на диполи растворителя в области, удаленной от потенциала горба.

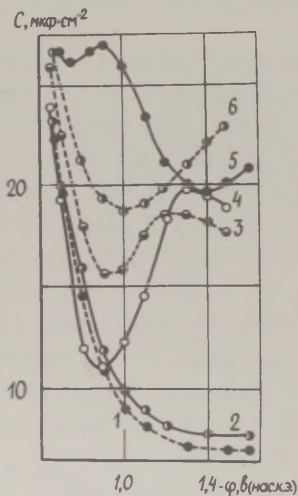


Рис.3.

Кривые дифференциальной емкости при 20° и 65°C на свинцовом электроде: 2,0 и LiNO_3 в ДМФА, 1 - 65°C, 2 - 20°C; 1,0 и LiNO_3 в ФА, 3 - 65°C, 4 - 20°C; 1,0 и NaClO_4 в H_2O , 5 - 20°C, 6 - 65°C.

Из приведенных данных следует, что концентрированные и температурные эффекты, наблюдаемые на границе свинец-концентрированные водные и неводные растворы солей, во многом аналогичны эффектам на границе с ртутью. Поэтому можно предполагать, что и структура плотного слоя на свинце в принципе подобна его структуре в случае ртути, за исключением некоторой специфической особенности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА АЛЮМИНИИ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Ю.Ф.Фатеев, Г.Г.Вржосек, Л.И.Антропов

Киевский политехнический институт

Ранее /1/ было показано, что в растворах КОН в области $pH \sim 11-12$ происходит изменение характера зависимости перенапряжения выделения водорода на алюминии от концентрации щелочи. Это, по-видимому, связано с изменением состояния поверхности металла в указанной области pH /2/.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования состояния поверхности алюминия марки А-995, содержащего 99,995% Al, в растворах KOH с $pH \geq 12$, для которых наблюдалась зависимость перенапряжения водорода от концентрации щелочи /1/.

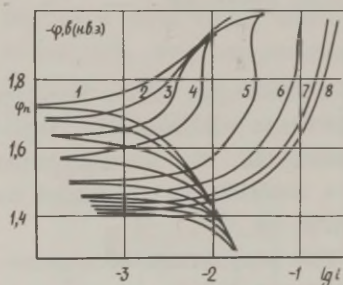
Состояние поверхности алюминия оценивалось на основании данных, полученных при снятии потенциодинамических поляризационных кривых и изучении диффузионных процессов, возникающих в алюминии при коррозии и катодной поляризации его в I в растворах щелочей. Поляризационные кривые снимались в I в растворе КОН марки "ос.ч." со скоростью 3 в/час после установления стационарного потенциала, равного $-1,780$ в относительно водородного электрода, и предварительной анодной поляризации при $\varphi = -1,300$ в в течение различного времени (от 0 до 30 минут).

С увеличением времени предварительной поляризации (рис. I) потенциал "перехода" от анодной поляризации к катодной (φ_n) вначале быстро смещается в положительную сторону, а затем достигает значения, которое уже мало зависит от времени предварительной поляризации. Катодные кривые смещаются в область более высоких плотностей тока, что свидетельствует об активировании катодного процесса.

Характер смещения потенциала "перехода" и ускорение катодного процесса после предварительной анодной поляризации

указывают на то, что при анодной поляризации с поверхности алюминия происходит удаление промежуточных соединений, которые накапливались на поверхности алюминия в I н растворе КОН в период установления стационарного потенциала.

Рис. I.



Потенциодинамические поляризационные кривые сняты на алюминии А-995 со скоростью 3 в/час в I н растворе КОН после предварительной анодной поляризации при $\varphi = -1,300$ в течение: 1-0; 2-3; 3-4,5; 4-6; 5-10; 6-15; 7-20; 8-30 мин.

Это подтверждается характером изменения скорости выделения водорода при растворении алюминия в I н растворе КОН (рис. 2). При погружении алюминия в раствор щелочи скорость выделения водорода вначале быстро растет, а затем с небольшой задержкой (между второй и восьмой минутами) снижается и к 15 минуте достигает постоянного значения. Быстрый рост и достижение максимальной скорости выделения водорода происходит вследствие того, что водород выделяется на чистом металле, свободном от оксидных пленок, но по мере накопления на его поверхности промежуточных соединений начинает тормозиться катодный процесс и скорость выделения водорода падает.

В работах /3-5/ было высказано предположение, что при катодной поляризации в щелочных растворах на Pb , Zn , Cd , Pt и других металлах происходит выделение щелочного металла, который может внедряться и в глубь катода.

Для изучения возможности внедрения и диффузии щелочного металла в алюминий применялась ячейка с мембранным электродом. Алюминиевая мембрана (275 мкм) разделяла ячейку на две части: "поляризационную", заполненную I н раствором ще-

лочи, в которой алюминий катодно поляризовался и "диффузионную", заполненную раствором КОН с $\text{pH}=11,75$, в которой металл не поляризовался. Диффузия частиц через алюминиевую мембрану оценивалась по смещению потенциала ($\Delta\varphi$) "диффузионной" стороны мембраны /6/.

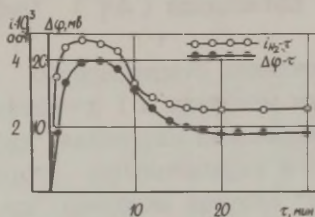
Оказалось что как при установлении стационарного потенциала "поляризационной" стороны мембраны в I н растворе щелочи, так и при ее катодной поляризации потенциал "диффузионной" стороны мембраны смещался в отрицательную сторону. Смещение потенциала "диффузионной" стороны мембраны происходило уже через полминуты после заполнения щелочью "поляризационной" части ячейки как при заполнения ее I н раствором КОН, так и при заполнении I н раствором $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, т.е. смещение потенциала "диффузионной" стороны мембраны происходило и в отсутствие ионов щелочного металла. Кривая, отражающая смещение потенциала "диффузионной" стороны мембраны после заполнения "поляризационной" части ячейки I н раствором щелочи, повторяет ход кривой, отражающей изменение скорости выделения водорода при растворении алюминия в I н растворе КОН (рис.2).

На основании полученных результатов можно заключить, что через алюминиевую мембрану диффундирует не щелочной металл, а водород. Однако в какой форме происходит адсорбция и диффузия водорода через мембрану остается не ясным. Можно предположить, что адсорбция водорода на поверхности алюминия осуществляется за счет образования ионов H^- , т.е. образования гидридов алюминия, а также, что не исключено, гидридов щелочного металла. Это предположение подтверждается следующими данными.

Равновесный потенциал H^-/OH^- для системы $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ /7/ равен $\varphi = -0,711 - 0,0592 \text{ pH}$; в I н растворе КОН он составляет $-1,540$ в, что на 240 мв более положительно, чем стационарный потенциал алюминия в том же растворе. Следовательно, термодинамически в I н растворе щелочи возможен процесс образования ионов H^- . Образование гидрида алюминия под пленкой оксидов было обнаружено на алюминиевом электроде галь-

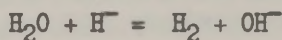
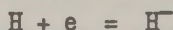
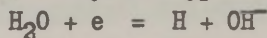
ванического элемента, образованного из угольного и алюминиевого электрода в растворе КОН /8/.

Рис. 2.



Изменение скорости выделения водорода и смещение потенциала "диффузионной" стороны мембраны при растворении алюминия А-955 в 1 н растворе КОН.

Приведенные выше данные дают основание предположить, что выделение водорода на алюминии в растворах с $\text{pH} \geq 12$ может происходить через стадию образования гидридов, так как в этих растворах стационарный потенциал растворения алюминия более отрицателен, чем равновесный потенциал образования ионов H^- . Весь процесс выделения водорода в этом случае передается, вероятно, следующими уравнениями:



Дополнительная проверка этого предположения и выяснение стадии, контролирующей процесс выделения водорода на алюминии в растворах щелочей является предметом дальнейших исследований.

Л и т е р а т у р а

1. Д.Ф.Фатеев, Г.Г.Вржосек, Л.И.Антропов, *Электрохимия*, 7, 1236 (1971).
2. Д.Ф.Фатеев, Г.Г.Вржосек, Л.И.Антропов, *Вестник Киевского политехн. ин-та, серия химического машиностроения и технологии*, 8, 3 (1971).
3. М.Г.Смирнова, В.А.Смирнов, Л.И.Антропов, *Тр. Новочерк. политехн. ин-та*, 79, 43 (1959).

4. Б.Н.Кабанов, И.И.Астахов, И.К.Киселева, Успехи химии, 34, 1813 (1965).
5. R.Notoya, A.Matsuda, J.Res. Catalysis, Hokkaido Univ., 14, 192 (1966).
6. R.T.Davis, Jr., T.J.Butler, J.Electrochem.Soc., 105, (1958).
7. Справочник химика, т. III. Изд-во "Химия", М.-Л. 1968.
8. R.E.Smallman, G.K.Williamson, G.Ardley, Acta Metallurgica, 1, 126 (1953).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АДсорбЦИОННОЕ
ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.Н.Фрумкин, Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин, В.А.Осупова,
Н.В.Федорович, Г.Н.Петухова

Московский государственный университет

Как следует в первом приближении из теории электрокапиллярности и теории адсорбции органических веществ /1/ возрастание концентрации индифферентного электролита должно приводить к уменьшению области адсорбции органического вещества. Сдвиг пика десорбции на C, φ -кривых (C - емкость, φ - потенциал электрода) при отрицательных зарядах поверхности согласно теории отвечает формуле

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \Delta \ln c, \quad (I)$$

т.е. при увеличении концентрации фона на порядок сдвиг потенциала десорбции должен составлять 58 мВ для одно-одновалентного электролита.

Известно однако, что при значительных концентрациях постороннего электролита его влияние на адсорбцию органичес-

кого вещества может быть и прямо и противоположным, а именно при увеличении концентрации фона происходит расширение области потенциалов адсорбции органического вещества. Последний эффект связан с высаливанием органического вещества.

Экспериментальные данные, указывающие на наличие эффекта высаливания, в электрохимической литературе немногочисленны. Впервые эффектом высаливания было объяснено увеличение адсорбции третичного амилового спирта на ртути с ростом концентрации электролита фона /2/. Аналогичный эффект был обнаружен в работе /3/. В /4/ отмечалось, что опытный сдвиг катодного адсорбционного пика с ростом концентрации электролита фона не соответствует формуле (1) и была предпринята попытка на основе разности $\Delta\varphi_{\text{оп}} - \Delta\varphi_{\text{расч}}$ определить коэффициент высаливания K , входящий в формулу Сеченова:

$$S_{\text{орг}}^{\circ}/S_{\text{орг}} = f_{\text{орг}}/f_{\text{орг}}^{\circ} = 10^{Kc}, \quad (2)$$

где $S_{\text{орг}}$ и $f_{\text{орг}}$ - растворимость и коэффициент активности органического вещества, причем индекс $^{\circ}$ относится к чистой воде ($c=0$).

Нами изучалось влияние концентрации индифферентного электролита на адсорбцию органических веществ на ртутном капельном электроде. В качестве органических добавок были выбраны вещества, образующие на поверхности двумерный конденсированный слой /5, 6/: камфора, борнеол, адамантанол-1.

С помощью моста Р-568 при частоте 420 гц были сняты C, φ -кривые в растворах камфоры, на фоне различных концентраций NaF и Na_2SO_4 и в растворах Na_2SO_4 с добавками борнеола и адамантанола-1. Соли NaF и Na_2SO_4 несколько раз перекристаллизовывались из бидистиллята и прокаливались при 600°C . В работе использовалась особо чистая камфора (Япония) с $t_{\text{пл}} = 179,4 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Все растворы готовились на тридистилляте, который дополнительно очищался от следов поверхностно-активных веществ добавлением очищенного активированного угля из расчета 2 г/л. Водопроводная вода для мытья ячеек и посуды не применялась.

На рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала в растворах с добавками ада-

мантаноло-І и борнеола в присутствии различных концентраций сульфата натрия. В литературе нет данных по исследованию адсорбционного поведения этих веществ. На C, φ -кривых борнеола и адамантанолола так же, как и в присутствии камфоры /5-7/, отсутствуют характерные пики десорбции, а при $\varphi = \varphi_{\text{дес}}$ имеет место резкий скачок емкости: согласно теории это соответствует сильному аттракционному взаимодействию между молекулами ($a \geq 2$) /1/.

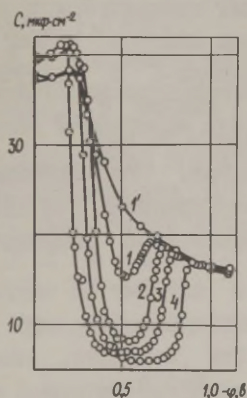


Рис.1.

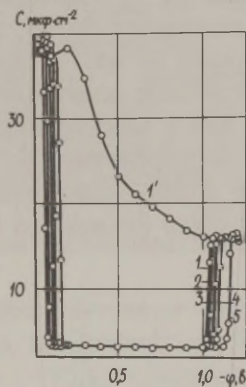


Рис.2.

Рис.1. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах 10^{-4} М борнеола на фоне Na_2SO_4 различной концентрации: 1-0,1; 2-0,3; 3-0,5; 4-1 М. 1'-0,1 М Na_2SO_4 .

Рис.2. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах $3 \cdot 10^{-4}$ М адамантанолола-І на фоне Na_2SO_4 различной концентрации: 1-0,1; 2-0,3; 3-0,5; 4-0,7; 5-1 М. 1'-0,1 М Na_2SO_4 .

Как видно из рис.1 и 2, увеличение концентрации сульфата приводит к расширению области потенциалов адсорбции, что можно объяснить сильным высаливающим эффектом.

В разбавленных растворах (до $\sim 0,1$ М), когда отсутствует эффект высаливания, увеличение концентрации фона сдвигает

гает потенциал десорбции в соответствии с термодинамической теорией. Таким образом, при исследовании зависимости потенциала десорбции от концентрации постороннего электролита в широком интервале концентрации последнего, на $\varphi_{\text{дес, лгс}}$ -кривой должен наблюдаться экстремум.

На рис.3 представлена такая зависимость для адмантанола-I на фоне сульфата натрия и для камфоры на фоне NaF.

В соответствии с теорией электрокапиллярности предельный наклон $\varphi_{\text{дес, лгс}}$ -кривой при малых концентрациях фона должен составлять 58 мв. Для растворов камфоры в NaF этот наклон равен 55 мв. В случае адмантанола-I в присутствии несимметричного электролита (Na_2SO_4) наклон $\varphi_{\text{дес, лгс}}$ -кривой при малых концентрациях фона равен ~ 36 мв.

Из экспериментальных данных следует, что зависимость $\varphi_{\text{дес}}$ от концентрации постороннего электролита при высоких концентрациях последнего носит приблизительно линейный характер.

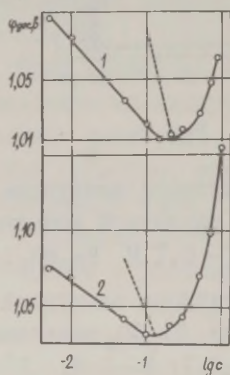


Рис.3.

Зависимости катодных потенциалов десорбции камфоры от концентрации NaF (1) и адмантанола-I от концентрации Na_2SO_4 (2). Концентрация адмантанола-I и камфоры $3 \cdot 10^{-4}$ М.

Как установлено в работе /8/, экспериментальная точка зависимости $\varphi_{\text{дес}}$ от $\lg c$ отвечает условию

$$2,3K = \frac{4A}{F \Gamma_{\infty} \sqrt{c_{\text{экстр}}}} \text{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \text{arcsch} \left(\frac{\epsilon_0}{2A \sqrt{c_{\text{экстр}}}} \right) \right], \quad (3)$$

где K - коэффициент высаливания, Γ_{∞} - предельная адсорбция, $A = \sqrt{RTD/2\pi}$, ϵ_0 и $c_{\text{экстр}}$ - значения заряда в раст-

воре фона и его концентрации, отвечающие экстремальной точке.

Можно вывести уравнение, однозначно связывающее коэффициент высаливания K с зависимостью потенциала десорбции от концентрации электролита фона. Из теории адсорбции органических молекул, основанной на модели двух параллельных конденсаторов и предполагающей применимость изотермы Фрумкина, следует

$$V_0 c_{\text{орг}} f_{\text{орг}} \exp \left[- \frac{\sigma_0^0 - \sigma_0 + C' \psi (\varphi_N - \psi/2)}{RT \Gamma_\infty} \right] = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \quad (4)$$

где V_0 - константа адсорбционного равновесия при $\psi = 0$; $c_{\text{орг}}$ - концентрация органического вещества; σ_0 - пограничное натяжение в растворе фона, σ_0^0 - значение σ_0 при $\varepsilon = 0$, θ - степень заполнения поверхности органическим веществом, C' - значение емкости при $\theta = 1$, Γ_∞ - величина адсорбции при $\theta = 1$; φ_N - сдвиг точки нулевого заряда (тнз) при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$; a - аттракционная постоянная; потенциал ψ отсчитан от тнз при $\theta = 0$.

При дифференцировании уравнения (4) по c при $c_{\text{орг}} = \text{const}$, учитывая, что при больших концентрациях органического вещества потенциал десорбции ($\psi_{\text{дес}}$) приблизительно соответствует $\theta = 0,5$ и что согласно основному уравнению электрокапиллярности для I;I-валентного электролита

$$\frac{d\sigma_0}{dc} = \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial c} \right)_\psi + \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \psi} \right)_c \frac{d\psi}{dc} = - \frac{RT}{c} (\Gamma_+ + \Gamma_-) - \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dc}$$

после несложных преобразований получаем

$$2,3 K = \frac{1}{RT \Gamma_\infty} \left\{ \left(\frac{\partial \psi_{\text{дес}}}{\partial c} \right)_{c_{\text{орг}}} \left[\varepsilon_0 + C' (\psi_{\text{дес}} - \varphi_N) \right] + \frac{RT}{c} (\Gamma_+ + \Gamma_-) \right\}. \quad (5)$$

Если десорбция органического вещества происходит при достаточно отрицательном $\psi_{\text{дес}}$, когда $|\Gamma_+| \gg |\Gamma_-|$ и, следовательно $\Gamma_+ + \Gamma_- \approx -\varepsilon_0 / F$ и если в уравнении (5) пренебречь величиной $C' (\varphi_N - \psi_{\text{дес}})$ по сравнению с ε_0 , то это уравнение можно проинтегрировать по c и в результате получить сдвиг $\psi_{\text{дес}}$

$$\Delta \psi_{\text{дес}} \approx \frac{2,3 K c RT \Gamma_\infty}{\varepsilon_0} + \frac{RT}{F} \Delta \ln c. \quad (6)$$

Однако, поскольку величина $C'(\varphi_N - \varphi_{\text{дес}})$ в области катодных пиков на C, φ -кривых составляет примерно половину от $|\epsilon_0|$, и в случае, когда концентрация электролита высока ($\sim 1 \text{ M}$), а $\varphi_{\text{дес}}$ не слишком сильно удален от тнз, очевидно, что расчет K по уравнению (6) может дать удовлетворительных результатов, что и было отмечено в /4/.

Более точное приближение, основанное на теории диффузного слоя для $I; I$ -валентного электролита, согласно которой /9/

$$F\Gamma_+ = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp\left(-\frac{\psi_0 F}{2RT}\right) - 1 \right];$$

$$F\Gamma_- = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{\psi_0 F}{2RT}\right) - 1 \right]$$

и

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{\epsilon_0}{\sqrt{\frac{2RTDc}{\pi}}} \right),$$

после несложных преобразований приводит к следующему уравнению, связывающему константу высаливания и производную

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\text{дес}}}{\partial c}\right)_{c_{\text{опр}}} / 8/$$

$$2,3 K = \frac{1}{RT\Gamma_{\infty}} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_{\text{дес}}}{\partial c}\right)_{c_{\text{опр}}} \left[\epsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi_{\text{дес}}) \right] + \frac{4RTA}{F\sqrt{c}} \operatorname{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \operatorname{arcsch} \left(\frac{\epsilon_0}{2A\sqrt{c}} \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\text{где } A = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}$$

Результаты расчета по формуле (7) приведены в таблице. Как видно из таблицы, значения K , полученные при различных концентрациях NaF , очень мало отличаются друг от друга. Кроме того, среднее значение K хорошо согласуется с величиной $K = 0,30$, полученной по формуле (3) из экстремальной точки на кривой зависимости $\varphi_{\text{дес}}$ от $\lg c$. Расчет по формуле (3) константы высаливания для добавки адамантанола в растворах NaF различной концентрации дал значение $K = 0,57$.

В растворах с добавками камфоры коэффициент высалива-

ния, кроме того, определялся по растворимости камфоры с использованием уравнения Сеченова (2).

Таблица

Электролит NaF			Электролит Na ₂ SO ₄		
с, М	ϕ _{дес} , в(нкэ)	К	с, М	ϕ _{дес} , в(нкэ)	К
0,3	-0,80	0,303	0,3	-0,80	0,48
0,5	-0,825	0,296	0,5	-0,88	0,58
0,7	-0,85	0,303	1,0	-0,97	0,62
0,9	-0,89	0,327			
Среднее		0,31			0,56

Растворимость камфоры ($S_{орг}$ и $S_{орг}^0$) измерялась с помощью спектрофотометра "САНУ-15" (США) по полосе поглощения 282 нм. Этим методом было найдено: $K = 0,64 \pm 0,05$ на фоне Na₂SO₄ и $K = 0,29 \pm 0,03$ на фоне NaF. Как легко видеть, результаты, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласии. Это подтверждает возможность использования формул (3) или (7) для расчета коэффициента высаливания органических веществ по зависимости потенциалов десорбции от концентрации электролита фона.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж.Бокриса, М., Изд-во "Мир", гл.Ш, 1967г.
2. А.Н.Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919 г.
3. Н.Б.Григорьев, Б.Б.Дамаскин, Сб. "Новости электрохимии органических соединений", Изд-во "Наука", М., 1968, стр.66.
4. А.В.Эршлер, Сб. "Прогресс электрохимии органических соединений", I, Изд-во "Наука", М., 1969, стр. 176.
5. S.Sathyanarayana, K.G.Baikerikar, J.Electroanalyt.Chem., 21, 449 (1969).
6. K.G.Baikerikar, S.Sathyanarayana, J.Electroanalyt.Chem.,

24, 333 (1970).

7. H. Jehring, Z. physikal. Chem., 226, 59 (1964).
8. Б.Б.Дамаскин, Е.В.Стенина, В.А.Юсупова, Н.В.Федорович, Электрохимия, в печати.
9. D.C.Grahame, Chem.Rev., 41, 441 (1947).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА
ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ МЕЧЕНОГО КИСЛОРОДА

Л.А.Ханова, Э.В.Касаткин, В.И.Веселовский

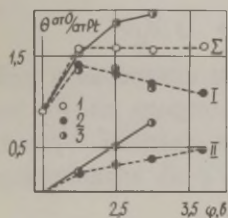
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Проведено исследование поведения кислорода на поверхности Pt электрода при потенциалах φ от 1,5 до 3,2 в при $-20 - +25^{\circ}\text{C}$ в 5 н HClO_4 в атмосфере азота.

При потенциодинамическом восстановлении посаженного в потенциостатических условиях кислорода единичным импульсом $d\varphi/d\tau = 30 - 300$ в/сек обнаружены две формы поверхностных окислов /1/. Количественная обработка результатов проводилась с использованием ЭВМ "Минск-32". Обнаружено, что вторая форма, восстанавливающаяся в более катодной области потенциалов, формируется при $\varphi \geq 2$ в, что согласуется с данными /2/. Количество второй формы окисла возрастает при сокращении времени выдержки между анодным и катодным импульсами поляризации. При увеличении потенциала количество кислорода второй формы возрастает, а количество первой формы остается практически неизменным. Таким образом, предельное заполнение кислородом при $\varphi \geq 2$ в, обнаруженное в работе /3/, наблюдается только при выдержке электрода перед катод-

ной разверткой. Если же интервал между анодной поляризацией и потенциодинамическим восстановлением окисла сократить до 1 мсек, то обнаруживается увеличение количества кислорода на электроде за счет второй формы окисла, причем эффект зависит от потенциала (рис. I). Понижение температуры приводит к некоторому снижению общего кислородного покрытия, но основные закономерности не изменяются.

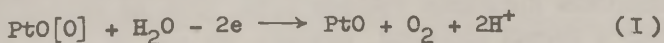
Рис. I.

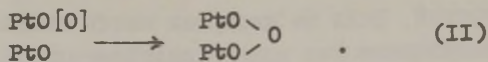


Кислородное заполнение Pt (5 и HClO_4 при 0°C): I - I и II форма окисла, выдержка перед катодным импульсом 0,5-30 сек при $\varphi = 1,5$ в; 2 - суммарное покрытие при той же выдержке; 3 - I и II форма окисла и общее покрытие, выдержка при 1,5 в I - 2 мсек.

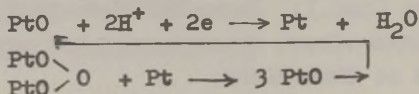
Отсутствие предела заполнения и понижение его в случае низких температур ставят под сомнение гипотезу Биглера и Вудса, которые рассматривали предельное заполнение как доказательство заполнения поверхности монослоем PtO_2 .

Свойства второй формы поверхностного окисла противоречивы. С одной стороны - эта активная форма кислорода, быстро теряющаяся во времени и принимающая по данным [2] участие в выделении O_2 , а с другой стороны, очевидно, более прочная, чем низкий окисел, что приводит к различию в потенциалах восстановления. Это кажущееся противоречие можно снять, предположив существование некоего активного адсорбированного кислорода, не регистрируемого при потенциодинамическом восстановлении. По-видимому, именно этот кислород участвует в анодных реакциях, но при понижении потенциала упрочняясь переходит во вторую форму окисла, например, по схеме

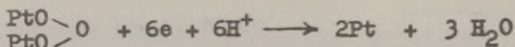




Катодное восстановление этих окислов может сопровождаться превращением одной формы окисла в другую, например, по схеме



Окисел II формы будет и непосредственно катодно восстанавливаться (разумеется не в одну стадию) по суммарному уравнению



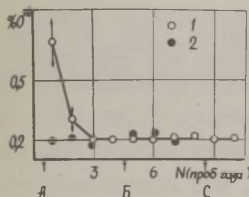
Таким образом, потенциодинамическими измерениями установлено существование нескольких форм кислорода на Pt разной прочности и активности. Для выяснения степени участия этих форм окислов в реакции выделения O_2 и их взаимопревращений был применен O^{18} .

В работе использовались растворы, приготовленные на меченой воде (содержание в растворе $\sim 7\%$ H_2O^{18}), подвергнутые тщательной очистке. В отличие от работы /4/ использовалась платина с мало развитой поверхностью ($S_{\text{ист}}/S_{\text{вид}} = 40$) и введение метки проводилось потенциостатически. Платиновый электрод окислялся в меченом растворе в течение 1 минуты и полученное при этом покрытие не превышало двух атомов O на атом Pt. Отмывка электрода от следов меченого раствора и выделение O_2 для масс-спектрометрического анализа проводилось с использованием кислоты той же концентрации, но не обогащенной O^{18} . Выделенное при электролизе микроколичество O_2 переносилось в ампулы с помощью тщательно очищенного азота.

Исследован интервал потенциалов от 1,45 до 2,0 в. Обнаружено, что при посадке меченого кислорода при $\varphi = 2$ в (в условиях образования двух форм окисла) в первых порциях выделенного O_2 наблюдается превышение концентрации O_2^{18} над стандартным природным уровнем 0,2%. Если же ввести метку только в первый монослой, окисля Pt при $\varphi = 1,45$ в, а за-

тем в немеченном растворе при $\varphi = 2$ в посадить еще моно-
 слой кислорода, то в O_2 метка O^{18} не попадает (рис.2). Та-
 ким образом, участвующий в анодной реакции хемосорбирован-
 ный кислород находится только во "втором" монослое поверх-
 ностного окисла.

Рис.2.



Концентрация O^{18} при последо-
 вательном выделении O_2 заданными ко-
 личествами электричества на Pt, окис-
 ленной в растворе с $H_2O^{18}=7\%$. А, Б,
 В - моменты выделения O_2 ; 1 - элект-
 род окислялся при $\varphi = 2,0$ в; А - Q
 эквивалентно 3,6 монослоя (1500
 мккул/см² ист.), Б - 3,6 монослоя;
 С - 32 монослоя. 2 - электрод окис-
 лялся в меченом электролите при $\varphi =$
 $=1,45$ в, и затем в немеченом при $\varphi =$
 $=1,87$ в; А - Q эквивалентно 13 мо-
 нослоям; Б - 17,8 монослоям.

Метка O^{18} , введенная в поверхностный окисел, позволяет
 оценить, какая часть адсорбированного кислорода вовлекается
 в реакцию выделения O_2 . По полученным данным эта величина
 составляла от 2 до 15% от монослоя, т.е. основная масса по-
 саженного кислорода оказывается неактивной. Хорошее согла-
 сие этих данных с данными /4/, относящимися к сильно окис-
 ленной поверхности Pt (десятки монослоев), позволяет пред-
 положить, что в реакции выделения O_2 принимает участие толь-
 ко незначительная часть "верхнего" монослоя и не принимает
 участия ни прямо, ни путем обмена низшая форма окисла. Это
 согласуется и со сделанными на основе потенциодинамических
 измерений предположениями о том, что активный адсорбирован-
 ный кислород при снижении потенциала электрода быстро пре-
 вращается в малоактивную вторую форму поверхностного окисла.

По-видимому, при анодной поляризации часть этой формы окисла способна переходить снова в активную форму и попадать в выделяющийся при электролизе O_2 .

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Ханова, Э.В.Касаткин, В.И.Веселовский, Электрохимия, 8, 451 (1972).
2. Г.Ф.Володин, Д.М.Турин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту 1970, стр. 124.
3. T.Beigler, R.Woods, J.Electroanalyt.Chem., 20, 73 (1969).
4. К.И.Розенталь, В.И.Веселовский, ДАН СССР, III, 637 (1956).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ МЕДИ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

М.С.Шапник, Е.М.Гамбург, К.А.Зинкичева, Г.С.Воздвиженский
Казанский химико-технологический институт им. С.М.Кирова

Некоторые органические производные, проявляющие поверхностно-активные свойства, могут выполнять функцию комплексообразующих агентов. К таким веществам можно отнести алифатические амины (этилендиамин, полиэтиленполиамин), аминокислоты (моно-, ди-, три-эаноламины), аминокислоты, а также фосфорсодержащие вещества типа пирофосфат-, гексаметафосфат-ионы и другие.

В работах /1,2/ методом измерения емкости двойного слоя было показано, что вышеперечисленные вещества обладают поверхностно-активными свойствами, роль которых всецело подтвердилась при использовании их в гальванотехнике. Так, элек-

троссаждение меди в присутствии алифатических аминов коренным образом изменяет свойства и структуру металлопокрытия благодаря включению в гальванический осадок координированных групп /3, 4/. Можно полагать, что этот эффект связан не только с адсорбцией самих аминокосоединений, но и с адсорбцией разряжающихся комплексных ионов.

Исследование катодной поляризации методом быстрого снятия поляризационных кривых при помощи оспиллополярографа ПО-5122 модели 0,2 ЦДА при линейном изменении поляризующего напряжения и различных скоростях поляризации позволило установить зависимости величин пикового тока от скорости поляризации при восстановлении аквакомплексов меди и комплексов ее на основе полиэтиленполиамиона (ПЭПА).

На рис. I приведены некоторые из полученных экспериментальных результатов. Как видно из этих данных, аква-ион восстанавливается при величинах поляризации в интервале $-0,2 - -0,3$ в. Более сложный характер зависимости наблюдается при разряде полиэтиленполиаминовых комплексов. На поляризационных кривых (кривые 1, 2, 3, 4) имеют места три пика, природа которых обусловлена восстановлением трех видов комплексных ионов. При значениях поляризации порядка $-0,2 - -0,3$ в в этой системе также разряжается аква-комплекс меди(II). Сдвиг потенциала в область отрицательных значений приводит к восстановлению полиэтиленполиаминовых комплексных ионов.

Анализ зависимости величин пикового тока i_p от скорости поляризации v показал, что величина пикового тока при восстановлении аква-комплекса меди (рис. 2а) линейно зависит от корня квадратного из скорости поляризации.

Величины пиковых токов, характеризующие разряд полиэтиленполиаминовых комплексов меди(II) (рис. 2б) линейно зависят от скорости наложения потенциала. Такой эффект обусловлен адсорбцией деполяризатора /5/.

Прямым подтверждением адсорбции разряжающихся комплексных ионов являются данные, полученные хронопотенциометрическим методом /6, 7/.

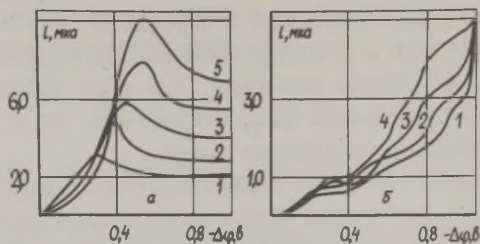


Рис.1. Изменение катодной поляризации при электроосаждении меди(II) из растворов ее комплексов (моль/л): а) $\text{CuSO}_4 - 0,1$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; б) $\text{CuSO}_4 - 0,1$; ПЭПА - 0,2; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; при скоростях поляризации (в/сек): 1 - 0,125; 2 - 0,25; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 - 2,0.

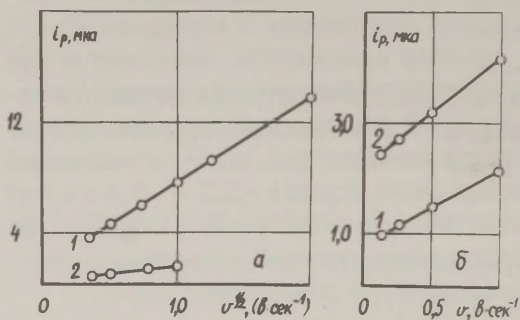


Рис.2.

Рис.2. Зависимость пикового тока от скорости поляризации в электролитах состава (моль/л): а) $\text{CuSO}_4 - 0,1$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; 2 - $\text{CuSO}_4 - 0,1$; ПЭПА - 0,2; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; б) 1,2 - $\text{CuSO}_4 - 0,1$; ПЭПА - 0,2; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$.

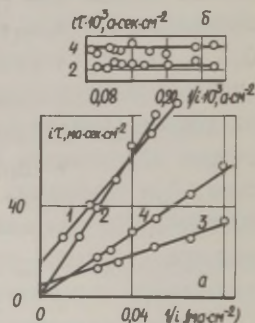


Рис.3.

Рис.3. Зависимости произведения $i\tau$ при восстановлении комплексов меди(II) от I/i : а) 1 - этилендиаминовый; 2 - этилендиаминовый в присутствии хлорид-иона; 3 - полиэтиленполиаминовый; 4 - полиэтиленполиаминовый в присутствии хлорид-иона. б) 1 - этилендиаминовый в области химической поляризации; 2 - пирофосфорнокислый в области химической поляризации. Концентрация комплексов - 0,1 М.

Если представить, что в первоначальный момент электролиза происходит восстановление адсорбированных комплексных ионов, а по мере истощения приэлектродной зоны начинают разряжаться диффундирующие частицы, то общее переходное время процесса τ можно представить

$$\tau = \tau_{\text{адс}} + \tau_{\text{диф}} \quad (1)$$

где $\tau_{\text{адс}}$ - время, контролируемое электролизом адсорбируемой фазы; $\tau_{\text{диф}}$ - время, контролируемое диффузией.

Количество расходуемого при этом электричества

$$i\tau = nF\Gamma + \frac{(nFc)^2 \pi D}{4i} \quad (2)$$

где Γ - поверхностная концентрация адсорбируемых частиц, i - общий ток; остальные величины имеют общепринятое значение.

Это уравнение прямой, отсекающей на оси ординат отрезок, соответствующий количеству электричества, расходуемого на разряд адсорбированных частиц /8/.

На рис.3 приведены полученные зависимости для различных электролитов, содержащих этилендиамин, полиэтиленполиамин, пирофосфат-ион. Прямые 1 и 2 (рис.3а) в указанных координатах отсекают на оси ординат отрезки, соответствующие величинам $nF\Gamma$.

При введении в электролит хлорид-иона прямые 2 и 4 проходят через начало координат, что обусловлено адсорбцией хлорид-ионов и десорбцией комплексных частиц.

Следует отметить, что наклон прямых зависит от величины диффузионной поляризации.

Рис.3б иллюстрирует зависимости для этилендиаминового и пирофосфатного электролитов в области химической поляризации при низких плотностях поляризующего тока. При разряде таких комплексных частиц с кинетическим контролем прямые располагаются параллельно оси абсцисс.

Из изложенного следует, что совместное исследование процесса восстановления комплексных ионов осциллополярграфическим методом и методом хронопотенциометрии дает возможность судить об адсорбции деполаризатора.

Л и т е р а т у р а

1. Р.И.Каганович, Б.Б.Дамаскин, М.М.Андрусев, Электрохимия, 5, 745, 1969.
2. И.А.Абдуллин, В.А.Головин, Н.В.Гудин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 52.
3. Г.Н.Соржин, Ю.Г.Лаврентьев, Д.Ю.Бек, Электрохимия, 5, 1500 (1969).
4. Л.Х.Дереш, Р.М.Вишомирскис, Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимии, Тбилиси, 1969.
5. Я.Гейровский, Я.Кута, Основы полярографии, Изд-во "Мир", М., 1965, стр. 476.
6. Н.В.Гудин, М.С.Шапник, Е.М.Гамбург, Защита металлов, 4, 539 (1968).
7. М.С.Шапник, Н.В.Гудин, Е.М.Гамбург, А.В.Ильясов, Н.Н.Сотникова, Защита металлов, 5, 434 (1969).
8. Г.А.Тедорадзе, А.Б.Эршлер, Успехи химии, 34, 1866 (1965).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю.И.Эрлих, Т.Э.Эрлих, У.В.Пальм, В.Э.Паст
Тартуский государственный университет

Количественная теория зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода в присутствии органических соединений была развита и проверена на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании адсорбционных явлений на границе ртуть-электролит /1, 2, 3/. Применимость этой теории в частности к твердым электродам была показана при изучении адсорбции алифатических спиртов на твердом висмутовом электроде /4, 5/.

Настоящая работа предпринята с целью изучения закономерностей адсорбции органических жирных кислот, в частности, изовалериановой кислоты на твердом висмутовом электроде. Измерение зависимости дифференциальной емкости C висмута от потенциала φ производилось с помощью моста переменного тока Р-568 при частотах 210 гц и 1000 гц и температуре 20°C. Адсорбция изовалериановой кислоты исследовалась при различных концентрациях ($c=0,003-0,2$ М) в растворе 0,1 н K_2SO_4 + 0,1 н H_2SO_4 и для измерения катодных максимумов в растворе 0,5 н K_2SO_4 + 0,007 н H_2SO_4 . В работе применялась дважды в колонке Янсена (~20 теоретических тарелок) в атмосфере аргона перегнанная изовалериановая кислота и дважды перегнанная серная кислота. Используемая в работе бидистиллированная вода очищалась дополнительно с помощью активированного угля, обработанного по методу /6/. K_2SO_4 марки "ос.ч." был длительное время прокален при 600°C.

Полученные на висмуте анодные ветви C, φ -кривых в растворе 0,1 н K_2SO_4 + 0,1 н H_2SO_4 с различными добавками изовалериановой кислоты приведены на рисунке I. На этих кривых имеются хорошо выраженные адсорбционно-десорбционные максимумы, потенциал и высота которых закономерно изменяются с концентрацией изовалериановой кислоты в растворе.

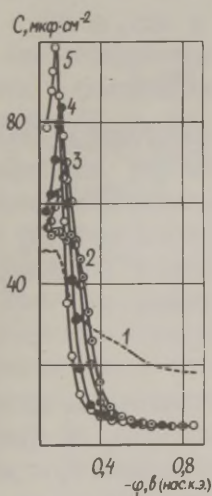


Рис. I.

Кривые дифференциальной емкости в 0,1 н K_2SO_4 + 0,1 н H_2SO_4 растворе (I), содержащем изовалериановую кислоту: 2 - 0,05 ; 3 - 0,08 ; 4 - 0,1 ; 5 - 0,15 М.

В силу относительно низкого перенапряжения выделения водорода на висмуте измерение катодной ветви C, φ -кривой было затруднено, однако в растворах с $pH \sim 3$ при частоте 1000 Гц оказалось возможным получить и катодную ветвь C, φ -кривой до концентрации органической кислоты 0,05–0,1 М. Из емкостных данных определялось экстраполяцией зависимости обратного значения емкости электрода в минимуме C, φ -кривой от обратного значения концентрации I/c до $I/c = 0$ значение емкости электрода C' при степени заполнения $\theta = 1$. Полученное значение $C' = 4,4 \text{ мкф/см}^2$ лишь на $0,3 \text{ мкф/см}^2$ ниже, чем на ртути /8/.

Изотерма адсорбции изовалериановой кислоты на висмуте приведена на рисунке 2. S-образная форма изотермы обусловлена значительным взаимодействием молекул органической кислоты в адсорбционном слое. Анализ показывает, что она хорошо согласуется с теоретической изотермой Фрумкина

$$V_c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta),$$

где V – константа адсорбционного равновесия, а $-a$ – аттракционная постоянная.

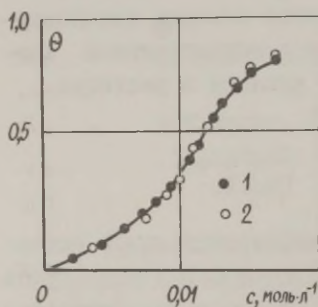


Рис. 2.

Изотерма адсорбции изовалериановой кислоты при потенциале максимальной адсорбции в растворе 0,1 н $K_2SO_4 + 0,1$ н H_2SO_4 : 1 – теоретическая, 2 – экспериментальная изотерма.

Предельный адсорбционный скачок φ_N определялся по сдвигу минимума C, φ -кривой в 0,0007 растворе H_2SO_4 в присутствии изовалериановой кислоты. Полученное значение $\varphi_N = 0,21$ в, является, очевидно, заниженным. Так как сдвиг потенциала ну-

левого заряда при данной концентрации измеряется в сильно разбавленном растворе H_2SO_4 , то из-за высоких значений pH раствора адсорбция существующих в растворе анионов органической кислоты является заметной, что несколько уменьшает адсорбционный скачок потенциала /9/. Оценка φ_N по уравнению

$$\varphi_N = - \frac{C_0 - C'}{C'} \varphi_M$$

дает значение 0,33 в, которое мало отличается от полученной на ртути величины (0,32 в). В уравнении C_0 - емкость раствора фона, φ_M - потенциал максимальной адсорбции. Для дальнейших расчетов использовано последнее значение.

Значения постоянной аттракционного взаимодействия a были определены из изотермы зависимости θ от y (относительная концентрация $y = c/c_{\theta=0,5}$) и из анодных пиков по их ширине при относительной высоте $3/4$. Значения постоянной a оценивались и из катодных пиков. Величина a_0 (значение a при $\varphi_{\varepsilon=0}$) равняется 1,4, что несколько превышает полученную на ртути величину (1,30). Результаты расчета показали, что зависимость a от φ является приблизительно линейной $a = a_0 + \beta\varphi$, где β равняется -0,32.

Для определения характеристик молекул изовалериановой кислоты в адсорбционном слое по методам, развитым в трудах Дамаскина /1, 2, 7/, были рассчитаны значения постоянных A , $V_0^{\theta=0}$ и $V_0^{\theta=0,5}$. Были получены следующие значения: $A = 1,08$ ккал/моль; $V_0^{\theta=0,5} = 0,21$ и $V_0^{\theta=0} = 23$ л/моль. Приведенные значения констант несколько ниже, чем получено на ртути, где $A = 1,22$ и $V_0^{\theta=0} = 33,2$ /8/.

Величина предельной адсорбции изовалериановой кислоты на висмутовом электроде $\Gamma_m = 4,4 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулы $s = 37,6 \text{ \AA}^2$, соответствующие значения на ртути $s = 33,0$ и $\Gamma_m = 5,0 \cdot 10^{-10}$ моль/см² /8/. Несколько большее значение s на висмуте может быть связано с более сильной адсорбцией воды на нем. Разность стандартных свободных энергий адсорбции изовалериановой кислоты и воды на висмуте $-\Delta G_A^0 = 4,16$ ккал/моль, что

мало отличается от $-\Delta G_A^\circ$ для ртути (4,45).

При сравнении полученных данных на висмуте с соответствующими результатами на ртути необходимо учитывать разницу в концентрациях фона (на ртути 0,2 н K_2SO_4 + 0,8 н H_2SO_4), что оказывает заметное влияние на диссоциацию изучаемой кислоты. Анионы органической кислоты могут значительно влиять на адсорбцию молекул изовалериановой кислоты на положительных зарядах поверхности электрода. Поэтому для более точного сопоставления адсорбционных характеристик на висмуте и ртути в дальнейшем необходимо выяснить влияние рН фона на адсорбцию изовалериановой кислоты на висмуте.

Приведенные данные показывают, что поведение адсорбированных молекул изовалериановой кислоты и строение адсорбционного слоя на твердом висмуте и на ртути аналогичны и что количественная теория адсорбции органических молекул на электродах /1, 2, 7/ применима и при изучении адсорбции органических кислот на висмуте. Адсорбируемость изовалериановой кислоты, исходя из значений V_0 , на висмуте несколько ниже, чем на ртути. Расхождения в адсорбционном поведении изовалериановой кислоты на висмуте и ртути связаны, по-видимому, со специфическими свойствами поверхности висмута (более сильной адсорбцией молекул воды).

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Современные аспекты электрохимии, Изд-во "Мир", М., 1967, стр. 170-258.
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968.
3. А.Н.Фрумкин, Z. phys. Chem., 35, 792 (1926).
4. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 4, 728 (1968).
5. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 1009 (1969).
6. Н.П.Березина, Н.В.Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 3 (1967).
7. Б.Б.Дамаскин, Ж. физ. химии, 37, 2483 (1963).
8. А.В.Чижов, Кандидатская диссертация, М., 1970.
9. А.В.Чижов, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 5, 1012 (1969).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АЦЕТАТА И ФОСФАТОВ НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

А.А.Яковлева, В.И.Веселовский, Е.И.Товпинец
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Д.Я.Карпова

Для рационального выбора условий проведения электрохимических синтезов с участием анионов необходимо знание строения двойного слоя и закономерностей адсорбции частиц при высоких анодных потенциалах. Нами изучалась адсорбция ацетата, одно- и двухзамещенных фосфатов и совместная адсорбция ацетата и серной кислоты на гладком платиновом аноде в области потенциалов 1,5–4,0 в методом меченых атомов /1/. Индикаторами служили β -радиоактивные изотопы C^{14} , P^{32} и S^{35} , вводимые в виде соответствующих солей в исследуемые растворы. Удельная активность рабочих растворов составляла обычно 0,8 кюри/моль. Количество адсорбированного при определенном потенциале на электроде вещества определялось после его извлечения из ячейки и отмывки на проточном газоразрядном 2-счетчике с открытым окном (в случае ацетата) или на торцевом счетчике (СБТ-7). Установка позволяла регистрировать до $3 \cdot 10^{-11}$ г-ион/см² адсорбированного вещества. Применялись ячейки с пористой стеклянной диафрагмой объемом 30 мл. Платиновые, впаянные в стекло торцевые аноды, видимой поверхности 4 см², охлаждались изнутри потоком хладагента. Для получения воспроизводимых результатов необходимо учитывать следующие особенности проведения опытов при высоких анодных потенциалах.

1. Важную роль играет режим отмывки электрода. Применяемым нами методом с вынесением электрода из раствора можно надежно измерять адсорбцию т.н. "прочносвязанных" частиц. Стационарные величины адсорбции достигаются за 5–10 минут отмывки водой, причем с ростом потенциала прочность связи частиц с поверхностью возрастает и уменьшается доля слабосвязанных частиц.

2. Необходимо измерять величину истинной поверхности перед каждым опытом. Получение воспроизводимых и неменяющихся во времени водородных пиков на потенциодинамической i, φ -кривой является одновременно и необходимой стадией предварительной обработки электрода. Фактор шероховатости в наших опытах колебался от 2,5 до 5.

3. Поскольку величины токов при высоких потенциалах достигают нескольких ампер, необходимо термостатирование электродов.

На рис. I приведен характер зависимости адсорбции ацетата от потенциала. Γ, φ -кривая имеет сложный ход с несколькими максимумами при потенциалах 1,6; 2,2; 2,7 и 3,2 в (н.в.а.). Прежде всего нужно отметить, что выше потенциала 2,2 в (начало синтеза Кольбе) количество адсорбированных на электроде частиц ацетата непрерывно и немонотонно уменьшается, что хорошо согласуется с принятым в настоящее время механизмом реакции (2, 3), состоящем в разряде ацетат-иона, распаде ацетокси радикала с выделением CO_2 . В наших опытах метился углерод карбоксильной группы. При потенциале 2,2 в степень заполнения поверхности ацетатом составляет 0,75 монослоя, а при $\varphi = 4,0$ в около одной десятой монослоя. Рост степени заполнения поверхности ацетатными частицами до начала синтеза Кольбе хорошо согласуется с литературными данными, полученными как методом меченых атомов /4, 5/, так и другими методами /6/. Максимум адсорбции ацетата при 1,6 в воспроизводится относительно хуже и ранее не наблюдался. Можно полагать, что его появление связано с окислением ацетата по другому механизму /7/, аналогично большинству органических молекул /8/. Немонотонный характер уменьшения адсорбции ацетата и появление дополнительных максимумов при $\varphi = 2,7$ и 3,2 в, как удалось показать, привлекая данные кинетических и балансовых опытов, связан с изменением состояния поверхности электрода при этих потенциалах, обуславливающих различный механизм окисления ацетата /9/.

Адсорбция фосфатов из кислых растворов подробно изучена в работах Н.А.Балашовой и В.Е.Казаринова /10/ до потен-

циала 1,2 в. Исследовать адсорбцию фосфатов при высоких потенциалах интересно в связи с тем, что по данным работ /II, I2/ при φ выше 1,7 в (н.к.э.) идет эффективный синтез пероксисоединений. На рис.2 показана адсорбция однозамещенного фосфата (кривая 1) и двузамещенного (кривая 2) в зависимости от потенциала. В щелочном растворе адсорбция резко возрастает после 1,2 в и достигает максимума при φ 2,0-2,5 в.

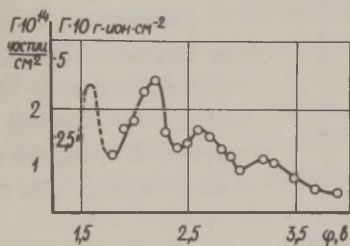


Рис.1.

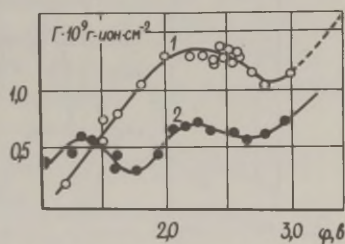


Рис.2.

Рис.1. Зависимость адсорбции ацетата от потенциала на гладком платиновом электроде в 0,5 М CH_3COONa + 0,5 М CH_3COOH .

Рис.2. Зависимость адсорбции фосфатов от потенциала на гладкой платине в 1 М растворах K_2HPO_4 (кривая 1) и KH_2PO_4 (кривая 2).

В слабокислом растворе, как видно из рисунка, количество адсорбированных частиц почти вдвое меньше. Эти данные объясняют известный факт, что в щелочных растворах образование перфосфатов идет значительно эффективнее, чем в кислых растворах.

Интересные данные получены при изучении совместной адсорбции ацетата и серной кислоты (рис.3) и сопоставлении их с результатами по адсорбции индивидуальных веществ. Для серной кислоты имеются данные работы /I3/. Характер зависимости адсорбции от потенциала для каждого компонента системы сохраняется таким же, как и для индивидуальных веществ, хотя общее количество в каждом случае меньше. Так, для адсорбированных частиц серной кислоты в четыре раза меньше, чем в

чистой системе, а ацетата в 2,5 раза (при $\varphi = 4$ в). Существенно, что выше 2,5 в количество адсорбированного ацетата уменьшается, а серной кислоты — возрастает. Сопоставление с данными балансовых и кинетических опытов показывает прямую связь адсорбции реакционноспособных частиц с механизмом и кинетикой анодных реакций синтеза.

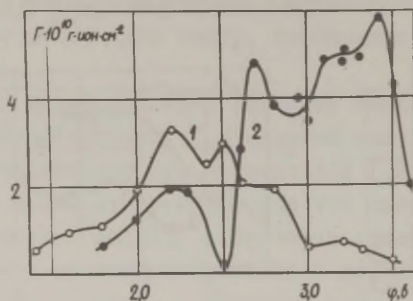


Рис. 3.

Совместная адсорбция ацетата (кривая 1) и серной кислоты (кривая 2) на платине из смеси 2 М CH_3COONa + 12 М H_2SO_4 при 20°C.

Оценка электрохимической активности адсорбированных частиц проводилась путем дополнительной поляризации электродов в неактивном растворе при том же потенциале и измерения остаточной активности. В случае ацетата в области потенциалов синтеза Кольбе практически все адсорбированные частицы успевают прореагировать за время электролиза в неактивном растворе. В щелочном растворе фосфатов почти все адсорбированные частицы активны при потенциалах образования перфосфатов, в кислых же растворах остается непрореагировавшим 40–50% частиц.

Таким образом, полученные данные по адсорбции реакционноспособных частиц при высоких потенциалах показали, что существует сложная зависимость адсорбции продуктов разряда анионов от потенциала, которая прямо связана с механизмом и кинетикой анодных реакций. В процессах синтеза, по-видимому, большую роль играют реакции взаимодействия реакционноспособных частиц в поверхностных адсорбционных слоях. Так называемые "прочнадсорбированные" частицы также электрохимически активны и принимают участие в процессах анодного синтеза.

Л и т е р а т у р а

1. Н.А.Балашова, В.Е.Казаринов, *Electroanalytical Chemistry*, т. 3, N.-Y., 1969, p.135.
2. A.K.Vijh, В.Е.Conway, *Chem.Rev.*, **67**, 6, 623 (1967).
3. М.Я.Фиошин, Ю.Б.Васильев, *Изв. АН СССР. Отд.хим.наук*, **2**, 437 (1963).
4. Г.П.Гирина, М.Я.Фиошин, В.Е.Казаринов, *Электрохимия*, **1**, 479 (1965).
5. В.Е.Казаринов, Г.П.Гирина, *Электрохимия*, **3**, 107 (1967).
6. Ю.М.Турин, Г.Ф.Володин, *Электрохимия*, **5**, 1203 (1969).
7. D.F.A.Koch, R.Woods, *Electrochim.Acta*, **13**, 2101 (1968).
8. О.Г.Тюрикова, Н.Б.Миллер, А.А.Яковлева, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, **7**, 690 (1971).
9. А.А.Яковлева, С.Н.Кайдалова, Я.Б.Скуратник, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, в печати.
10. В.Е.Казаринов, Н.А.Балашова, *Coll.Czech.Chem.Comm.*, **30**, 4184 (1965).
11. F.K.Fichter, A.R.Miro, *Helv.Chim.Acta*, **2**, 1 (1919).
12. О.Б.Хачатурян, А.П.Кравчинский, *Химия перекисных соединений*, Изд-во АН СССР, М., 1963, стр. 162.
13. Н.В.Поспелова, А.А.Раков, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, **6**, 722 (1970).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАДМИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Х.Х.Ярвсалу, Х.А.Роолайд, Л.Д.Матизен, Р.В.Марвет
Тартуский государственный университет
Таллинский политехнический институт

Выявлению механизма анодного окисления кадмия посвящено значительное количество работ. По мнению большинства авторов существенное значение имеет взаимодействие ионов OH^- с поверхностью электрода, а продуктом электрохимической стадии окисления является окись кадмия /I-4/. В ходе последую-

щих стадий могут образоваться различные модификации $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Брайтер и Вейнингер /4/ рассматривают в качестве первой стадии окисления образование при высоких анодных поляризациях тонкой пленки CdO , которому следует рост слоя $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при потенциалах ниже потенциала пассивации. От свойств первичного тонкого окисного слоя зависит ход дальнейшего процесса окисления.

Целью настоящей работы являлось более детальное изучение глубины анодного окисления кадмия в различных щелочных электролитах. Решение поставленной задачи позволяет повысить стабильность работы электрохимических датчиков концентрации кислорода.

В работе использовались гладкие электрохимически полированные электроды /5/, а также специально резанная кадмиевая стружка, которая служит материалом анода электрохимического датчика концентрации кислорода /6/. Количество электричества, требуемое для окисления кадмия Q ($\text{мккул}/\text{см}^2$), определялось по гальваностатическим кривым заряжения. Было найдено хорошее совпадение данных, полученных на гладких электродах и на стружке. Средний фактор шероховатости стружки равнялся 1,4.

Измерения проводились в растворах KOH , KHSO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 и в их смесях в интервале pH от 8,2 до 15,2. Во всех случаях была получена линейная зависимость Q от $\lg i$ в большом диапазоне плотностей тока i . При больших плотностях тока наблюдались отклонения от линейной зависимости. В области малых плотностей тока, по-видимому, линейная зависимость не ограничена. Однако при временах измерения кривых заряжения выше 10 часов получение воспроизводимых результатов становится трудным. На рис.1 изображена зависимость Q от $\lg i$ для 27% раствора KOH .

Была обнаружена сильная зависимость глубины окисления кадмия от pH и состава электролита. В растворах KHSO_3 , K_2CO_3 , KOH и в их смесях в интервале pH от 8,2 до 15,2 получается весьма сложная зависимость глубины окисления кадмия от pH (рис.2). Кроме того, в области максимальной глу-

бин окисления ($\text{pH} \sim 10-12$) на Q , $\lg i$ -кривых появляется перегиб. При малых плотностях тока величина наклона кривой уменьшается. В присутствии ионов Na^+ глубина окисления кадмия заметно уменьшается. Это, вероятно, вызвано различным влиянием ионов K^+ и Na^+ на прочность тонкого окисного слоя. О большей прочности тонкого слоя в присутствии Na^+ свидетельствует также сильное повышение омического падения потенциала в начале снятия кривых заряжения.

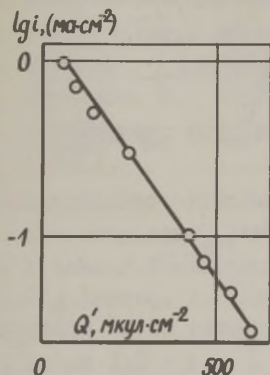


Рис. I.

Зависимость количества электричества, требуемого для окисления кадмия, от плотности поляризующего тока в 27% КОН.

Наблюдаемая полулогарифмическая зависимость количества электричества от плотности поляризующего тока, по-видимому, указывает на то, что глубина окисления электрода зависит от диффузии гидроксильных ионов на поверхность кадмия через растущий во времени слой $\text{Cd}(\text{OH})_2$. В зависимости от плотности поляризующего тока пассивация электрода может быть достигнута на различных стадиях роста гидроокисного слоя.

Зависимость глубины окисления кадмия от pH электролита можно, вероятно, объяснить образованием различных комплексов кадмия. Известно, что кадмий может давать устойчивые карбонатные комплексы ($\text{pK}=13,7$) /7/. В сильно щелочных растворах могут образоваться ионы кадмита, а также комплексные ионы кадмата /8/. Согласно развитым выше представлениям уход кадмия в раствор в составе комплексных ионов должен уменьшить рост гидроокисной пленки и тем самым увеличить глубину окисления кадмия. В работе Львовой и Фортунатова /8/ также

найденo сильное влияние комплексообразователей на анодное окисление кадмия.

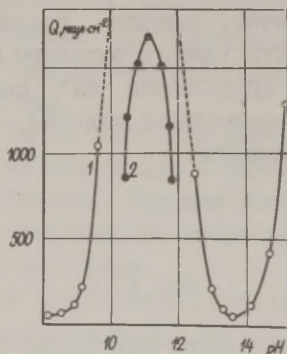


Рис.2.

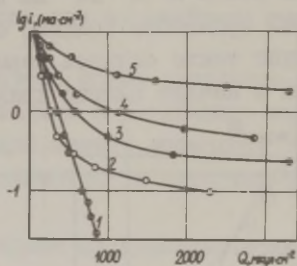


Рис.3.

Рис.2. Зависимость глубины окисления кадмия от pH электролита (KHCO_3 , K_2CO_3 , KOH и их смеси). 1 - $i = 0,1 \text{ ма/см}^2$; 2 - $i = 2,0 \text{ ма/см}^2$.

Рис.3. Зависимость глубины окисления кадмия от плотности поляризующего тока в K_2CO_3 с различными добавками трилона Б: 1 - $3,9 \text{ н } \text{K}_2\text{CO}_3$; 2 - $3,9 \text{ н } \text{K}_2\text{CO}_3 + 1 \cdot 10^{-3} \text{ н трилон Б}$; 3 - $3,9 \text{ н } \text{K}_2\text{CO}_3 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ н трилон Б}$; 4 - $3,9 \text{ н } \text{K}_2\text{CO}_3 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ н трилон Б}$; 5 - $3,9 \text{ н } \text{K}_2\text{CO}_3 + 5 \cdot 10^{-2} \text{ н трилон Б}$.

Нами было изучено влияние некоторых комплексообразователей на глубину окисления кадмия в растворах KOH и K_2CO_3 . Особенно заметное увеличение глубины окисления давало добавление к различным электролитам трилона Б (рис.3). Эффект увеличения количества электричества давало также добавление к электролиту фосфатов. Из изученных примесей отрицательный эффект наблюдался лишь в случае добавки SCN^- . Так как окисление кадмия происходит в области потенциала нулевого заряда

/4/, то можно предположить, что этот эффект связан с поверхностной активностью иона SCN^- на кадмии.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Львова, А.В.Фортунагов, Ж.Физ.химии, 37, 2118 (1963).
 2. Л.А.Львова, А.В.Фортунагов, Анодная защита металлов, Изд-во "Машиностроение", М., 1964, стр. 395.
 3. M.W.Breiter, W.Vedder, Electrochim. Acta, 13, 1405 (1968).
 4. M.W.Breiter, J.L.Weininger, J. Electrochem. Soc., 113, 651 (1966).
 5. В.Тегарт, Химическое и электрохимическое полирование металлов, М., 1967, стр. 179.
 6. Р.В.Марвет, И.Я.Раудсепп, Т.Т.Тенно, Авт.свид., № 296022 (1971).
 7. L.G.Sillen, A.E.Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, London, 1964.
 8. P.Lake, J.Goodings, Canad.J.Chem., 36, 1089 (1958).
 9. Л.А.Львова, А.В.Фортунагов, Электрохимия, 5, 404 (1969).
-

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Аладжалова Н.А.	271	Галушко В.П.	65
Алексеев В.Н.	115	Гамбург Е.М.	296
Алпатова Н.М.	137	Геренрот Ю.Е.	67
Алумаа А.Р.	30	Гильманов А.Н.	50
Андреев А.Д.	88	Гогель Т.Л.	67
Антропов Л.И.	281	Гольдштейн М.Д.	72
Бабенко С.А.	119	Гомза Т.В.	235
Багоцкая И.А.	35	Городовых В.Е.	235
Багоцкий В.С.	150, 222	Горохова Н.Т.	40
Балашова Н.А.	40	Гохштейн А.Я.	76
Бармашенко В.И.	182	Графов Б.М.	81
Бартенев В.Я.	271	Грачев Д.К.	83
Батраков В.В.	45, 230	Григорьев Н.Б.	35, 165
Батракова Ю.В.	100	Грилихес М.С.	88
Бекетаева Л.А.	40	Гудина Н.Н.	191
Бендерский В.А.	119	Гусакова О.Ю.	92
Березина С.И.	50	Дамаскин Б.Б.	97, 100, 285
Богдановская В.А.	243	Данилова Л.М.	55
Боровая Н.А.	100	Джапаридзе Д.И.	105
Брынза А.П.	55	Диттрих Ю.	45
Букун Н.Г.	264	Дишель В.Д.	227
Бурнашева Л.В.	50	Дубинин А.Г.	123, 179
Васильев Ю.Б.	150	Дубова Л.М.	35
Васина С.Я.	124, 227	Дурдин Я.В.	110
Веселовский В.И.	60, 72	Дяткина С.Л.	100
	292, 305	Егоров Л.Я.	195
Винников Ю.Я.	60	Елкин В.В.	115
Воздвиженский Г.С.	296	Журавлева А.Б.	65
Володин Г.Ф.	258	Журин А.И.	150
Вржосек Г.Г.	281		
		Залкинд Ц.И.	72

Зинкичева К. А.	296	Миркинд Л. А.	123, 174, 179
Золотовицкий Я. М.	119	Молдау М. Э.	211
Иванов В. Ф.	276	Молодов А. И.	182
Иванова Т. В.	137	Наумов В. И.	258
Ильясов А. В.	50	Николаева-Федорович Н. В.	92, 187, 285
Казаринов В. Е.	123, 124	Новосельский И. М.	191, 195
Касаткин Э. В.	292	Объектов Ю. М.	83
Кейс Х. Э.	187	Островская С. Е.	110
Ковтун В. Н.	65	Пальм У. В.	30, 127, 200
Коккоулина Д. В.	137		211, 247, 300
Колотыркина Т. Я.	227	Панин В. А.	217
Кольк К. А.	127	Паст В. Э.	143, 211
Коневских Н. И.	195		237, 253, 300
Коршунов Л. И.	119	Петрий О. А.	124, 169, 227
Кноц Л. Л.	115	Петухова Г. Н.	285
Кравцов В. И.	133	Петъярв Э. К.	200
Кристаллик Л. И.	105, 137	Плесков Ю. В.	154
Кукк Ю. А.	143	Подловченко Б. И.	206
Куприн В. П.	165	Попов А. Н.	45
Курников Б. Д.	150	Пуллерите Р. Я.	211
Лакомов В. И.	154	Роолайд Х. А.	309
Ландис В. В.	67	Ротенберг Э. А.	154
Левин Л. И.	162	Руденко Т. С.	119
Лейкис Д. И.	115	Рыбалка К. В.	217
Лилин С. А.	40	Сагеева Р. М.	50
Лосев В. В.	182	Сальве М. А.	127
Лощкарев Ю. М.	165	Самойлов Г. П.	222
Львова Л. А.	83	Сафонов В. А.	227
Максимов Ю. М.	169	Сиднин А. И.	230
Малая Р. В.	165	Сильк Т. Г.	237
Мальшева Ж. Н.	124	Смирнова Л. А.	258
Мамонтов Ю. И.	162	Соколов М. А.	88
Марвет Р. В.	309		
Матизен Л. Д.	309		

Соломатин Е.А.	115	Ханова Л.А.	292
Стенина Е.В.	285	Хийоб К.П.	200
Стромберг А.Г.	235	Хрущева Е.И.	222
Суурман С.И.	143		
Тамм Ю.К.	237, 253	Цвентарный Е.Г.	110
Тарасевич М.Р.	243	Ционский В.М.	137
Тенно Т.Т.	247	Челидзе Т.Р.	105
Титова Г.Е.	137		
Товпинец Е.И.	305	Шапник Н.С.	296
Тохвер Л.В.	237, 253	Шепелин В.А.	60
Троценко В.И.	65	Шумилова Н.А.	222
Тюрин Ю.М.	258	Эпштейн Н.А.	206
Укше Е.А.	264	Эрлих Т.Э.	300
Урусов К.Х.	271	Эрлих Ю.И.	300
Ушакова З.Н.	276	Юсупова В.А.	285
Фатеев Ю.Ф.	281		
Федотов Н.А.	271	Явишев Б.Г.	50
Фиошин М.Я.	123, 174, 179	Яковлева А.А.	305
Фомичева М.Г.	137	Ярвсалу Х.Х.	309
Фрумкин А.Н.	5, 285		

СОДЕРЖАНИЕ

А.Н.ФРУМКИН. Современное состояние проблемы потенциалов нулевого заряда.	5
А.Р.АЛУМАА, У.В.ПАЛЬМ. Изучение адсорбции ароматических соединений бензольного ряда на висмуте.	30
И.А.БАГОЦКАЯ, Л.М.ДУБОВА, Н.Б.ГРИГОРЬЕВ. Влияние добавок ртути к галлию на кинетику и механизм выделения водорода из кислых и щелочных растворов.	35
Н.А.БАЛАШОВА, Н.Т.ГОРОХОВА, С.А.ЛИЛИН, Л.А.БЕКЕТАЕВА. Адсорбция ионов электролитов на никеле.	40
В.В.БАТРАКОВ, Ю.ДИТТРИХ, А.Н.ПОПОВ.Адсорбционные свойства моно- и поликристаллических медных электродов .	45
С.И.БЕРЕЗИНА, Л.В.БУРНАШОВА, А.Н.ГИЛЬМАНОВ, Р.М.САГГЕВА, А.В.ИЛЬЯСОВ, Б.Г.ЯВИШЕВ. О механизме совместного выделения на катоде водорода с некоторыми переходными металлами.	50
А.П.БРЫНЗА, Л.М.ДАНИЛОВА. Кинетика электролитического выделения водорода на титане и сплавах системы титан-кислород.	55
Ю.Я.ВИННИКОВ, В.А.ШЕПЕЛИН, В.И.ВЕСЕЛОВСКИЙ. Эллипсометрическое изучение границы раздела металл-электролит на золотом электроде.	60
В.П.ГАЛУШКО, В.И.ТРОЦЕНКО, В.Н.КОВТУН, А.Б.ЖУРАВЛЕВА. О механизме выделения водорода на индиевом катоде в условиях одновременного разряда ионов марганца. . .	65
Ю.Е.ГЕРЕНРОТ, Т.Л.ГОГЕЛЬ, В.В.ЛАНДИС. Адсорбция на меди трифенилметанового красителя основного синего К из нейтральной среды.	67
М.Д.ГОЛЬДШТЕЙН, И.И.ЗАЛКИНД, В.И.ВЕСЕЛОВСКИЙ. Исследование состояния адсорбированного на золоте кислорода и кинетики его адсорбции из растворов серной и хлорной кислот.	72

А.Я.ГОХШТЕЙН. О поверхностном натяжении твердых тел и упругом зарядении межфазного слоя.	76
Б.М.ГРАФОВ. Невозможность априорного разделения полного тока на фарадеевскую и двойнослойную составляющие и эффективный перенос дробного заряда.	81
М.С.ГРИЛИХЕС, М.А.СОКОЛОВ, А.Д.АНДРЕЕВ. Чувствительный метод определения потенциала незаряженной поверхности полупроводниковых электродов.	88
О.Ю.ГУСАКОВА, Н.В.НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ. Исследование влияния адсорбции ω -аминоантановой кислоты на некоторые реакции электровосстановления.	92
Б.Б.ДАМАСКИН. Некоторые закономерности совместной адсорбции двух поверхностно-активных веществ.	97
Б.Б.ДАМАСКИН, Н.А.БОРОВАЯ, С.Л.ДЯТКИНА, Ю.В.БАТРАКОВА. Некоторые закономерности совместной адсорбции органических молекул и поверхностно-активных ионов фена.	100
Д.И.ДЖАПАРИДЗЕ, Т.Р.ЧЕЛИДЗЕ, Л.И.КРИСТАЛИК. Кинетика выделения водорода из гликолевых растворов.	105
Я.В.ДУРДИН, Е.Г.ЦВЕНТАРНЫЙ, С.Е.ОСТРОВСКАЯ. Исследование катодного процесса выделения водорода из растворов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ на ртутном и свинцовом электродах.	110
В.В.ЕЛКИН, В.Н.АЛЕКСЕЕВ, Е.А.СОЛОМАТИН, Л.Л.КНОЦ, Д.И.ЛЕЙКИС. Определение потенциала нулевого заряда на ртути и кадмии двухчастотным методом.	115
Я.М.ЗОЛотовицкий, В.А.БЕНДЕРСКИЙ, С.А.БАБЕНКО, Л.И.КОРШУНОВ, Т.С.РУДЕНКО. Работы выхода электрона из металлов в полярные растворители.	119
В.Е.КАЗАРИНОВ, А.Г.ДУБНИН, Л.А.МИРКИНД, М.Я.ФИОШИН. Непосредственное доказательство адсорбции нейтральных органических веществ на гладкой платине при высоких положительных потенциалах.	123
В.Е.КАЗАРИНОВ, О.А.ПЕТРИЙ, Ж.Н.МАЛЫШЕВА, С.Я.ВАСИНА. Новые данные о строении двойного электрического слоя на платиновых металлах.	124

К. А. КОЛЪК, М. А. САЛБЕ, У. В. ПАЛЪМ. Изучение адсорбции ионов на висмуте в метанольной и водной средах.	I27
В. И. КРАВЦОВ. О влиянии процесса адсорбции кислорода на механизм окисления некоторых комплексов на платиновом электроде.	I33
Л. И. КРИСТАЛИК, Н. М. АЛПАТОВА, Д. В. КОКОУЛИНА, Т. В. ИВАНОВА, Г. Е. ТИТОВА, М. Г. ФОМИЧЕВА, В. М. ЦИОНСКИЙ. Экспериментальное исследование элементарного акта электродных реакций.	I37
Ю. А. КУКК, С. И. СУУРМАН, В. Э. ПАСТ. Перенапряжение катодного выделения водорода на олове в кислых растворах.	I43
Б. Д. КУРНИКОВ, А. И. ЖУРИН, Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ, В. С. БАГОЦКИЙ. Адсорбция кислорода и анионов на гладком иридиевом электроде.	I50
В. И. ЛАКОМОВ, Ю. В. ПЛЕСКОВ, З. А. РОТЕНБЕРГ. Исследование строения двойного электрического слоя методом фотоэмиссии электронов из металла в электролит.	I54
А. И. ЛЕВИН, Ю. И. МАМОНТОВ. Строение двойного электрического слоя на границе минерал-электролит и адсорбция флотореагентов на этой границе.	I62
Ю. М. ЛОШКАРЕВ, Н. Б. ГРИГОРЬЕВ, Р. В. МАЛАЯ, В. П. КУПРИН. О влиянии совместной адсорбции аминов с фенолами или нафтолами на кинетику электровосстановления кадмия.	I65
Ю. М. МАКСИМОВ, О. А. ПЕТРИЙ. Влияние состава раствора на ионизацию молекулярного водорода на гладкой платине.	I69
Л. А. МИРКИНД, М. Я. ФИОШИН. Закономерности адсорбции нейтральных органических веществ на анодно поляризованной гладкой платине.	I74
Л. А. МИРКИНД, М. Я. ФИОШИН, А. Г. ДУБИНИН. О некоторых специфических эффектах при адсорбции углеводов на платине при высоких положительных потенциалах.	I79
А. И. МОЛОДОВ, В. И. БАРМАШЕНКО, В. В. ЛОСЕВ. Использование кривых потенциал-время в широкой области потенциалов для измерения емкости электрода и изучения ки-	

нетики стадийных электродных процессов.	182
И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ, Н.Н.ГУДИНА. Об импедансе реакции водородного электрода в области положительных перенапряжений.	191
И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ, Н.И.КОНЕВСКИХ, Л.Я.ЕГОРОВ. Емкость двойного слоя поликристаллического медного электрода в растворах NaClO_4 и анизотропия потенциала нулевого заряда монокристаллов меди в растворах NaF	195
Э.К.ПЕТЬЯРВ, К.П.ХИЙОБ, У.В.ПАЛЫМ. Изучение адсорбции анионов SCN^- и OCN^- на висмуте в метаноле.	200
Б.И.ПОДЛОВЧЕНКО, Н.А.ЭПШТЕЙН. Исследование поверхностных свойств платинового электрода в растворах фтористоводородной кислоты.	206
Р.Я.ПУЛЛЕРИТС, М.Э.МОЛДАУ, У.В.ПАЛЫМ, В.Э.ПАСТ. Сравнительное изучение адсорбции многоатомных алифатических спиртов на висмутовом электроде.	211
К.В.РЫБАЛКА, В.А.ПАНИН. Сравнительное исследование свойств двойного электрического слоя на свинце и кадмии.	217
Г.П.САМОЙЛОВ, Е.И.ХРУЩЕВА, Н.А.ШУМИЛОВА, В.С.БАГОЦКИЙ. Потенциодинамическое исследование адсорбции кислорода на гладком никелевом электроде в щелочном растворе.	222
В.А.САФОНОВ, О.А.ПЕТРИЙ, С.Я.ВАСИНА, Т.Я.КОЛОТЫРКИНА, В.Д.ДИШЕЛЬ. Кинетическое поведение адсорбированного водорода на платине в щелочных растворах.	227
А.И.СИДНИН, В.В.БАТРАКОВ. Влияние микроструктуры поверхности на адсорбцию органических соединений на цинке.	230
А.Г.СТРОМБЕРГ, В.Е.ГОРДОВЫХ, Т.В.ГОМЗА. Влияние адсорбции поверхностно-активных веществ на электродные процессы с участием кадмия.	235
Ю.К.ТАММ, Т.Г.СИЛЬК, Л.В.ТОХВЕР, В.Э.ПАСТ. К изучению адсорбционных свойств никелевого катода в щелочном растворе.	237

М.Р.ТАРАСЕВИЧ, Р.Х.БУРШТЕЙН, В.А.БОГДАНОВСКАЯ. Равновесный кислородный потенциал на гидрофобизированном платиновом электроде.	243
Т.Т.ТЕННО, У.В.ПАЛЫМ. Изучение влияния строения двойного электрического слоя на кинетику катодного выделения водорода на висмуте.	247
Л.В.ТОХВЕР, Ю.К.ТАММ, В.Э.ПАСТ. О влиянии способа подготовки поверхности никелевого электрода на перенапряжение водорода в серной кислоте.	253
Ю.М.ТЮРИН, Г.Ф.ВОЛОДИН, В.И.НАУМОВ, Л.А.СМИРНОВА. К строению границы платина-раствор при потенциалах 1,2 - 3,5 в (о.в.э.).	258
Е.А.УКШЕ, Н.Г.БУКУН. Сопоставление результатов измерений точек нулевого заряда в водных растворах и расплавленных солях.	264
К.Х.УРУСОВ, Н.А.ФЕДОТОВ, Н.А.АЛАДЖАЛОВА, В.А.БАРТЕНЕВ. Особенности строения двойного электрического слоя на границе электрод-ионообменный мембранный электролит.	271
Э.Н.УШАКОВА, В.Ф.ИВАНОВ. Двойной электрический слой на границе свинец-концентрированные водные и неводные растворы солей.	276
Ю.Ф.ФАТЕЕВ, Г.Г.ВРЖОСЕК, Л.И.АНТРОПОВ. Исследование перенапряжения водорода на алюминии в растворах щелочей.	281
А.Н.ФРУМКИН, Е.В.СТЕНИНА, Б.Б.ДАМАСКИН, В.А.ЮСУПОВА, Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Г.Н.ПЕТУХОВА. Влияние концентрации электролита на адсорбционное поведение некоторых органических веществ.	285
Л.А.ХАНОВА, Э.В.КАСАТКИН, В.И.ВЕСЕЛОВСКИЙ. Исследование состояния поверхности платинового электрода потенциодинамическим методом и методом меченого кислорода.	292
М.С.ШАПНИК, Е.М.ГАМБУРТ, К.А.ЗИНКИЧЕВА, Г.С.ВОЗДВИЖЕНСКИЙ. Влияние адсорбции комплексных ионов меди (II) с органическими лигандами на механизм и кинетику их восстановления.	296

Ю.И.ЭХРЛИХ, Т.Э.ЭРЛИХ, У.В.ПАЛЫМ, В.Э.ПАСТ. Изучение адсорбции изовалериановой кислоты на висмутовом электроде.	300
А.А.ЯКОВЛЕВА, В.И.ВЕСЕЛОВСКИЙ, Е.И.ТОВПИНЕЦ. Изучение адсорбции ацетата и фосфатов на гладкой платине при высоких анодных потенциалах методом меченых атомов.	305
Х.Х.ЯРВСАЛУ, Х.А.РООЛАЙД, Л.Д.МАТИЗЕН, Р.В.МАРВЕТ. Анодное окисление кадмия в щелочных растворах. .	309
Указатель авторов.	314

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

III

Материалы симпозиума
На русском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликкооли, 18
Ответственный редактор У. Пальм

Корректор А. Тюрр

Ротапринт ТГУ 1972. Подписано к печати 12/У 1972 г.
Печ. листов 20,25 (условных 18,83). Учетно-издат.
листов 14,6. Тираж 500 экз. Бумага 30x42. 1/4.

МВ 12242. Заказ № 589

Цена 1 руб. 15 коп.

Цена I руб. 15 коп.