

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

757

ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ И АДсорбЦИИ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Труды по химии



TARTU 1986

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 757 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ И АДсорбЦИИ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Труды по химии

ТАРТУ 1986

Redaktsioonikolleegium: U.Palm, V.Past, H.Laanpere,
R.Fullerits, I.Koppel, T.Rodima.

Vastutav toimetaja: U.Palm

Редакционная коллегия: У.Пальм, В.Паст, Х.Лаанпере,
Р.Пуллеритс, И.Коппель, Т.Родима.

Ответственный редактор: У.Пальм

**РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ТАРТУСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

У.Палъм

Лаборатория электрохимии

В статье дан краткий обзор основных результатов, полученных в Лаборатории электрохимии и на кафедре неорганической химии за последние десятилетия. Наряду с выделением достижений при изучении кинетики некоторых катодных процессов особое внимание уделено развитию как экспериментального, так и теоретического описания самых различных сторон двойного электрического слоя на висмутовом электроде, в частности, достижениям в области количественного учета кристаллографических эффектов поверхности висмутового электрода в различном его экспериментальном оформлении. Коротко охарактеризованы также научно-издательская и организационная деятельность упомянутых коллективов.

Граница раздела между различными фазами гетерогенных систем является крайне распространенным в природе структурным образованием, наиболее доступной моделью к количественному исследованию свойств которого является область соприкосновения поверхности металла с раствором, где образуется двойной электрический слой, который весьма адекватно может быть моделирован теоретически и описан количественно. Систематическое исследование свойств этой межфазной границы началось одновременно с открытием А.Вольта гальванического элемента в 1800 г. и одним из самых первых исследователей которого был первый ректор возновившего деятельность Тартуского (Дерптского) университета, академик Петербургской АН Г.Ф.Паррот /1/. С этого времени проблемы электрохимии были с более или менее длительными перерывами эпизодическим объектом изучения ряда известных химиков университета, однако систематический характер эти исследования приобрели со времени основания Проблемной лаборатории электрохимии в 1961 году (приказ председателя Государственного комитета высшего и среднего специально-

го образования СМ Эстонской ССР № 208 от 20 июля 1967 г.), которое опиралось на успехи в области электрохимии, достигнутые к этому времени на кафедре неорганической химии университета. Проблемой проводимых в лаборатории работ по электрохимии было "Изучение кинетики электродных процессов", одновременно (до середины 60-х годов) проводился и цикл исследований по механизму процессов ионного обмена. Названная формулировка охватывает и всю деятельность Лаборатории в настоящее время, проблема исследований которой имеет формулировку "Электрохимическая кинетика и строение межфазной границы раздела". Пособиеству научная деятельность сотрудников Лаборатории и кафедры настолько тесно переплетена, что при дальнейшем рассмотрении мы не будем проследовать работы этих подразделений отдельно.

Почти в течение всего периода существования Лаборатории электрохимии основное внимание было сконцентрировано на изучение закономерностей строения двойного электрического слоя и явлений адсорбции, кинетики катодного выделения водорода и на электрохимическое приборостроение. Результаты научных исследований, проведенных в Лаборатории и на кафедре за последние 25 лет, подытожены в около 400 научных статьях и в нескольких обзорах, выполнены две докторские и 18 кандидатских диссертаций. Результаты по изучению закономерностей кинетики катодного выделения водорода как на ртутеподобных металлах, так и металлах группы железа и усовершенствования амперометрического датчика кислорода и других газов приведены в данном сборнике (стр. 22, 34, 94, 166) и по-этому нами подробнее обсуждаться не будут.

Однако наряду с теоретическими исследованиями по названным выше проблемам общими усилиями сотрудников Лаборатории и кафедры проведен ряд работ заметного прикладного значения. В годы основания Лаборатории в электрохимии вообще большие надежды были возложены на создание топливного элемента как практического источника электрической энергии. Поэтому неудивительно, что в первые годы основной задачей сотрудников кафедры и Лаборатории было исследование кинетики электроокисления водорода и электрохимических процессов кислорода на различных пористых электродах и по полученным результатам был опубликован ряд работ /2/. В эти же годы были исследованы и другие проблемы прикладного характера, например, коррозия железной арматуры в различных бетонах (в основном в силикатном бетоне, а также сланцевольном и цементном бетонах) /3/. На ос-

нове этих работ впервые была установлена низкая коррозионная активность силикатного бетона на железную арматуру и даны определенные практические рекомендации. В середине 60-х годов объектом исследования электрохимическими методами (кондуктометрия, потенциометрия) сотрудников Лаборатории и кафедры был химизм процессов, протекающих при автоклавном затверждении силикатного бетона. В этих исследованиях впервые был использован висмутовый электрод при потенциометрическом измерении pH в условиях автоклавирования (182°C, 12 атм.). Комплексное сопоставление результатов электрохимических измерений с данными электронномикроскопических и термографических исследований позволило сделать ряд оригинальных выводов о механизме возникновения гидросиликатных новообразований кальция в процессе затверждения силикатобетона. Основные результаты этих работ подытожены в обзорной статье /3/. Проведенные исследования были выполнены в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом силикатобетона в Таллине и они сыграли определенную роль при совершенствовании технологии промышленного производства силикатобетона в нашей республике и за пределами ее.

Прикладной характер имели и работы, проведенные с целью отыскания путей улучшения технологии очистки воды в Таллинской станции очистки воды от различных коллоидно-взвешенных загрязнителей. На основе этих работ был сконструирован специальный прибор для изучения электрофоретической подвижности загрязняющих воду частиц и даны определенные рекомендации контроля качества очищенной воды озера Плевисте /4/.

В заключение этой части обзора отметим, что перечисленные выше исследования были выполнены на хозяйственной основе по заказу различных производственных предприятий и с их проведением тесно был связан как коллектив, так и материальная база Лаборатории.

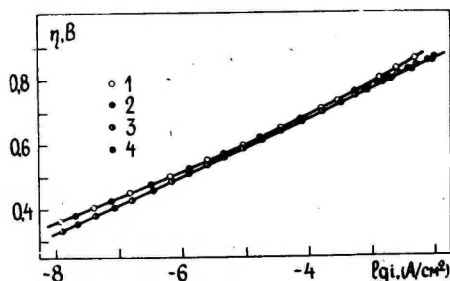
С этим разделом научных исследований Лаборатории тесно смыкается и другая существенная область деятельности сотрудников Лаборатории. Прикладное значение имели работы по научному приборостроению, нацеленные прежде всего на аппаратурное обеспечение проводимых в Лаборатории и на кафедре научных исследований в силу отсутствия соответствующей отечественной серийно выпускаемой аппаратуры. За короткий срок были сконструированы и построены оригинальные приборы для автоматического снятия кривых спада перенапряжения после мгновенного отключения внешнего поляризующего тока в нескольких ва-

риантах /5/, один из первых оригинальных потенциостатов в нашей стране /6/, а также установка для автоматического снятия поляризационных кривых в полулогарифмических координатах ($E, \lg i$ -кризисе) /7/. Направление совершенствования имеющейся в Лаборатории аппаратуры для проведения плановых научных исследований продолжается до настоящего времени. В данном месте отметим лишь, что весьма высокого уровня достигли в Тарту разработка и дальнейшее совершенствование сконструированных сотрудниками кафедры и Лаборатории электрохимических датчиков кислорода, CO_2 и pH среды, одних из лучших в нашей стране. Подробности основных результатов в этой области деятельности, а также при конструировании электрохимических измерителей различных загрязняющих окружающую среду компонентов ($CO, Cl_2, NH_3, SO_2, NO_2$ и др.) подробно описаны в данном сборнике (стр. 98, 183).

В конце 50-х годов в Тартуском университете было начато интенсивное количественное экспериментальное изучение кинетики и механизма катодного выделения водорода на ряде твердых металлов с высоким и умеренным перенапряжением (Pb, Cd, Bi, Ni, Fe, Co и др.). Основные научные результаты соответствующих кинетических исследований подытожены в настоящем сборнике (стр. 22, 34), в данном месте все же отметим, что в этот период впервые был установлен, что висмут может служить интересным объектом для глубокого комплексного исследования ряда фундаментальных проблем современной электрохимии. Он обладает широкой областью потенциалов идеальной поляризуемости, хорошо подвергается различным способам подготовки поверхности с целью получения электрода с заданным кристаллографическим строением и т.д. /8-10/. Добавим еще, что в работе /II/ на основе результатов кинетических измерений было высказано ориентировочное значение точки нулевого заряда $E_{q=0}$ висмута, однако служившим основанием для этого вывода экспериментальный материал был не вполне однозначным /9, 10/. До того времени в мировой литературе были лишь единственные ориентировочные данные о электрохимических свойствах висмутового электрода /II/, в числе которых заслуживших внимания были работы известного итальянского электрохимика Пионтелли по кинетике катодного выделения водорода на отдельных гранях монокристалла висмута /12/ и советских электрохимиков по измерению емкости оплавленного на поверхности платины висмута /13/. Нашими работами достоверно было показано, что висмут относится к группе металлов высокого перенапряжения (постоянная $a=1,07E$)

с несколько повышенным значением тафелевского наклона ($\alpha = 0,61$), что весьма обоснованно было объяснено полуметаллическими свойствами висмута. В дальнейшем детали закономерностей катодного выделения водорода на висмуте неоднократно нашли основательное экспериментальное исследование и теоретическое обсуждение, в рамках которого в широком интервале плотностей тока ($i = 10^{-1} - 10^{-9}$ А/см²) была убедительно показана хорошая количественная выполняемость механизма замедленного разряда ионов водорода (рис. I) и далекоидущая внутренняя самосогласованность между емкостными и кинетическими измерениями /9, 14, 15/.

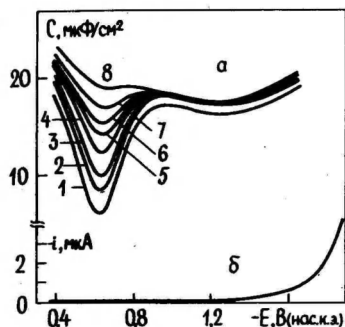
Рис. I. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в растворах: 1, 3 - 1 М HClO₄; 2, 4 - 0,1 М HClO₄ (1, 2 - эксперимент, 3, 4 - расчет).



В середине 60-х годов в Лаборатории была разработана оригинальная методика изготовления оплавленного каплевидного висмутового электрода с относительно хорошо воспроизводимой кристаллографией его поверхности. Воспроизводимость кристаллографического строения оплавленной поверхности висмутовой капли достигается применением принципа зонной плавки в сконструированной в Лаборатории специальной установке /8/. Методом отражения электронов установлено, что, в полном согласии с данными адсорбционных и импедансных измерений, на совершенно гладкой оплавленной поверхности висмута имеются относительно большие монокристаллические участки с миллеровскими индексами (100), ($\bar{1}0\bar{1}$), (011), (111) /16/. Наряду с макроскопическими монокристаллическими участками на поверхности оплавленного висмутового электрода встречаются и агрегаты кристаллитов, состоящие из многих мелких кристаллитов. Статистическая обработка полученных данных показывает, что на поверхности каплевидного висмутового электрода преобладают отмеченные выше грани (80 % всей поверхности) /16/. В течение более десятилетия висмутовая капля осталась

фактически единственным источником информации о влиянии твердой поверхности исследуемого электрода на его электрохимические характеристики. На каплевидном висмутовом электроде были установлены такие существенные характеристики висмутового электрода, как точка нулевого заряда $E_{q=0} = -0,625$ В (нас.к.э.), область потенциалов идеальной поляризуемости, характеристики плотного слоя, гидрофильность и др. /10/. Соответствующие характеристики охарактеризованы на рис.2. Согласно полученным результатам, в водной среде поведение каплевидного висмутового электрода с хорошим приближением может быть рассмотрено как идеально-поляризующийся электрод в интервале потенциалов от $-0,3$ до $-1,7$ В (нас.к.э.) ($0,1$ М КФ или LiClO_4) /10,17/. В спиртовой среде область идеальной поляризуемости расширяется до $+0,15$ В /18/. Теоретической обработкой экспериментальных кривых зависимости емкости C от потенциала E были установлены основные характеристики плотного слоя на висмуте и доказана его несколько повышенная по сравнению со ртутью гидрофильность. На

Рис.2. Кривые дифференциальной емкости каплевидного висмутового электрода (а) в растворах КФ: 1 - 0,001; 2 - 0,003; 3 - 0,005; 4 - 0,01; 5 - 0,02; 6 - 0,03; 7 - 0,05; 8 - 0,1 М; зависимость фарадеевского тока i от E (б) каплевидного висмутового электрода в 0,1 М растворе LiClO_4 .



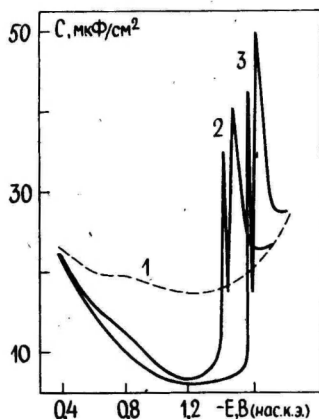
основе данных, полученных на висмуте в Тарту и на Hg и Cd в Москве, развита модель состояния молекул воды и концепция их хемосорбции на поверхности электродов (кластерная модель) /19/. Основные положения этой модели нашли неоднократное подтверждение в целом ряде исследований, проведенных в Лаборатории на примере изучения адсорбции как органических молекул, так и неорганических ионов /10/. На каплевидном висмутовом электроде были установлены и основные двойнослойные характеристики в ряде неводных систем (алифатические спирты, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид) и найдены адсорбционные показатели наиболее распространенных неорганических ионов /10, 20/. В этих исследованиях выведены впервые основные закономер-

ности зависимости строения двойного электрического слоя и адсорбции неорганических ионов от природы растворителя (геометрия молекул, протонность, диэлектрическая проницаемость и др.). На каплевидном висмутовом электроде исследована адсорбция нескольких классов алифатических соединений (спирты, кислоты, простые эфиры, кетоны) и большой группы ароматических соединений, поведение которых в основном объяснялось как несколько повышенной гидрофильностью поверхности висмута, так и его склонностью к притяжению групп в молекуле адсорбата, содержащих гидрофильные частицы и π -орбитали. В проведенных работах рассчитаны и основные адсорбционные параметры как неорганических ионов, так и всех изученных органических молекул /10/. Подробный обзор о закономерностях адсорбции ароматических соединений изложен в данном сборнике (стр. 56).

В 1967 году академик А.Н.Фрумкин высказал мысль о кажущемся характере рассчитанных из экспериментальных данных двойнослойных и адсорбционных параметров в случае твердых электродов с поликристаллическим строением поверхности и подчеркнул необходимость проведения прецизионных электрохимических измерений на отдельных гранях монокристаллических электродов /2/. Начиная с 1970 г. было начато систематическое исследование строения двойного электрического слоя, адсорбции ионов и молекул на разных гранях монокристалла висмута. По предложению академика А.Н.Фрумкина во время III Всесоюзного симпозиума в г. Тырва в 1972 году основные двойнослойные характеристики грани (III) монокристалла Вi были нами экспериментально изучены совместно с Институтом электрохимии АН СССР в Москве. Были определены $E_{d=0} = -0,650$ В, границы идеальной поляризуемости этой грани, емкость плотного слоя и основные характеристики адсорбции анионов Γ^- /22, 23/. По этим данным была показана повышенная гидрофильность грани (III), которая в основном выходит на поверхности каплевидного оплавленного электрода /16/. Начиная с этих работ основным объектом всестороннего электрохимического исследования служили разные грани монокристалла висмута, основное внимание в котором было обращено на выяснение специфических для отдельных граней монокристалла висмута закономерностей строения двойного электрического слоя, адсорбции ионов и молекул. Как уже было замечено, одной из главных целей было дальнейшее развитие теоретико-модельных концепций строения поликристаллической поверхности распространенных в кинетике реальных электродов. Надежной основой для экспериментальной проверки и дальнейшего

развития соответствующих теоретических положений служат данные, полученные в различных системах на каплевидном висмутовом электроде. Отметим, что именно на этом электроде наиболее убедительно было обнаружено влияние эффекта поликристалличности поверхности исследуемого электрода на экспериментально измеряемые величины /24-27/. Подобного рода явления при адсорбции органических молекул были наблюдаемы в несколько менее выраженной форме на поликристаллической поверхности других металлических электродов (цинк, свинец, кадмий), при этом наиболее систематически эффекты проявления поликристаллического строения поверхности были изучены В.В.Батраковым, им был найден и четкое раздвоение адсорбционно-десорбционного максимума при адсорбции ТБА⁺-иона (в растворе KI) на цинке /28/. На основе этих данных А.Н.Фрумкин, В.В.Батраковым, Б.Б.Дамаскиным и сотрудниками были развиты теоретические основы для количественного описания экспериментальных результатов по адсорбции и строению двойного электрического слоя на поликристаллической поверхности электрода /28,29/. Следует, однако, отметить, что на цинковом электроде поликристаллическая поверхность была получена механической обработкой или электрополировкой, в результате чего на кривых емкости при адсорбции органических соединений эффект поликристалличности поверхности электрода проявлялся в основном в виде срезанных максимумов, по параметрам которых невозможна идентификация выходящих на поликристаллической поверхности индивидуальных граней монокристалла.

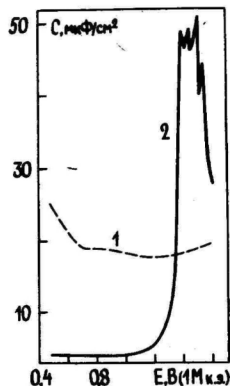
Рис.3. Кривые дифференциальной емкости каплевидного висмутового электрода в растворе 0,1 МКФ + КОН (I) с добавками пиридина: 2 - 0,1; 3 - 0,2 М.



Как уже было отмечено, в 1969-71 гг. на каплевидном висмутовом электроде было обнаружено не наблюдаемое ранее на

других электродах отчетливое раздвоение катодных адсорбционно-десорбционных максимумов емкости в растворах пиридина в два отделенных друг от друга на 60–70 мВ самостоятельных пика (рис.3) /10/. Результаты этой работы впервые были доложены автором данного обзора в 1970 году в Днепропетровске на Украинской республиканской конференции по электрохимии /30/. Затем аналогичные эффекты были нами неоднократно обнаружены при изучении на каплевидном висмутовом электроде адсорбции самых различных органических соединений (алифатические кетоны, сложные эфиры, высшие спирты, ряд ароматических соединений и др.) как в водных, так и неводных средах (в основном адсорбция высших углеводородов в спиртовых растворителях) /31/. Особенно четко расщепление как катодных, так и анодных адсорбционно-десорбционных максимумов было найдено при изучении адсорбции циклогексанола на каплевидном висмутовом электроде, на котором в зависимости от условий получения электрода и состава изучаемого раствора можно реализовать различные виды эффекта расщепления /32/. Как видно из рис.4, катодный пик расщеплен в четыре самостоятельных максимума, отвечающих разным граням монокристалла висмута, выходящим на поверхность висмутовой капли. Открытие эффекта расщепления максимумов адсорбции-десорбции играло большую роль в развитии

Рис.4. Кривые дифференциальной емкости каплевидного висмутового электрода в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (1) с добавкой 0,1 М циклогексанола (2).



теории двойного слоя и адсорбции на твердой поверхности. На основе описанных экспериментальных данных была развита полуколичественная модель твердой поликристаллической поверхности, называемая в настоящее время моделью с разделенными диффузными слоями /33/. На основе подробного анализа, вытекающих из этой модели поликристаллической поверхности выводов су-

щественно расширено содержание таких понятий, как наклон Цо-беля-Парсонса, шероховатость поверхности и т.д. /33,35/. Можно считать, что достигаемый в этой области прогресс будет иметь и несомненный прикладной выход.

Практически одновременно с экспериментальным открытием эффекта поликристалличности в процессах адсорбции органических молекул (Bi, Zn) стали разрабатывать теоретические основы количественного объяснения описанных явлений. Впервые это было сделано в работе Б.Б.Дамаскина, В.В.Батракова и со-трудников /29/, в трудах французских исследователей /34/ и начиная с середины 70-х годов в серии наших работ /31-33, 35-38/. Углубленное теоретическое обобщение этих первоначальных концепций было осуществлено в основном в исследованиях Б.Б.Дамаскина и сотр. /39/ и М.А.Воротынцева /40/, а также в наших работах /31-33, 41-43/.

По существу физическое содержание современных теорий строения поликристаллической поверхности твердого электрода заключается в модельном ее описании как совокупности различных граней монокристалла. При этом в грубых чертах эти модели могут быть разделены в две группы: а) поверхность поликристаллического электрода состоит из относительно больших по размерам монокристаллических областей (макрополикристаллическая), в которых диффузные слои на разных гранях могут считаться независимыми; б) поликристаллическая поверхность состоит из мелких по размерам кристаллитов монокристалла (размеры которых соизмеримы с параметрами двойного слоя) и обобщенным диффузным слоем (микрополикристаллическая). В обеих моделях существенную роль играют как дисперсия точек нулевого заряда отдельных граней монокристалла $E_{q=0}^i$, так и их гидрофильность. Основным недостатком обеих концепций является пренебрежение роли границы между отдельными гранями монокристалла, их распределением на поликристаллической поверхности, миграцией адсорбированных частиц по поверхности и др. Основные положения первой модели были разработаны в наших трудах /32, 33, 36-38/, в которых показана роль дисперсии т.н.з. $\Delta E_{q=0}^i$ разных граней в свойствах поликристаллической поверхности. Как нами неоднократно показано /32, 33, 36-38, 41-43/, она относительно адекватно описывает электрохимические свойства поверхности кашлевидного висмутового электрода как типичного представителя макрополикристаллической поверхности с относительно небольшой дисперсией т.н.з. $\Delta E_{q=0}^i$ (~ 100 мВ). Основные положения вто-

рой модели в первом приближении количественно выполняются на механически подготовленной или электрополированной поликристаллической поверхности висмута, а также в зависимости от условий на каплевидном электроде. Следует отметить, что для количественного модельного описания поликристаллической поверхности необходимы дальнейшие исследования.

В самое последнее время нами проводится систематическое экспериментальное исследование выполнимости имеющихся теоретических концепций проявления эффектов поликристаллической поверхности на разных модельных поликристаллических электродах висмута /32, 41-44/. Поверхность этих модельных электродов состоит из двух разных граней монокристалла висмута, двойные и адсорбционные характеристики которых в отдельности точно установлены для самых различных систем. К настоящему времени показаны границы применимости модели поликристаллической поверхности одного или другого типа в системах с адсорбционно-активными ионами или молекулами, предложены модели для учета граничных эффектов между гранями и возможной поверхностной миграции адсорбционных молекул и т.д. /31, 32, 41-44/. Следует отметить, что в электрохимии такие исследования выполнены впервые и полученные результаты позволяют существенно развивать теорию поликристаллической поверхности электрода. На основе полученных в этих исследованиях результатов можно заключить, что в современном понимании электрохимических свойств поликристаллического электрода даже в самом простом случае (две точно идентифицированные грани на поверхности электрода) весьма много неясного. Представляющим несомненный интерес следует считать результаты сотрудников Лаборатории по выяснению возможности использования принципа аддитивности вклада разных граней при анализе комплексного характера полученных на каплевидном висмутовом электроде экспериментальных данных (С, Е-кривые, $E_{q=0}$, изотерма адсорбции, компоненты емкости плотного слоя и др.). Показано, что в зависимости от ряда электрохимических характеристик адсорбирующихся частиц (параметры E_N , a , V_V , $-AG_A^0$ и др.) и природы растворителя полученные на каплевидном электроде с поликристаллической поверхностью результаты не являются кажущимися и отражают истинную физическую сущность наблюдаемых эффектов и каплевидный висмутовый электрод может быть успешно применен для количественного определения соответствующих характеристик. В ряде случаев, однако, соответствующие количественные характеристики ($E_{q=0}$, второй вириальный коэффициент B , энер-

гия адсорбции $\ln \beta_{q=0}$) искажены и носят лишь кажущуюся природу /31, 32, 45/. Выявлены такие общие критерии, которые необходимо соблюдать при количественном сопоставлении ряда электрохимических характеристик, найденных на различных металлах /32, 38, 41-45/. В зависимости от кристаллографических характеристик сопоставляемых электродов выводы из такого сравнения могут иногда оказаться совершенно несостоятельными.

Как отмечено выше, для определения истинных двойнослойных и адсорбционных характеристик в исследуемых системах, выяснения влияния кристаллографических эффектов и синтеза модельных поликристаллических поверхностей с заданными параметрами в Лаборатории проведен большой цикл работ по изучению строения двойного слоя и адсорбции на разных гранях монокристалла висмута в водных и этанольных растворах. В настоящее время экспериментально изучены строение двойного слоя и адсорбция из водных растворов ряда органических соединений на основных гранях (111), (001), (101), (011) и (211) монокристалла висмута, а также адсорбция ионов Cs^+ и Cl^- из этанольной среды /46-48/. Этими исследованиями установлено, что кристаллографический индекс грани весьма явно проявляется в их электрохимическом поведении. В таблице приведены значения $E_{q=0}$ для водных /46/ и этанольных /47/ растворов. Из этих данных видно, что если в водной среде $\Delta E_{q=0}^1 \sim 0,09$ В, то в этаноле $4E_{q=0}^1 \approx 0,02$ В и значение $E_{q=0}$ каплевидного висмутового электрода мало отличается от $E_{q=0}$ граней, выходящих

Таблица

Значения $E_{q=0}$ разных граней монокристалла висмута

Среда	$E_{q=0}$					
	Поликр. поверхн.	(111)	(011)	(211)	(001)	(101)
Водный р-р КФ	-0,625	-0,655	-0,590	-0,565	-0,585	-0,580
Этанольный р-р LiClO_4	-0,45	-0,45	-0,44	-0,46	-	-
Ретик. плотн. атом/см ² · 10 ¹⁴		5,6	6,4	7,4	5,3	4,5

в основном на поверхность капли. Эти данные имеют принципиальное значение с точки зрения оценки роли растворителя в проявлении специфики рассматриваемой кристаллографической

границы одного и того же металла указывает на недопустимость сопоставить без основательного анализа соответствующие результаты в различных растворителях на разных металлах с различной кристаллографией поверхности. Так как металлическая обкладка двойного электрического слоя в этих двух растворителях является одной и той же, то результаты таблицы отражают исключительно большую роль природы растворителя на самые фундаментальные свойства рассматриваемой грани ($E_{q=0}$, лиофильность, адсорбционная активность и др.). Отметим, что если в этанольной среде $\Delta E_{q=0}^i$ является незначительной, то адсорбционные характеристики ($\ln \beta_{q=0}$, B , K_{12} и др.) на различных гранях заметно различаются. Поскольку для висмута пока отсутствуют соответствующие данные в других растворителях (их получение связано с серьезными экспериментальными трудностями), а на гранях монокристалла других металлов данные в неводных растворах в электрохимической литературе вообще отсутствуют, то в настоящее время невозможно сделать далекоидущих фундаментального значения выводов в этой области электрохимии твердых электродов. Однако в несколько более широком плане это можно считать одним из основных направлений развития современной электрохимии. Для частичного заполнения этого пробела соответствующие исследования начаты в Лаборатории электрохимии.

Проведенные к настоящему времени результаты в обширном цикле работ по исследованию закономерностей адсорбции различных органических соединений преимущественно из водных, а также из спиртовых растворов позволяют, во-первых, заключить, что характерное для поликристаллической поверхности висмутовой капли расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов на гранях монокристалла полностью отсутствуют и современные теории количественной обработки результатов импедансных измерений, развитые на основе данных для аморфной (в кристаллографическом смысле) поверхности жидкой ртути, с хорошей точностью применимы и к отдельным граням монокристалла висмута с заметной анизотропией кристаллографических свойств. На основе определенных количественных двойнослойных и адсорбционных параметров, имеющих однозначный физический смысл, установлена основная последовательность адсорбционной активности различных граней, которая в большинстве случаев может быть представлена рядом возрастания адсорбционной активности: $(111) < (001) < (2\bar{1}\bar{1}) < (\bar{1}0\bar{1}) < (01\bar{1})$ /44/. Отметим, однако, что приведенная последовательность адсорбционной активности раз-

личных граней не является абсолютной, а может зависеть от природы адсорбирующейся молекулы и заместителей в ней, также как и от природы растворителя. На основе полученных экспериментальных данных в определенных случаях выявлена роль электронной конфигурации носителей химической связи орбиталей у отдельных граней. Это совершенно новое и, по всей вероятности, весьма плодотворное направление в электрохимии твердых металлов, в частности, sp -металлов находится в самой начальной стадии своего развития, однако оно будет являться существенным в понимании специфики твердой поверхности в двойнослойных и адсорбционных явлениях вообще. Хотя по основному своему положению в таблице Менделеева Bi является типичным sp -элементом, отдельные грани в эго кристаллографической решетки имеют наряду с явно выраженными ненасыщенными s^2p^3 -связями и связывающие соседние атомы sp^3d^2 -орбитали [грань (III)], что в существенной мере налагает свой отпечаток на их поведение в проводимых электрохимических измерениях. О решающей роли специфики электронных конфигураций связывающих поверхностные атомы кристаллической решетки орбиталей свидетельствуют различные данные на разных гранях монокристалла висмута, на которых иногда некоторые адсорбционные параметры различаются больше, чем на другом по химической природе металле.

В современной электрохимии имеются наряду с висмутом как типичным p -металлом весьма подробные данные по значениям $E_{q=0}$ и адсорбции некоторых отдельных частиц (алифатические спирты, анионы) на металлах первой подгруппы таблицы Менделеева (в основном Ag , а также Au и Cu) /49/. Поскольку их электрохимическое поведение в определенной степени определяется с их d -характером, все же можно найти определенные параллели в их электрохимических свойствах с висмутом, цинком и свинцом (sp -металлы). Качественно одинаково проявляются эффекты ретикулярной плотности атомов данной грани (чем меньше, тем отрицательнее значение $E_{q=0}$ грани), иногда сопоставляемой является и прочность адсорбционной связи между металлом и адсорбированной частицей и т.д. Однако далекоидущая аналогия отсутствует в таких фундаментальных свойствах как энергетические основы гидрофильности граней, адсорбции ионов и органических молекул и т.д. /10,49/. Поэтому было бы преждевременным искать глубоких аналогий между металлами типа висмута и серебра в их электрохимических свойствах, поскольку физической основой такого сравнения являются элект-

ронные характеристики соответствующих граней, о которых информация пока весьма незначительна.

Начатый недавно цикл работ по синхронному импедансному и эллипсометрическому изучению строения поверхности отдельных граней монокристалла висмута и явлений адсорбции (циклогексанол, камфара, тиомочевина) выявило ряд новых эффектов, к которым импедансный метод оказывается нечувствительным /50/. Поскольку более подробный обзор основных результатов этих исследований изложены на стр.172 настоящего сборника, то отметим лишь, что, согласно полученным данным, физическая адсорбция циклогексанола обуславливает определенные структурные изменения кристаллографического строения исследуемой грани. Такой эффект т.н. атомного разрыхления поверхности, наблюдаемый также при газофазной адсорбции на некоторых металлах и не проявляющийся в импедансных измерениях, по имеющимся данным в электрохимических системах установлен впервые. Другим существенным результатом этих исследований является обнаружение начинающейся связанной с поверхностью висмута слабо адсорбции кислорода при $E = -0,6$ В (нас.к.э.), также не проявляющейся в импедансных измерениях /50/. Соответствующие эллипсометрические измерения проводятся при длине волны $\lambda = 632,8$ нм в автоматическом режиме эллипсометром L-119 фирмы "Gaertner" (США), работа которого управляется и обработка данных измерений осуществляется компьютером "НР-85". Для более глубокого понимания полученных этим методом данных предстоят соответствующие основательные исследования на разных гранях монокристалла висмута и других металлов, варьирование длины волны лазерного излучения, состава исследуемых систем и т.д. Можно считать, что сочетание этого метода с распространенными электрохимическими методами поможет углублять наши представления о свойствах межфазной границы раздела Ме-раствор.

В заключение данного обзора нельзя не отметить весьма активной литературно-издательскую и научно-организационной работы Лаборатории и кафедры неорганической химии. За последние 18 лет (начиная с 1968 г.) силами Лаборатории и кафедры неорганической химии ТГУ подготовлены и проведены в Тарту 7 всесоюзных симпозиумов "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" (I - 1968 г., VII - 1985 г.), ставших представительными форумами по названной тематике в Советском Союзе. Следующий очередной симпозиум будет в 1988 г. созван в Тарту. Благодаря помощи ректората университета и опе-

ративности издательской группы ТГУ, также как и сотрудников Лаборатории и кафедры были изданы программы и сборники расширенных тезисов симпозиумов. Общий объем изданных на ротопринтере ТГУ материалов симпозиумов охватывает более двух с половиной тысяч страниц. Согласно неоднократным оценкам ведущих Советских электрохимиков, проведенные в Тарту симпозиумы сыграли весьма большую роль не только в нашей стране, но в развитии электрохимии в более широком смысле. Материалы симпозиума пользовались широкой известностью. Председателями оргкомитета первых четырех симпозиумов был (1968, 1970, 1972, 1975) академик А.Н.Фрумкин, затем академик Я.М.Колотыркин (научный руководитель симпозиума, 1985) и автор данного обзора (1978, 1981, 1985). Наряду с этим много усилий было воплощено в регулярное издание тематических сборников по электрохимии в университете, количество которых к настоящему времени приближается к двадцати. Результаты исследований сотрудников Лаборатории по строению двойного слоя и адсорбции опубликованы в более 200 научных статьях, преобладающая часть которых на страницах центральных международных журналов (журналы "Электрохимия", "Физическая химия", "Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry" и др.). Развитие электрохимических исследований способствовали как лекции и семинарские дискуссии ряда видных советских (Б.Б.Дамаскин, В.И.Кравцов, Я.П.Страдныч и др.) и зарубежных лекторов (Э.Пунгор, Г.Сундгольм, Ф.Сундгольм, Л.Нийжисте и др.), так и регулярное участие сотрудников Лаборатории в всесоюзных и международных конференциях. Коллектив Лаборатории и кафедры неорганической химии во весь период существования поддерживал тесные связи научного сотрудничества с другими учреждениями нашей страны (кафедры электрохимии МГУ и ЛГУ, Институт электрохимии АН СССР им. А.Н.Фрумкина, Научно-исследовательский институт им. Л.Я.Карпова, Институт неорганической химии и электрохимии АН Грузинской ССР, Таллинский политехнический институт и др.).

Л и т е р а т у р а

1. Палм У.В. Сб. "Из истории естествознания и техники Прибалтики", т. III, Рига: Зинатне, 1971, с. 81.
2. Kogumik "Tartu Riikliku Ülikooli keemiasakond 1947-1972", Tartu, 1972, 238 lk.
3. Palm U.V., Butt J.M., Schmidt L.L., Larionova L.M., Wol-

- kov O.S., Garaschin V.R., Grüner G.F. Materialien der II Internationalen für dampfgehärtete Kalziumsilikatbaustoffe in Hannover, 1969, II, S.1.
4. Кооритс А., Палым У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1970, вып. 265, с. 61.
 5. Палым У.В., Паст В.Э., Резбен В.А. *Ж. физ. химии*, 1961, т. 35, с. 1136.
 6. Лоодмаа В.Р., Палым У.В., Паст В.Э., Коог П.К., Резбен В.А. *Ж. физ. химии*, 1964, т. 38, с. 1374.
 7. Палым У., Пээрс Э., Резбен В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 78.
 8. Палым У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.В. *Электрохимия*, 1966, т. 2, с. 604.
 9. Палым У.В., Паст В.Э. *Успехи химии*, 1975, т. 44, с. 2035.
 10. Палым У.В., Дамаскин Б.Б. *Итоги науки и техники. Серия электрохимии*, т. 12, М.: ВИНТИ, 1977, с. 99.
 11. Палым У.В., Паст В.Э. *Ж. физ. химии*, 1964, т. 38, с. 773.
 12. Piontelli R., Vicelli L., La Vecchia A. *Atti accad. nazl. Lincei Rend., Classe Sci. fis. mat. e nat.*, 1960, v. 28, p. 139, 777
 13. Лощкарев М., Кривцов А., Крикова А. *Ж. физ. химии*, 1949, т. 23, с. 221.
 14. Palm U., Tenno T. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1973, v. 42, p. 457.
 15. Палым У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 51.
 16. Эрлик В.И., Пярноя М.П., Эрлик Т.Э., Палым У.В. *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 342.*
 17. Сальве М., Палым У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 71.
 18. Палым У.В., Вяэртнуу М.Г., Петъярв Э.К. *Электрохимия*, 1975, т. II, с. 1849.
 19. Дамаскин Б.Б., Палым У.В., Сальве М.А. *Электрохимия*, 1976, т. 12, с. 232.
 20. Криадо Э.К. *Исследование строения двойного слоя и закономерностей адсорбции на висмутовом электроде в неводных растворах. Канд. диссертация, Тарту, 1975, 125 с.*
 21. Фрумкин А.Н. *Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979, 260 с.*
 22. Фрумкин А.Н., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б., Палым У.В. *Электрохимия*, 1974, т. 10, с. 1130.

23. Пярноя М.П., Пальм У.В., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1975, т. II, с. 575.
24. Сальве М., Алумаа А., Пальм У. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 54.
25. Эрлих Ю.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1866.
26. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с. 1009.
27. Эрлих Ю.И., Пярноя М.П., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 342.
28. Frumkin A.N., Batrakov V.V., Sidnin A.I. J. Electroanalyt. Chem., 1972, v. 39, p. 225.
29. Батраков В.В., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1975, т. II, с. 956.
30. Алумаа А.Р., Сальве М.А., Пальм У.В. Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов. Материалы республиканской конференции. Днепропетровск, 1970, с. 62.
31. Алумаа А.Р., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1981, т. I7, с. 144.
32. Луст Э.Й., Сальве М.А., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1985, с. 210.
33. Пальм У.В., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1074.
34. Valette G., Namelin A. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v. 45, p. 301.
35. Григорьев Н.Б. Докл. АН СССР, 1976, т.229, с. 647.
36. Пальм У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 873.
37. Луст Э.Й., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1985, с. 205.
38. Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т.22, с.565.
39. Bagotskaaya I.A., Damaskin B.B., Levi M.D. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 115, p. 189.
40. Воротынцев М.А. Электрохимия, 1981, т. I7, с. 297.
41. Алумаа А.Р., Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 989.
42. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Луст Э.Й. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 385.

43. Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т.22, с.411.
44. Луст Э.Й., Пальм У.В. Учен.зап. Тартуск. гос.ун-та,1986, вып. 757, с.105.
45. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия,1983,т.19,с.1579.
46. Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1985, т.21, с.1256.
47. Анни К.Л., Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 992.
48. Анни К.Л., Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 1269.
49. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Popov A.J. Electroanal. Chem., 1983, v. 145, p. 225.
50. Palm U., Silk T. European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis V", Abstracts, Crakow,1984, p.118.

Поступила 9/X 1986 г.

DEVELOPMENT OF THE ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS
AT TARTU STATE UNIVERSITY

U.Palm

S u m m a r y

A short review of the main results obtained during last decades in the field of electrochemistry in the Laboratory of Electrochemistry and in the Department of Inorganic Chemistry of Tartu State University is represented. Besides the kinetical investigations a special attention is payed to the analysis of development of the experimental and theoretical studies of the double layer properties in the various systems, particularly on the quantitative description of crystallographic effects of the bismuth electrode with the known surface structure.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТАРТУСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

В.Паст

Кафедра неорганической химии

В статье дан обзор основных этапов развития электрохимической кинетики в Тартуском государственном университете. Начало работ в данном направлении относится ко второй половине 1950-х годов и заключается в исследовании закономерностей катодного выделения водорода и состояния поверхности некоторых твердых электродов при протекании процесса. Почти одновременно началась разработка некоторых вопросов прикладной электрохимии. В результате углубленного исследования кинетики процессов на различных электродах в различных по составу и концентрации растворах были сделаны определенные заключения о механизме электродных реакций. Показано, что создание электронной аппаратуры для кинетических измерений и развитие представлений о структуре двойного электрического слоя и адсорбции на электродах имели существенное значение для углубленного изучения кинетики и механизма электродных процессов. Результаты фундаментальных исследований служили основой для применения электрохимических методов при решении прикладных проблем в области коррозии металлов и индикации химического состава объектов окружающей среды, а также при разработке перспективных типов химических источников тока.

Электрохимическая кинетика является сравнительно новым разделом электрохимии. Первые заслуживающие внимания экспериментальные исследования и теоретические концепции появились в первые десятилетия нашего столетия, но углубленное изучение кинетики большого числа электродных процессов относится ко второй половине века. На первом этапе развития электрохимической кинетики основным объектом исследования служил процесс катодного выделения и анодной ионизации водорода на ртути и на некоторых твердых металлах (никель, платина), хорошо адсорби-

рующих водород. Начиная с 1950-х годов наблюдалось значительное увеличение числа изучаемых процессов и электродных материалов. Создание быстродействующей и высокочувствительной электронной аппаратуры для кинетических измерений и развитие представлений о структуре двойного электрического слоя и адсорбции на электродах имели существенное значение для углубленного изучения кинетических закономерностей электродных процессов.

Первые исследования электродных процессов, выполненные в Тартуском государственном университете, относятся к середине 1950-х годов. В период с 1951 по 1957 гг. на кафедре неорганической химии ТГУ работал воспитанник известного Ленинградского электрохимика проф. Я.В. Дурдина доцент С.А. Николаева. Она активно вела научную работу и вместе с дипломниками опубликовала несколько исследований по растворению и электрокристаллизации металлов /1,2/. Первый аспирант кафедры неорганической химии нашего университета В.Паст выполнил свою диссертационную работу в Московском государственном университете под руководством акад. А.Н. Фрумкина и проф. З.А. Иофа в 1952-1955 гг. Начатые в Москве исследования катодного выделения водорода на металлах группы железа были позднее продолжены в Тарту. Следует отметить работу Т.Тоомсоо /3/ по изучению причины характера временной зависимости перенапряжения в щелочных растворах. Эта работа вызвала интерес у электрохимиков, поскольку в ней в измерениях, проведенных в стеклянной и полистироловой ячейках, отчетливо было показано, что продукты выщелачивания стекла существенно влияют на рост перенапряжения во времени при постоянной поляризации.

Следует подчеркнуть, что особое внимание на первом этапе развития исследований по электрохимической кинетике в ТГУ было уделено применению различных экспериментальных методик и созданию новых приборов для изучения кинетики электродных процессов и состояния поверхности электродов. ТГУ стал центром применения метода измерения кривых спада потенциала за короткие промежутки времени после прекращения внешнего поляризующего тока i . С начала 1960-х годов в наших лабораториях применялись несколько типов установок для измерения спада потенциала, изготовленных в экспериментальных мастерских ТГУ под руководством инженера В.Резбана /4,5/. Установка состояла из серийного осциллографа ЭНО-1, специального электронного коммутатора и предварительного усилителя с высокоомным выходом. Методика измерения потенциала после выключе-

ния внешней поляризации и расчета емкости электрода по кривым спада впоследствии неоднократно усовершенствовались /6,7/.

Метод измерения кривых спада потенциала успешно применялся при исследовании состояния поверхности ряда металлов с высоким перенапряжением водорода при катодной поляризации. Но данный метод оказался особенно информативным при изучении сложного поведения таких металлов, как железо, никель и серебро в условиях катодного выделения и анодной ионизации водорода. С целью более полного изучения поведения названных электродных материалов был создан комплекс гальваностатических методов, включающий измерение кривых включения и выключения тока, кривых переключения катодного тока на анодный /8-10/. Соответствующие хронопотенциометрические кривые, регистрируемые при помощи осциллографа, позволяли получать дополнительные сведения как о кинетических параметрах процесса выделения водорода на изучаемых металлах, так и об их адсорбционных свойствах. Определение адсорбции водорода методом двойного заряжения не дало в данном случае достоверных результатов /II/.

В 1963 г. в экспериментальных мастерских ТТУ был сконструирован и изготовлен первый электронный потенциостат /12/, позволяющий поддерживать потенциал электрода E с точностью 0,5 мВ и пропускать через электрохимическую ячейку ток силой ± 50 мА при высоком внутреннем сопротивлении ячейки. Установка работала при различных программах и скоростях изменения потенциала исследуемого электрода. При помощи быстродействующего потенциостата с применением треугольных импульсов исследовались электродные и адсорбционные процессы на никеле и серебре в щелочной среде в широкой области потенциалов. Несколькими позднее в этих целях стали применять серийно выпускаемый электронный потенциостат типа П-5827.

Использование в кинетических исследованиях метода измерения импеданса с помощью моста переменного тока ограничивалось лишь отдельными работами /13,14/.

Первоначальную информацию о кинетике электродных процессов дает поляризационная кривая. Если иметь ввиду медленное установление стационарного состояния при протекании процессов на твердых электродах, нужно было применять в поляризационных измерениях как стационарные, так и нестационарные методы. При получении нестационарных поляризационных кривых использовали автоматическую установку для регистрации поляризационных кривых в координатах зависимости E от $\lg i$ /15/ или

же строились нестационарные кривые на основе осциллографических кривых изменения потенциала при ступенчатом изменении силы тока /16,17/. Последний способ оказался более перспективным и неоднократно применялся в случае катодного выделения водорода на таких металлах, как никель и железо.

Особый интерес с точки зрения кинетики и механизма электродных процессов представляет область высоких плотностей тока. При выполнении таких измерений необходимо преодолеть экспериментальные трудности, связанные с возникновением концентрационной поляризации, с ростом омического падения потенциала в приэлектродном слое раствора, с появлением газовой прослойки (зоны искрового разряда) между электродом и раствором. В работах /17,18/ указанные трудности удалось в значительной степени преодолеть и в результате этого были получены достоверные данные о зависимости перенапряжения η на никеле от тока до $i=100 \text{ А/см}^2$.

От времени опубликования первой работы по электрохимической кинетике в Тарту прошло 26 лет. За это время преподавателями и аспирантами кафедры неорганической химии ТГУ и сотрудниками Лаборатории электрохимии ТГУ был выполнен большой объем исследований. В данном направлении были защищены две докторские и II кандидатских диссертаций. Общее число публикаций по этой тематике (включая и работы по прикладным аспектам электрохимической кинетики) превышает 200. Ввиду весьма внушительного объема информации, накопленной за это время, можем ниже останавливаться лишь на некоторых основных результатах исследований.

Первый большой цикл работ был посвящен изучению кинетики катодного выделения водорода и состояния поверхности электродов при протекании электродного процесса. Исследуемые объекты относились к двум группам металлов: первая — свинец, кадмий, олово, висмут и сурьма; вторая — серебро, медь и металлы группы железа. Основными методами измерения параметров состояния поверхности служили метод кривых спада потенциала после выключения внешнего тока, различные гальваностатические методы, метод потенциодинамических кривых зависимости тока от изменяющегося линейно потенциала.

В случае металлов первой группы на основании поляризационных кривых были определены основные кинетические параметры процесса выделения водорода в кислых и щелочных растворах. На всех изученных металлах (за исключением сурьмы в кислой среде) доказано, что уравнение Тафеля выполняется в широкой

области потенциалов. Емкость электродов, рассчитанная по кривым спада потенциала, оказалась равной емкости двойного электрического слоя электрода, что свидетельствует об отсутствии обнаруживаемого количества электрохимически активного адсорбированного водорода на катодах при протекании процесса разряда ионов водорода или протона из молекул воды. Весь комплекс полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что на металлах первой группы выделение водорода осуществляется по механизму замедленного разряда без заметного накопления промежуточного продукта — атомарного водорода — на поверхности катода /19-23/.

В области высоких катодных потенциалов на поляризационных кривых ($\eta, \lg i$) и кривых спада перенапряжения ($\eta, \lg t$) наблюдались заметные отклонения, которые по нашим данным были вызваны либо процессами перекристаллизации или разрушения поверхности электрода в условиях сильного понижения пограничного натяжения /20, 21, 23/, либо катодным внедрением щелочных или щелочно-земельных металлов из щелочного раствора в металл электрода /24, 25/. Позже было показано /26/, что полученный при оплавлении металла электрод является одним из наиболее подходящих объектов для количественного изучения закономерностей электрохимической кинетики. При оплавлении металла в инертной атмосфере достигается вполне устойчивое состояние поверхностного слоя металла и значительное заторможение некоторых побочных процессов (внедрения катионов из щелочного раствора), затрудняющих установление истинных кинетических закономерностей реакции выделения водорода.

Более сложное поведение характерно металлам второй группы в щелочных растворах /27-30/. На этих металлах обнаружено накопление некоторого количества адсорбированного водорода при катодной поляризации /30, 32-34/, а также адсорбция кислорода и окисление поверхности электрода в области низких или внедрение катионов щелочных металлов в электрод в области высоких катодных потенциалов /28, 35/. На основе результатов поляризационных гальваностатических и потенциодинамических измерений определена степень заполнения поверхности серебра /30, 36/, никеля /32, 37, 38/ и железа /33/ электрохимически активным водородом и проведен количественный расчет кинетических параметров отдельных стадий катодного выделения водорода. В результате проведенных исследований установлен механизм катодного выделения водорода на указанных металлах, включающий стадию электрохимической десорбции водорода. В связи с этим

представлял интерес провести теоретический анализ применения гальваностатических и потенциостатических методов исследования адсорбции водорода и оценки кинетических параметров в случае механизма разряд-электрохимическая десорбция /39-41/. Количественный анализ кинетики отдельных стадий катодного выделения водорода на никеле показал /37,38/, что лучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных поляризационных кривых наблюдается в том случае, если учитывается энергетическая неоднородность поверхности никеля. Был предложен детальный механизм катодного выделения водорода на железе и никеле, учитывающий участие в процессе хемосорбированных молекул воды и гидроксильных групп /33,37,42/.

Второй цикл работ посвящен исследованию зависимости кинетики катодного выделения водорода от концентрации и состава раствора электролита. Известно, что металлы с высоким водородным перенапряжением и крайне низкой адсорбцией атомов водорода являются наиболее подходящими объектами для количественного изучения влияния строения двойного слоя на кинетику электродного процесса. Влияние строения двойного слоя на скорость выделения водорода выражается основными уравнениями теории замедленного переноса заряда в случае разряда ионов H_3O^+

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 \quad (1)$$

и разряда протона из молекул H_2O

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \psi_1 \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) имеются следующие обозначения: R - газовая постоянная, F - число Фарадея, T - температура, α - коэффициент переноса, a_1 - активность ионов.

Строение двойного электрического слоя учтено в уравнениях (1) и (2) членом, содержащем ψ_1 -потенциал. При выделении водорода в области потенциалов, значительно отрицательнее, чем потенциал нулевого заряда данного металла, можно ψ_1 -потенциал выразить с помощью упрощенного уравнения

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (3)$$

в котором c обозначает общую концентрацию электролита.

Справедливость приведенных соотношений (при $\alpha = 0,5$ и $T = 293$ K) доказана при изучении кинетики выделения водорода на

сурьме, олове и кадмии в щелочных /23,43,44/ и на олове в кислых растворах /45/. Для иллюстрации этого вывода в таблице приведены некоторые данные для оловянного электрода.

Таблица

Значения коэффициентов, характеризующих процесс катодного выделения водорода на олове в кислых и щелочных растворах (при температуре 20°C)

Коэффициент	Среднее значение коэффициента, В			
	НСlO ₄	НСlO ₄ +LiClO ₄	КОН	КОН+КСl
$\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}$	0,116	0,117	0,117	0,116
$(\frac{\partial \eta}{\partial \lg [НСlO_4]})_i$ или $(\frac{\partial \eta}{\partial \lg [КОН]})_i$	0	-	-0,11	-
$(\frac{\partial \eta}{\partial \lg c})_{i, pH}$	-	0,06	-	-0,05
$(\frac{\partial \eta}{\partial pH})_{i, c}$	-	0,06	-	-0,06

Проведенные на висмуте измерения в кислых растворах показали /46-48/, что зависимость η от $\lg i$ описывается прямой линией, наклон которой не постоянен и по величине меньше, чем $2,3RT/\alpha F$ (при $\alpha = 0,5$). При объяснении результатов поляризационных измерений в растворах $НСlO_4$ и $НСlO_4+LiClO_4$ авторами /48,49/ учтена зависимость Ψ_1 -потенциала от концентрации электролита и потенциала электрода, которая является характерной для области потенциалов, сравнительно мало отличающихся от потенциала нулевого заряда металла. Исправленные с учетом диффузности двойного слоя тафелевские зависимости оказались прямолинейными в широком интервале потенциалов, причем наклон исправленных поляризационных прямых соответствовал значению коэффициента $2,3RT/\alpha F$ при $\alpha = 0,61$. Последнее значение коэффициента α подтверждено результатами исследования зависимости η от концентрации электролита. Показано /49,50/, что повышение α по сравнению со значением 0,5 отражает специфику висмута как полуметалла и практически не зависит от природы растворителя.

Как следует из результатов кинетических измерений, щелочные и щелочно-земельные катионы обладают специфическим ускоряющим воздействием на процесс катодного выделения водорода, которое на примере олова уменьшается в ряду от Li^+ до Cs^+ и от Ca^{2+} до Ba^{2+} /43,45/. При истолковании указанного эффекта использовались представления как о специфической ад-

сорбции катионов, так и об участии в процессе разряда молекул воды из гидратных оболочек катиона /43,45/. По влиянию катионов на η в щелочной среде обнаружено сходство поведения олова с сурьмой /23,24/ и кадмием /44/, а также с некоторыми другими электродами /51/. Известно, что при выделении водорода на чистой ртути в щелочной среде реализуется механизм, отличный от вышеупомянутого механизма /52/.

В последние годы основное внимание при исследовании кинетики электродных процессов стали уделять роли природы и кристаллографической структуры металлической фазы в электрохимической кинетике. К этому разделу относятся работы по исследованию кинетики процессов (катодного выделения водорода и др.) на поликристаллических и монокристаллических электродах, на модельных электродах со заданной структурой поверхности, на близких по химическим свойствам электродах и т.п. Основные результаты по данному разделу получены на металлах группы железа, которые обсуждаются в отдельной статье настоящего сборника (см.стр.34).

На всех этапах развития электрохимической кинетики в ТГУ теоретические и прикладные исследования находились в тесной взаимосвязи. Характерно, что одновременно с выходом из печати первых результатов изучения кинетики катодного выделения водорода в 1960 г. была опубликована и первая прикладная работа по применению метода поляризационных кривых для исследования коррозии железа в силикальците /53/. Как уже было отмечено, при создании Лаборатории электрохимии ТГУ перед нами была поставлена задача - приложить силы к развитию некоторых перспективных разделов прикладной электрохимии в Эстонской ССР. В соответствии с этим были продолжены работы по коррозии железа и по созданию перспективного химического источника тока - кислородно-водородного элемента. Практическим результатом коррозионных исследований являлось внедрение метода измерения поляризационных кривых в практику коррозионных испытаний, например при коррозии железа в строительных материалах и других средах /54/. По коррозии в ТГУ выполнялся ряд хозяйственных работ, а данная электрохимическая методика впоследствии успешно применялась, в частности, в Лаборатории коррозии Института сланцев в Кохтла-Ярве /53, 54/.

При помощи различных электрохимических методов (измерение поляризационных кривых, кривых заряжения и др.) были исследованы процессы ионизации водорода и кислорода на по-

ристых катализаторах, материалы для изготовления и свойства газовых диффузионных электродов, электрохимические характеристики металлизированных ионообменных мембран и т.п. /55-57/. В результате проведенных работ электрохимиками ТГУ был сконструирован и изготовлен лабораторный образец водородно-кислородного элемента, работа которого была в 1961 г. продемонстрирована перед руководством Совета Народного Хозяйства Эстонской ССР. По рекомендациям соответствующих координирующих органов дальнейшие разработки по проведению опытно-конструкторских работ водородно-кислородного элемента были в ТГУ прекращены.

Результаты исследования реакции ионизации кислорода нашли дальнейшее применение в другой области прикладной электрохимии - электроаналитической химии. В 1966 г. в Тарту начались работы по созданию электрохимических анализаторов кислорода для жидких и газовых сред. Первые результаты этих работ опубликовались уже в 1967 г. в виде тезисов доклада на Всесоюзной научно-технической конференции /58/. В дальнейшем характеристики датчика кислорода подвергались всестороннему исследованию. В результате научных и инженерных разработок удалось создать перспективный образец электрохимического датчика кислорода, который служил основой при организации промышленного производства этих датчиков. Обзор работ по электрохимическому определению кислорода содержится в настоящем сборнике (см. с. 166).

Впоследствии фронт исследований в направлении электрохимических методов анализа расширился на другие газовые компоненты. Обзор соответствующих работ также представлен в данном сборнике (см. с. 94).

Л и т е р а т у р а

1. Вене Ю.Я., Николаева С.А. Ж.физ.химии, 1955, т.29, с.811.
2. Николаева С.А., Луми Л. Ж.физ.химии, 1958, т.32, с.2356.
3. Паст В., Тоомсоо Т. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1960, вып. 95, с. 98.
4. Пальм У.В., Паст В.Э., Резбен В.А. Ж.физ.химии, 1961, т. 35, с. 1136.
5. Пальм У., Паст В., Резбен В. Учен.зап. Тартуск.гос.ун-та, 1962, вып. 127, с. 3.
6. Паст В. Учен.зап. Тартуск. гос.ун-та, 1969, вып.235, с.13.
7. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск.гос.ун-та, 1971, вып. 289, с. 3.

8. Сильк Т., Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1970, вып. 265, с. 3.
9. Паст В.Э., Тамм Ю.К., Тохвер Л.В., Сильк Т.Х. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Труды всесоюзной конференции, Ленинград, 1971, с. 164.
10. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 121.
11. Паст В., Тамм Ю., Тенно Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 30.
12. Лоодмаа В.Р., Пальм У.В., Паст В.Э., Лоог П.К., Резбен В.А. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 1374.
13. Саабас А., Тамм Ю. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1972, вып. 302, с. 9.
14. Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 68.
15. Пальм У., Пеегс Э., Резбен В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 78.
16. Тамм Ю.К., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1970, т. 9, с. 1382.
17. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 18.
18. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1970, вып. 265, с. 9.
19. Пальм У.В., Паст В.Э. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, с. 1374.
20. Пальм У.В., Паст В.Э. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 773.
21. Кукк Ю.А., Пальм У.В., Паст В.Э. Изв. высших уч. заведений. Химия и хим. технология, 1964, т. 7, с. 583.
22. Кукк Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 46.
23. Паст В.Э., Хага М.Э. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 319.
24. Хага М.Э., Кукк Ю.А., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с. 166.
25. Кукк Ю.А., Паст В.Э. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1863.
26. Кукк Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 93.
27. Паст В.Э., Иофа Э.А. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 1230.
28. Лоодмаа В.Р., Хага М.Э., Паст В.Э. Изв. высших уч. заведений. Химия и хим. технология, 1966, т. 9, с. 794.
29. Лоодмаа В.Р., Паст В.Э., Хага М.Э. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 927.

30. Паст В.Э., Тамм Ю.К., Тохвер Л.В. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 534.
31. Мяги М., Пальм У., Пломм М. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 70.
32. Сильк Т., Бергманн К., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 31.
33. Тамм Ю.К., Варес П.М., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 322.
34. Past V., Tammi J., Tammi L., Vares P. International Soc. of Electrochem. 32-nd Meeting, Extended Abstracts, Dubrovnik/Cavtat, 1981, v. 2, p.706.
35. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 38.
36. Тамм Ю., Тохвер Л., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 27.
37. Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 20.
38. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 3.
39. Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 3.
40. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 121.
41. Сильк Т.Х. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V. Материалы всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 226.
42. Тамм Ю.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 312.
43. Кукк Ю.А., Паст В.Э. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1860.
44. Кукк Ю.А., Круузе Н., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 24.
45. Кукк Ю.А., Суурман С.И., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с. 143.
46. Тенно Т.Т., Пальм У.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1381.
47. Palm U., Tenno T. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v. 42, p. 457.
48. Тенно Т.Т., Пальм У.В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 46.
49. Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 51.

50. Тенно Т.Т., Пальм У.В. Электрохимия, 1973, т.9, с.1545.
51. Багоцкая И.А., Потапова Е.Н. Электрохимия, 1969, т.5, с. 1465; 1970, т. 6, с. 855.
52. Коршунов В.Н., Иофа З.А. Докл. АН СССР, 1961, т.141, с. 143.
53. Лоодмаа В., Пальм У., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1960, вып. 95, с. 113.
54. Паст В., Пальм У. В сб. "Коррозия и защита металлов в химической и сланцевой промышленности", Таллин, 1968, с.9.
55. Марвет Р., Раудсепп И., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1962, вып. 127, с. 9.
56. Нийнеметс Ю., Раудсепп И., Тамм Ю. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1966, вып. 193, с. 59.
57. Пуллеритс Р., Паст В., Раудсепп И. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1966, вып. 193, с. 35.
58. Раудсепп И., Тенно Т., Марвет Р., Паст В. Всесоюзная научно-техническая конференция по охране поверхностных и подземных вод от загрязнения. Тезисы докладов и сообщений II. Таллин, 1967, с. 168.

Поступила 1/Х 1986 г.

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES
AT TARTU STATE UNIVERSITY

V.Past

S u m m a r y

The progress made in the Laboratory of Electrochemistry and in the Department of Inorganic Chemistry of Tartu State University in the field of electrochemical kinetics during last decades was reviewed. The kinetic parameters and the electrode surface state in the electrode processes were studied in case of the various electrode materials in different solutions. The results obtained gave a valuable information about the mechanism of the processes. On the basis of the fundamental investigations the applications of the electrochemical methods both in the corrosion studies, environmental analysis and in improvement of the characteristics of the electrochemical energy sources were developed.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ, КОБАЛЬТЕ И ЖЕЛЕЗЕ В КИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес

Кафедра неорганической химии

Изложены результаты систематического исследования закономерностей катодного выделения водорода на никеле, кобальте и железе в растворах кислот. Изучено влияние природы, структуры и чистоты металла, способа подготовки поверхности электрода и состава электролита на поляризационные и емкостные характеристики. Выведены общие закономерности процесса.

Реакция катодного выделения водорода на никеле, железе и кобальте привлекает внимание электрохимиков уже в течение многих лет. Накоплен немалый экспериментальный материал, который может создать впечатление, что процесс катодного выделения водорода на этих металлах достаточно хорошо изучен. Однако анализ литературных данных показывает, что многие стороны этого сложного процесса еще недостаточно подробно изучены, имеются существенные расхождения и противоречия в результатах различных авторов.

В Тартуском государственном университете исследования катодного выделения водорода на металлах группы железа были начаты уже в конце 50-х годов /1/. Систематическое исследование закономерностей этого процесса в растворах кислот началось в 70-х годах /2-6/.

I. Влияние состояния поверхности

Реакция катодного выделения водорода относится к электрокаталитическим процессам, на закономерности протекания которых влияют как состав электролита и потенциал электрода, так и состояние поверхности электрода-катализатора. Поэтому в наших работах большое внимание было уделено разработке методики проведения электрохимических исследований, которая обеспечивает достаточно хорошую воспроизводимость получаемых результатов.

Было проведено систематическое исследование влияния способа подготовки поверхности электродов на поляризационные характеристики никеля в растворах серной кислоты /2,5/. Электроды из никеля электроннолучевой плавки (чистота не ниже 99,98 %) подвергались следующим видам подготовки поверхности: А - механическое полирование мелким кварцевым порошком, кипячение в 10 %-ном растворе КОН, многократное ополаскивание тридистиллированной водой; Б - после обработки по А электрохимическое полирование в растворе серной кислоты; В - после обработки по А химическое полирование; Г - после обработки по А прокалывание в атмосфере сухого чистого водорода при температуре 720-775 К.

Поляризационные измерения показали, что способ подготовки поверхности никелевых электродов оказывает существенное влияние на величину перенапряжения водорода η . Наиболее высокие значения η получены на электродах типа В и Г и наиболее низкие на электродах А, причем разница в η достигает 200 мВ (рис.1). Интересные результаты были найдены при исследовании поведения никелевых электродов, прокаленных в атмосфере водорода (электроды типа Г). Было установлено /5/, что на этих электродах можно получить целую серию поляризационных кривых, которые в зависимости от условий поляризации значительно различаются. Было выдвинуто предположение, что повышение η обусловлено внедрением некоторого количества атомарного водорода в поверхностный слой металла, причем количество внедрившегося водорода зависит от перенапряжения, при котором проведена поляризация электрода. Измерения на гальваническом никеле, осажденном из ванн Уоттса или сульфата никеля, показали /7,8/, что перенапряжение водорода слабо зависит от состава гальванической ванны, а по электрохимической активности гальванически осажденный никель сравним с химически полированными электродами.

Проведенные исследования показывают, что имеется несколько типов никелевых электродов, на которых перенапряжение водорода имеет близкие значения. Одну группу образуют электроды типа В, Г и гальванически осажденный никель. По-видимому, эти электроды обладают поверхностным слоем, который в некоторой степени наводорожен уже в процессе подготовки (получения) электрода - химической полировки или гальванического осаждения, или же при катодной поляризации (в случае электродов, прокаленных в атмосфере водорода). Электроды с механически полированной поверхностью имеют наиболее высокую каталитиче-

скую активность по отношению к процессу катодного выделения водорода. При механической полировке электрода кристаллическая решетка поверхностного слоя металла сильно искажается, образуется наклеп, электрохимические свойства которого значительно отличаются, например, от свойств химически полированной поверхности. Различия в структуре поверхности не сводятся к различию в шероховатости поверхности /5/ и, по-видимому, механически полированная поверхность имеет существенно меньшую склонность к наводороживанию. Не исключено, что при механической полировке некоторая часть имеющихся на поверхности металла оксидов попадает в приповерхностный слой металла, где они образуют активные центры, которые оказывают каталитическое действие на реакцию катодного выделения водорода и не теряют свою активность (не восстанавливаются) в исследуемой области катодных потенциалов.

Закономерности катодного выделения водорода на кобальте исследовались на электродах из кобальта К-0 (чистота 99,98 %) с различным способом подготовленной поверхностью и на гальванических осадках α -Со и β -Со. Установлено, что способ подготовки поверхности электродов весьма существенно влияет на перенапряжение водорода /9/. Поляризационные кривые, измеренные на электродах, подготовленных аналогично никелевым электродам типа А, имеют относительно высокий коэффициент наклона $b = 140-150$ мВ (рис. 2). Кипячение исследуемых электродов в концентрированном растворе щелочи (электроды типа Б) приводит к уменьшению b и экстраполированного тока обмена i_0 . Установлено, что на таких электродах можно наблюдать явления, аналогичные обнаруженным на никелевых электродах, прокаленных в атмосфере водорода, например, значительную зависимость η от условий поляризации. По-видимому, в горячей концентрированной щелочи происходит существенное растворение поверхностного слоя электрода, причем образующаяся поверхность кобальта является относительно свободной от оксидов. Наблюдаемая зависимость η от способа подготовки кобальтовых электродов позволяет сделать заключение, что основной причиной относительно высокого коэффициента наклона b и большого тока обмена на кобальтовых электродах типа А является наличие оксидов на поверхности электродов, которые не восстанавливаются при катодной поляризации.

В случае кобальта имеется возможность исследовать влияние типа кристаллической решетки металла на его электрохимические свойства, поскольку при комнатной температуре мо-

жет существовать как α -Со с гексагональной, так и β -Со (не очень высокой чистоты) с гранецентрированной кубической решеткой. Соответствующие исследуемые электроды были изготовлены электроосаждением. Поляризационные измерения показали (рис.2), что α -Со имеет очень высокую активность не только по отношению к процессу катодного выделения водорода, но и коррозии, что существенно осложняет проведение количественных исследований.

Закономерности катодного выделения водорода на железе были исследованы на электродах, которые были изготовлены из металла различной чистоты и структуры /10-13/. Измерения были выполнены на железе армко (чистота 99,7%), карбонильном железе (99,98%), железе высокой чистоты (99,89% с крайне низким содержанием неметаллических примесей) и монокристаллических нитевидных электродах ("усах"). Последние были выращены путем восстановления FeBr_2 и имели поперечное сечение в виде квадрата - на поверхность выходит грань (100). Все электроды, за исключением монокристаллических, перед каждым опытом полировали тонким кварцевым порошком, обезжиривали горячей щелочью и ополаскивали бидистиллятом. Основная часть измерений была выполнена следующим образом: подготовленный электрод погружали в исследуемый раствор под катодным напряжением, так что при контакте с раствором устанавливался ток $(1-2) \cdot 10^{-3}$ А/см².

Поляризационные измерения в 0,25 М растворе H_2SO_4 показали, что чистота и структура железа оказывают значительное влияние на скорость катодного выделения водорода. Из рис.3 видно, что чистота железа влияет не только на величину η , но и на форму поляризационной кривой. Поляризационная кривая описывается прямой в полулогарифмических координатах лишь для железа армко, в остальных случаях прямолинейной является только ее верхняя часть. Из рис.3 видно, что наиболее высокое η наблюдается на карбонильном железе и наименьшее на железе армко.

Результаты настоящей работы показывают, что поликристаллическое железо высокой чистоты и грань (100) монокристалла имеют одинаковую каталитическую активность по отношению к процессу катодного выделения водорода. Были проведены исследования поверхности электродов при помощи сканирующего электронного микроскопа JXA-50A и оптического интерферометра МИИ-4. Оказалось, что электроды из железа высокой чистоты, которые изготовлены из тонкой проволоки, состоят из сравнительно

но небольшого количества (5-10) монокристаллов с весьма совершенной структурой. По-видимому, в данном случае участки выхода межкристаллитных областей на поверхность поликристаллических электродов не дают существенного вклада в суммарный ток катодного выделения водорода и основной процесс протекает на гранях кристаллов, причем η на различных гранях монокристаллов железа имеет близкую величину.

Несколько более высокие значения η , полученные в наших исследованиях, по сравнению с имеющимися в литературе данными, по-видимому, обусловлены особенностью методики проведения измерений. В этих опытах мы избегали выдержки исследуемых электродов при низких значениях перенапряжения, которая, как показано в работе /13/, может существенно понизить величину η на железе.

2. Влияние состава электролита

В литературе имеются весьма противоречивые сведения о влиянии состава раствора на величину η на металлах группы железа. По-видимому, в рассматриваемом случае немаловажную роль играет методика проведения измерений. Во многих работах исследования проведены таким образом, что в различных растворах измерения проведены на различных электродах. Однако при этом может различаться и состояние поверхности электрода (особенно в случае железа), и получаемые зависимости η от состава раствора могут быть значительно искажены.

Нами была разработана следующая методика проведения измерений /4/. Первым был, как правило, 0,25 или 0,5 М раствор. После проведения поляризационных измерений этот раствор заменили другим более разбавленным. Замену растворов проводили при непрерывной поляризации исследуемого электрода постоянным катодным током при соблюдении герметичности измерительной ячейки. Поскольку заменяемый раствор был заранее насыщен водородом, то поляризационную кривую можно было измерить уже за 5-10 мин после замены раствора.

Исследование влияния концентрации серной кислоты на величину перенапряжения водорода показало, что в случае никеля изменение η зависит от способа подготовки поверхности исследуемых электродов. На механически полированных электродах при десятикратном разбавлении кислоты η увеличивается в среднем на 50 мВ в области концентраций кислоты 0,5-0,025 М. В более разбавленных растворах повышение η меньше /4,6/. На химиче-

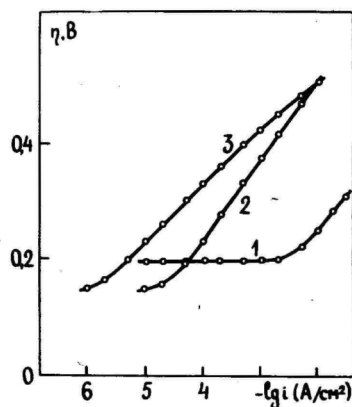
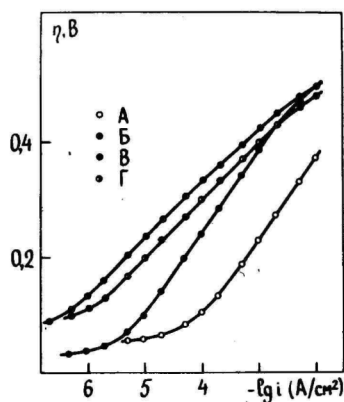


Рис. 1. Поляризационные кривые никелевых электродов в 0,25 М растворе H_2SO_4 .

Рис. 2. Поляризационные кривые кобальтовых электродов: 1 - α -Co; 2 - типа А; 3 - типа Б.

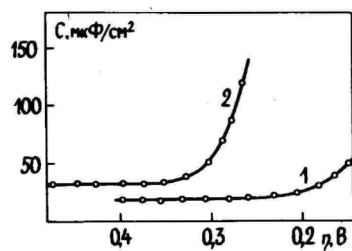
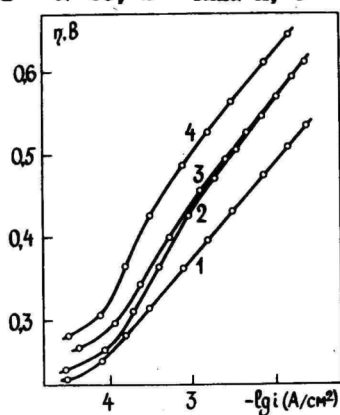


Рис. 3. Поляризационные кривые железа: 1 - армко; 2 - высокой чистоты; 3 - монокристаллического; 4 - карбонильного.

Рис. 4. Зависимость емкости от перенапряжения: 1 - никель с химически полированной поверхностью; 2 - железо высокой чистоты.

ски полированных электродах повышение η имеет значение 10–30 мВ, причем больший подъем наблюдается в области невысоких плотностей катодного тока. Наименьшее влияние кислотности электролита было обнаружено в случае никелевых электродов, прокаленных в атмосфере водорода (повышение η не превышало 10 мВ).

Исследование влияния общей концентрации электролита как в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, так и $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$ на никеле с механически полированной поверхностью показало /4/, что η в изученной области концентраций (0,01–0,25 М) практически не зависит от присутствия соли в системе, т.е. отсутствует зависимость ψ_{I} -потенциала от общей концентрации электролита.

Исследования на железе показали, что изменение концентрации H_2SO_4 слабо влияет на величину η и в основном лишь при плотности тока $i > 1 \cdot 10^{-3}$ А/см². Изменение общей концентрации электролита при постоянной концентрации ионов H_3O^+ не оказывало заметного влияния на величину η .

Проведенные исследования показывают, что в случае металлов группы железа в кислотной среде изменение диффузности двойного слоя при изменении общей концентрации электролита не проявляется и поэтому слабая зависимость η от pH электролита в случае железа и некоторых типов никелевых электродов не обусловлена компенсацией двух эффектов, как это наблюдается на ртутеподобных металлах /14/. В щелочных растворах влияния состава раствора на η также не было обнаружено /14,16/.

3. Емкость исследуемых электродов

Знание величины емкости С электродов в катодной области потенциалов позволяет оценить фактор шероховатости поверхности, а при наличии псевдоемкости — определить изменение заполнения поверхности электрохимически активными веществами и таким образом получить существенную информацию для анализа механизма электрохимических реакций, которые протекают на этом электроде.

Кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации успешно применялись для определения С как металлов с высоким перенапряжением водорода так и металлов группы железа /17/. Некоторые трудности могут возникать при проведении расчетов емкости по КСП, если поляризационные кривые в полулוגарифмических координатах не описываются прямой. Проведенный анализ показал /18/, что в таких случаях необходимо

проводить расчеты по наиболее общей формуле

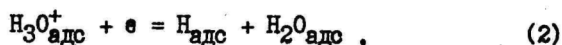
$$C = - \frac{i}{d\eta/dt}, \quad (I)$$

где i — ток при перенапряжении η , $d\eta/dt$ — скорость изменения η после отключения тока.

На рис. 4 представлены типичные емкостные кривые. Видно, что C имеет постоянное значение в относительно широкой области η . Это позволяет сделать заключение, что в изученной области η не происходит адсорбции-десорбции электрохимически активного водорода в заметных количествах, т.е. заполнение поверхности электродов адсорбированным водородом имеет постоянное значение. В присутствии в растворе ионов Bz^- или I^- происходит их адсорбция на поверхности электродов, ослабляющая связь $M-H$, и на C, η -кривых появляется псевдоемкость, которая обусловлена посадкой-ионизацией атомарного водорода /18/. В щелочной среде наблюдается некоторая псевдоемкость в области низких η в случае никеля /19/ и при низких и высоких η в случае железа /20/.

4. Строение границы металл-электролит и механизм процесса

Некоторая зависимость η от концентрации ионов водорода в растворах чистых кислот и независимость η от общей концентрации электролита указывает на определенные особенности в строении границы металл-электролит в случае металлов группы железа. Было выдвинуто предположение, что в строении двойного слоя на этих металлах существенную роль играет хемосорбция воды /21, 22/ и в меньшей степени электростатическое взаимодействие ионов раствора с поверхностью металла. При этом прочность связи $M-OH_2$ не является постоянной, а зависит как от состава раствора и потенциала электрода, так и от энергетических свойств поверхности. Поэтому закономерности катодного выделения водорода на такой поверхности и на металлах с высоким перенапряжением водорода могут существенно различаться. Если предположить, что наиболее замедленной стадией катодного выделения водорода является разряд ионов гидроксония



то в уравнении перенапряжения

$$\eta = \text{const} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_{\text{адс}}] - \\ - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}}{F} - \frac{\epsilon_{\text{H}}}{F} - \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}{F} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (3)$$

где $\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$, ϵ_{H} , $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — свободные энергии специфической адсорбции ионов гидроксония, атомов водорода и молекул воды, соответственно. Имеется ряд величин ($\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$, ϵ_{H} , $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$, ψ_1 , $[\text{H}_{\text{адс}}]$), которые не являются постоянными и оказывают определенное влияние как на форму поляризационной кривой, так и на зависимость η от состава электролита.

При этом необходимо еще учесть следующее. При хемосорбции воды образуется химическая (донорно-акцепторная) связь между поверхностными атомами металла и свободными парами электронов атомов кислорода, так что атомы водорода направлены в сторону раствора. Такое расположение молекул воды на поверхности электрода не способствует приему третьего протона для образования адсорбированного иона $\text{H}_3\text{O}_{\text{адс}}^+$, в результате чего концентрация этих частиц в слое раствора, непосредственно прилегающего к поверхности электрода, существенно ниже, чем в объеме раствора, т.е. наблюдается отрицательная адсорбция ионов гидроксония. Это существенно понижает скорость катодного выделения водорода. С другой стороны, при образовании химической связи между атомами металла и кислорода происходит перераспределение плотности электронов в молекуле воды, в результате чего ослабляется связь O-H, т.е. увеличивается кислотность воды. Эти эффекты могут способствовать началу разряда протонов из молекул воды не при $\text{pH} \approx 8-10$, как это наблюдается в случае ряда металлов с высоким η , а уже при более низких значениях pH. В пользу такого предположения говорят уменьшение зависимости η от концентрации кислоты в более разбавленных растворах на никеле с механически полированной поверхностью /4/, и близкие значения η в кислых и щелочных растворах.

В щелочной среде из-за более высокого отрицательного заряда поверхности происходит ослабление связи M-OH₂. Это проявляется в изменении наклона поляризационной кривой и при достаточно высоких перенапряжениях катодное выделение водорода протекает из молекул воды, относительно слабо связанных с поверхностью металла.

Проведенные исследования показывают, что в закономерностях катодного выделения водорода на металлах группы же-

леза имеется достаточно много общего. Привлечение концепции о существенной роли хемосорбированных молекул воды в структуре границы металл-электролит и кинетике электрохимических процессов на этой границе позволяет достаточно полно описать общую картину катодного выделения водорода на этих металлах.

Л и т е р а т у р а

- I. Паст В., Тоомсоо Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1960, вып. 95, с. 98.
2. Тохвер Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, 1972, Тарту, с. 253.
3. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 1382.
4. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 83.
5. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 3.
6. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 12.
7. Тамм Ю.К., Тамм Л.В., Гринер Э.Г. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V. Материалы всесоюзного симпозиума, 1978, Тарту, с. 248.
8. Тамм Ю.К., Тамм Л.В., Гринер Э.Г. Деп. в ВИНТИ 30 I 1981 № 427-8I Деп. 13 с. (Электрохимия 1982, т. 18, с. 426).
9. Тамм Л., Тамм Ю. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 3.
10. Варес П., Тамм Л., Тамм Ю. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 3.
11. Тамм Ю.К., Варес П.М., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V. Материалы всесоюзного симпозиума, 1978, Тарту, с. 245.
12. Варес П.М., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 327.
13. Варес П.М., Тамм Ю.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, 1981, Тарту, с. 45.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983, 400 с.
15. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 3.

16. Арольд Я.И., Тамм Д.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 26.
17. Паст В.Э., Иофа З.А. Ж.физ.химии, 1959, т.33, с.913, 1230.
18. Тохвер Л., Тамм Д., Паст В. Учен.зап. Тартуск.гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 3.
19. Тамм Л.В., Тамм Д.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1975, т. II, с. 1581.
20. Тамм Д.К., Варес П.М., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 322.
21. Тамм Д.К., Тамм Л.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 325.
22. Тамм Д.К., Тамм Л.В. Электрохимия, 1976, т. 12, с.955.

Поступила 25/IX 1986 г.

HYDROGEN OVERTORAGE ON NICKEL, COBALT AND IRON IN ACID SOLUTIONS

J. Tamm, L. Tamm, P. Vares

S u m m a r y

This review reports the results of the systematic study of the effect of the chemical nature and the structure of metal on the kinetics of the cathodic hydrogen evolution reaction on the iron group metals. It was established that hydrogen overpotential is essentially dependent on the metal purity and the pretreatment of the electrode surface. Besides common electrochemical properties there are remarkable differences in the regularities of the cathodic hydrogen evolution on iron, cobalt and nickel. In the case of the iron group metals the structure of the metal-solution interface is mainly determined by the metal-water chemisorption bond and much less by the electrostatic interactions of the double layer ions with the metal surface. Due to these effects the process of hydrogen evolution on the iron group metals is comparatively complicated.

АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

А. Алумаа, У. Паст

Лаборатория электрохимии

Проведен теоретический расчет и анализ изотерм адсорбции органических соединений для основных случаев неравномерной неоднородности поверхности электрода. На основе изотерм для двухчастковой поверхности выяснена форма проявления разного рода неравномерной неоднородности на выпрямленной изотерме адсорбции для поликристаллического электрода. Были различены пять основных типов изотерм адсорбции для двухчастковой поверхности. Выяснено влияние числа однородных участков электрода на форму изотермы. Определены основные закономерности зависимости параметров изотермы адсорбции от характеристик поверхности.

Адсорбционные свойства твердого электрода существенно зависят от кристаллографического строения его поверхности. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчетах адсорбционных параметров для энергетически неоднородной поверхности поликристаллического электрода. Теоретически эта проблема решена в случае равномерно неоднородной поверхности как при отсутствии взаимодействия (изотерма Темкина /1/), так и при значительном притяжении между адсорбированными частицами /2, 3/. Исходя из предположения, что на бесконечно малом участке поверхности выполняются, соответственно, изотерма Ленгмюра и изотерма Фрумкина, выведены соответствующие аналитические выражения /2, 3/. В настоящей работе приводятся результаты расчета теоретических изотерм адсорбции для основных случаев неравномерной неоднородности поверхности электрода. При расчете предполагалось, что на каждом однородном участке поверхности электрода, по размерам значительно превышающем толщину двойного электрического слоя (макрополикристалличность), адсорбция органических молекул подчиняется уравнению изотермы Фрумкина /5/

$$V_n c = \frac{\theta_n}{1 - \theta_n} e^{-2a_n \theta_n},$$

где c — концентрация адсорбата в растворе, V_n — константа адсорбционного равновесия соответствующего однородного участка поверхности, a_n — аттракционная постоянная и θ_n — степень заполнения. В использованной модели параллельных конденсаторов не учтено влияние границы раздела отдельных участков, а также влияние распределения энергетически однородных областей по поверхности электрода на адсорбционное равновесие. Модельным поликристаллическим электродом с относительно малым числом дискретных значений энергии адсорбции, на котором выполняются приведенные ниже изотермы разного типа, можно считать оплавленный каплевидный висмутовый электрод /4/.

Расчет изотермы проводился по следующей схеме. При заданных значениях V_n и a_n для каждого однородного участка поверхности и концентрации c по уравнению изотермы адсорбции была рассчитана степень заполнения θ_n органическим веществом. Общая степень заполнения θ была рассчитана по уравнению $\theta = \sum_{n=1}^k \theta_n X_n$, где X_n является долей энергетически однородного участка на поверхности электрода. При расчетах изотерм адсорбции общее количество энергетически однородных участков поверхности k варьировалось в пределах от 2 до 20, соотношение значений констант адсорбционного равновесия $V_1/V_{n=k}$ от 1,2 до 10, и аттракционная постоянная a_n от -1,0 до 1,8. Для анализа рассчитанные изотермы адсорбции целесообразно представить в выпрямляющих координатах зависимости величины $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ от c . Недостатком этих координат является относительно большая абсолютная ошибка определения величины $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ при низких и высоких θ по сравнению со средними заполнениями.

Определенный практический интерес представляют изотермы для электродов, поверхность которых состоит из двух энергетически различных участков. Эти теоретические изотермы являются основой выяснения проявления природы неравномерной энергетической неоднородности на экспериментальной изотерме адсорбции. Как следует из рис. I, суммарные изотермы, рассчитанные при разных долях X_1 (более поверхностноактивный участок) и X_2 двух различных однородных участков, находятся между парциальными изотермами адсорбции. Значение $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ при $\theta=0$, равно натуральной логарифме эффективного значения константы адсорбционного равновесия $\ln V'$, закономерно меняет-

ся с X_I (рис.1). В изученном интервале V_I/V_2 эта зависимость не зависит от значения аттракционной постоянной a_n .

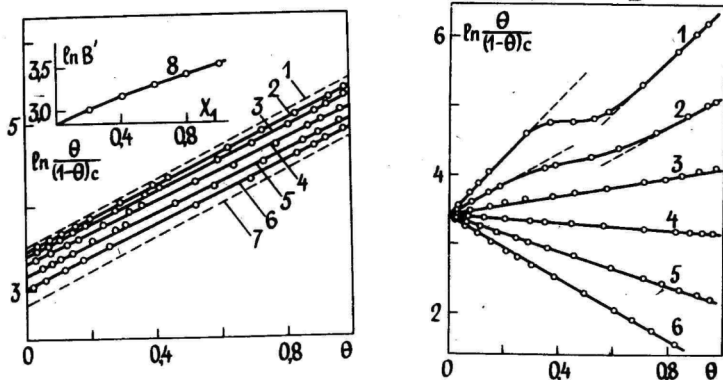


Рис.1. Теоретические изотермы адсорбции для двухчастковых электродов при $V_I/V_2=2$, $a_I=a_2=1,0$ и следующих значениях X_I : 1 - 1,0; 2 - 0,9; 3 - 0,8; 4 - 0,6; 5 - 0,4; 6 - 0,2; 7 - 0. Зависимость эффективного значения константы адсорбционного равновесия B' от X_I (8).

Рис.2. Теоретические изотермы адсорбции для двухчастковых электродов при $V_I/V_2=3$, $X_I=0,4$ и следующих значениях a_n : 1 - 1,65; 2 - 1,0; 3 - 0,5; 4 - 0; 5 - -0,5; 6 - -1,0.

Согласно рис.1, 2 и 3 форма изотермы для рассматриваемых электродов зависит как от значений V_I/V_2 и X_I , так и от величины a . В настоящей работе были различены 5 типов изотерм адсорбции. При относительно низких значениях V_I/V_2 рассчитанная изотерма адсорбции в названных выше координатах, также как и на однородной поверхности электрода в первом приближении* линейна (изотерма I типа). При этом в случае $V_I/V_2 < 1,4$ изотермы являются линейными для всех рассмотренных значений a_n . По мере увеличения отношения V_I/V_2 область значений a_n , в которой сохраняется линейная зависимость, сокращается сначала с положительной, а затем и с отрицательной границ интервала варьирования величин аттракционной постоянной. При $a_n > 0$ возрастание V_I/V_2 приводит сначала к переходу

* Отклонение рассчитанных точек по координате $\ln[\theta/(1-\theta)]c$ от прямой не превышает 0,05, отвечающая этому ошибка определения θ при $\theta=0,5$ меньше 2 %.

от изотермы I типа (рис.1) к изотерме II (рис.2, кривые 1 и 2) и затем III типа (рис.3, кривая 1), а при $a_n < 0$ рост V_1/V_2 приводит к изотерме IV типа (рис.3, кривая 6). Кроме значений отношения V_1/V_2 и a_n выполнение любой из приведенных выше типов рассчитанной изотермы зависит также от долей однородных участков. Так, при $a_n < 0$ и высоких значениях V_1/V_2 (рис.4) в случае $X_1 < 0,5$ наблюдается отклонение от линейности начального участка (IV тип), а при $X_1 > 0,5$ - конечного участка изотермы (V тип). Некоторое изменение наклона (I тип) и расположения характерных областей изотермы (II и III типы) наблюдается также в случае $a_n > 0$. Выполнение конкретной формы изотермы при различных условиях характеризуется набором параметров в таблице I.

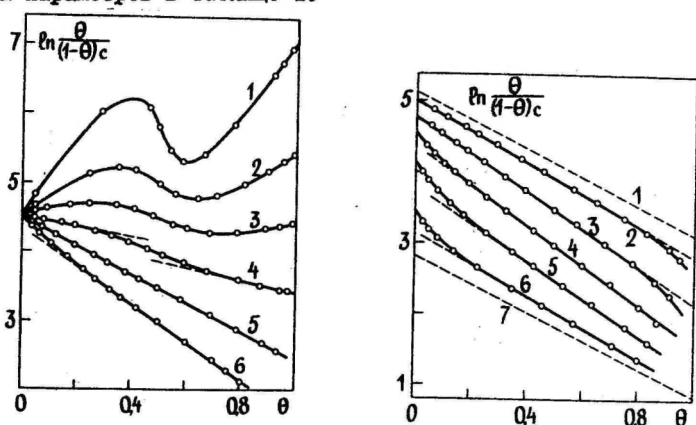


Рис.3. Теоретические изотермы адсорбции для двухчастковых электродов при $V_1/V_2=10$, $X_1=0,5$ и следующих значениях a_n : 1 - 1,8; 2 - 1; 3 - 0,5; 4 - 0; 5 - -0,5; 6 - -1.

Рис.4. Теоретические изотермы адсорбции для двухчастковых электродов при $V_1/V_2=10$, $a_1=a_2=1,0$ и следующих значениях X_1 : 1 - 1,0; 2 - 0,9; 3 - 0,7; 4 - 0,5; 5 - 0,3; 6 - 0,1; 7 - 0.

Изотерма I типа. Линейность рассчитанной изотермы для поликристаллического электрода сохраняется при наиболее высоком значении V_1/V_2 в случае $a_n < 0$ (таблица I). Образованию линейной изотермы способствуют повышенные по сравнению с a_1

значения a_2 , а также отклонения X_I от 0,5 при $a_n > 0$ и $X_I \sim 0,5$ при $a_n < 0$.

Таблица I

Зависимость типа изотермы адсорбции органического соединения на двухчастковой поверхности электрода от X_I , отношения V_I/V_2 и аттракционной постоянной* a_n

X_I	V_I/V_2	a_n					
		-I	-0,5	0	0,5	I	I,8
0,5	1,2	I	I	I	I	I	I
	1,4	I	I	I	I	I	2
	2	I	I	I	I	I	2
	3	I	I	I	I	2	3
	5	4	I	I	2	2	3
	10	4	I	2	3	3	3
0,9	1,2	I	I	I	I	I	I
	1,4	I	I	I	I	I	I
	2	I	I	I	I	I	2
	3	I	I	I	I	I	2
	5	I	I	5	2	2	3
	10	I	5	5	5	3	3
0,1	1,2	I	I	I	I	I	I
	1,4	I	I	I	I	I	I
	2	I	I	I	I	I	2
	3	I	I	I	I	1	2
	5	4	4	4	2	2	3
	10	4	4	4	4	3	3

* Данные в таблице приведены при $a_1 = a_2$.

Значение наклона $2a'$ рассчитанной изотермы I типа (рис. I) в общем отличается от наклона $2a_1$ и $2a_2$ парциальных изотерм. Как следует из таблицы 2, эта разность значительно снижается при уменьшении отношения V_I/V_2 в случае постоянства доли X_I . При $V_I/V_2 = \text{const}$ и $a_1 = a_2 = \text{const}$ максимальное значение разности ($a_n - a'$) наблюдается при $X_I = X_2 = 0,5$. Как следует из таблицы I, разность ($a_n - a'$) во многих случаях не превышает точность определения аттракционной постоянной по изотерме адсорбции на твердом электроде (0, I). Существенные различия значений a_n и a' наблюдаются при условиях $V_I/V_2 > 5$ и $X_I = X_2$.

Изотерма II типа. Эта изотерма состоит из двух линейных областей (рис.2, кривые 1 и 2; рис.3, кривые 2 и 3; рис.4, кривая 4), отвечающих, соответственно, преимущественному а) заполнению более поверхностно-активного участка поверхности при низких θ и б) заполнению менее поверхностно-активного участка поверхности при высоких θ .

Таблица 2

Результаты расчета изотерм адсорбции, линейных в выпрямляющих координатах, для двухчастковых электродов

Заданные параметры				a'
V_1/V_2	a_1	a_2	X_1	
1,2	1,8	1,8	0,5	1,78
	1,0	1,0	0,5	0,99
	0	0	0,5	0
	-1,0	-1,0	0,5	-1,00
1,4	1,8	1,8	0,8	1,78
	1,0	1,0	0,5	0,97
	0	0	0,5	-0,02
	-1,0	-1,0	0,5	-1,01
2	1,0	1,0	0,8	0,95
	1,0	1,0	0,5	0,83
	1,0	1,0	0,2	0,95
	1,0	1,5	0,5	1,25
	0,5	0,5	0,5	0,40
	0	0	0,8	-0,03
	0	0	0,5	-0,07
	0	0	0,2	-0,03
	-0,5	-0,5	0,5	-0,56
-1,0	-1,0	0,5	-1,05	
3	1	1	0,9	0,93
	1	1	0,1	0,93
	0,5	0,5	0,9	0,44
	0,5	0,5	0,4	0,36
	0,5	0,5	0,1	0,44
	0	0	0,9	-0,04
	0	0	0,4	-0,14
	0	0	0,1	-0,05
	-0,5	-0,5	0,9	-0,55

Заданные параметры				a'
V_1/V_2	a_1	a_2	X_1	
	-0,5	-0,5	0,4	-0,64
	-0,5	-0,5	0,1	-0,55
	-1,0	-1,0	0,9	-1,03
	-1,0	-1,0	0,4	-1,13
	-1,0	-1,0	0,1	-1,04
5	0	0	0,5	-0,30
	-0,5	-0,5	0,5	-0,79
	-0,5	-0,5	0,9	-0,58
	-1,0	-1,0	0,9	-1,07
10	-0,5	-0,5	0,5	-1,03
	-1,0	-1,0	0,9	-1,12
	-1,0	-0,5	0,9	-1,05

Длина соответствующих областей изотермы характеризует долю однородных участков на поверхности электрода. Рассчитанное из линейных участков изотермы эффективное значение аттракционной постоянной a' несколько больше, чем заданная аттракционная постоянная a_1 . Эта разность меньше для преобладающего участка поверхности, к которому соответствует более длинная линейная область изотермы. В случае значений параметров $V_1/V_2=3$; $a_1=a_2=1,65$; $X_1=0,4$ и $X_2=0,6$ значения a' равняются 2,07 и 1,92, соответственно.

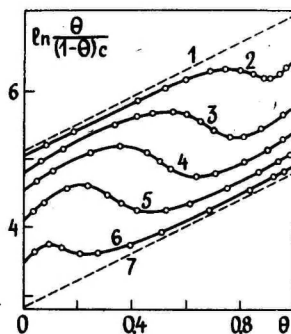
Проявлению изотермы этого типа при более низких значениях V_1/V_2 и аттракционной постоянной способствуют повышенные по сравнению с a_2 значения a_1 .

Изотерма III типа. Этому типу характерно прохождение изотермы через максимум, относительная высота которого при $a_1=a_2=\text{const}$ зависит как от отношения V_1/V_2 , так и от X_1 (рис. 3 и 5). Максимальная относительная высота при $V_1/V_2=\text{const}$ наблюдается для $X_1=X_2=0,5$ (рис. 5). Как следует из рис. 5, максимум на изотерме смещается в сторону больших значений θ по мере увеличения X_1 . Этот тип изотермы наблюдается только при $a_1 > 0$, причем повышенные по сравнению с a_2 значения a_1 способствуют увеличению высоты максимума на изотерме.

Изотерма IV типа. Такая изотерма состоит из двух областей (рис. 4, кривые 4–6): а) нелинейная область с возрастающим наклоном при низких заполнениях; б) линейная область при средних и высоких заполнениях. Изотерма этого типа наблюдается при невысоких аттракциях, высоких значениях отношения V_1/V_2 и $X_1 \leq 0,5$. В случае $a_n > 0$ нелинейная область при низких θ проявляется в виде минимума. Возникновению минимума способствуют повышенные по сравнению с a_1 значения a_2 . При уменьшении X_1 от 0,5 до 0,1 область значений a_n , при которых реализуется изотерма подобного типа, расширяется в положительную сторону. Например, в случае $V_1/V_2=10$ и $a_1=a_2$ она доходит от -1 до 0,5. Эффективное значение аттракционной постоянной a' , рассчитанное из наклона линейного участка изотермы, несколько меньше, чем заданная аттракционная постоянная a_n . Это различие падает при уменьшении X_1 и V_1/V_2 , а при условиях $X_1=\text{const}$ и $V_1/V_2=\text{const}$ она не зависит от значения a . При комбинациях параметров $V_1/V_2=10$; $X_1=0,1$; $a_1=a_2=-1,0$ и $V_1/V_2=10$; $X_1=0,5$; $a_1=a_2=-1,0$ a' составляет $-1,12$ и $-1,38$, соответственно.

Изотерма V типа. Изотермы этого типа состоят из двух участков (рис. 4, кривые 2 и 3): а) линейная область при невысоких заполнениях; б) нелинейный участок с убывающим наклоном при высоких заполнениях.

Рис. 5. Теоретические изотермы адсорбции для двухчастковых электродов при $V_1/V_2=10$, $a_1=a_2=1$ и следующих значениях X_1 : 1 – 1,0; 2 – 0,9; 3 – 0,7; 4 – 0,5; 5 – 0,3; 6 – 0,1; 7 – 0.

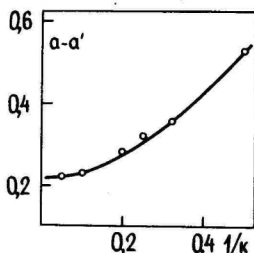


Такая изотерма наблюдается при относительно низких значениях a , высоких V_1/V_2 и при $X_1 > 0,5-0,6$. Амплитуда отклонения от линейности изотермы при высоких θ растет по мере увеличения как V_1/V_2 , так и a_n . Способствующим этому отклонению фактором являются повышенные по сравнению с a_2 значения a_1 .

Эффективное значение аттракционной постоянной a' , рас-

считанное из наклона линейной области изотермы, несколько меньше, чем заданная аттракционная постоянная a_n . Это различие уменьшается при увеличении X_I и уменьшении V_I/V_2 и почти не зависит от a_n при $X_I = \text{const}$ и $V_I/V_2 = \text{const}$. При $V_I/V_2 = 10$; $X_I = 0,9$; $a_I = a_2 = -1,0$ и $V_I/V_2 = 10$; $X_I = 0,7$; $a_I = a_2 = -1,0$ a' составляет $-1,12$ и $-1,32$, соответственно.

Рис. 6. Зависимость разницы заданного и эффективного значений аттракционной постоянной от числа k однородных участков электрода при $V_I/V_{n=k} = 10$, $a_n = -0,5$ и $X_I = X_2 = \dots X_{n=k}$.



Рассмотрим коротко влияние числа однородных участков электрода на форму изотермы. Увеличение числа k однородных участков электрода приводит к некоторому перераспределению рассчитанных при конкретных значениях $V_I/V_{n=k}$ и a_n изотерм между описанными выше типами. Прежде всего это касается изотермы I типа, область выполнения которой при увеличении k расширяется в сторону больших значений $V_I/V_{n=k}$. С ростом k уменьшается также разность $(a_n - a')$ заданного и эффективного значений аттракционной постоянной. В случае $V_I/V_{n=k} = 10$, $V_n/V_{n+1} = 3,16$ и $a_n = -0,5$ эта разность уменьшается от 0,53 при $k=2$ до 0,22 при $k=20$, которое уже является предельным значением, соответствующим практически равномерно неоднородной поверхности электрода. Таким образом, разница значений аттракционной постоянной для однородной и неоднородной поверхностей при известном значении $V_I/V_{n=k}$ может служить основой для оценки степени дискретности энергии адсорбции на поликристаллическом электроде (рис. 6).

Для многоучастковых равнодольных электродов изотерма с четко выраженным максимумом (изотерма III типа) не является характерной. В случае высоких значений $V_I/V_{n=k}$ и a_n изотермы адсорбции органических соединений имеют форму II типа (рис. 7, кривые 1 и 2) с растянутой областью между двумя линейными участками, соответствующими, наиболее и наименее поверхностноактивным участкам электрода, соответственно.

Из многочисленных вариантов неравнодольных многоучастковых электродов определенный практический интерес представ-

ляет электрод со средней поверхностной активностью основного участка поверхности (рис.8). Изотермы адсорбции для таких электродов либо полностью линейны (при невысоких a_n), либо имеют протяженную линейную область при средних заполнениях.

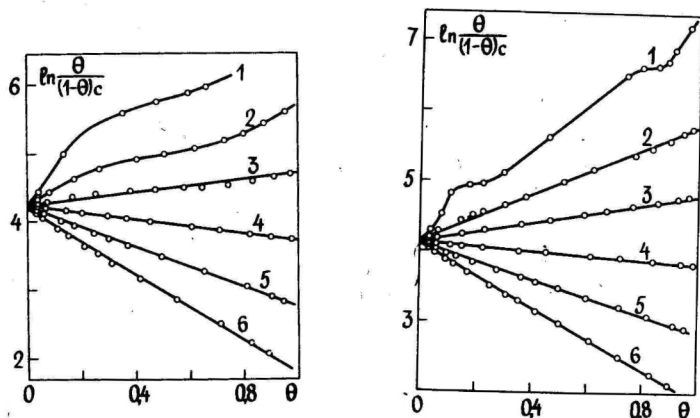


Рис.7. Теоретические изотермы адсорбции для десятичастковых электродов при $V_1/V_{n=k}=10$, $V_n/V_{n+1}=1,29$, $X_1=X_2=\dots=X_{n=k}$ и следующих значений a_n : 1 - 1,8; 2 - 1,0; 3 - 0,5; 4 - 0; 5 - -0,5; 6 - -1,0.

Рис.8. Теоретические изотермы адсорбции для трехчастковых электродов при $V_1/V_3=10$; $V_n/V_{n+1}=3,16$; $X_1=0,1$; $X_2=0,8$; $X_3=0,1$ и следующих значениях a_n : 1 - 1,8; 2 - 1,0; 3 - 0,5; 4 - 0; 5 - -0,5; 6 - -1,0.

Отклонения от линейности при малых и высоких заполнениях подобны к соответствующим эффектам на изотермах для двухчастковых электродов. Разность ($a_n - a'$) у линейных изотерм для трехчастковых электродов при одинаковом V_n/V_{n+1} вдвое больше, чем для двухчастковых электродов.

Описанные выше факторы, определяющие форму изотермы адсорбции для неравномерно неоднородного электрода, являются, с одной стороны, надежной основой для анализа экспериментальных изотерм, полученных на электродах с различной поликристаллическостью, с другой стороны, указывают на необходимость с большой осторожностью относиться к интерпретации адсорбционных данных, полученных на поликристаллических электродах.

Л и т е р а т у р а

1. Темкин М.И., Е.физ.химии 1941, т. 15, с.296.
2. Добренъков Г.А., Головин В.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах I. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с. 63.
3. Батраков В.В., Дамаскин Б.Б., Электрохимия 1975, т. II, с. 956.
4. Алумаа А.Р., Палтусова Н.А., Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1582.
5. Frumkin A. Z.phys.Chem., 1925, B. 116, S. 466.

Поступила 22/IX 1986 г.

ANALYSIS OF ADSORPTION ISOTHERMS OF ORGANIC COMPOUNDS FOR ENERGETICALLY HETEROGENEOUS ELECTRODE SURFACE

A.Alumaа, U.Past

S u m m a r y

Theoretical adsorption isotherms of organic compounds for the surfaces with the ununiform adsorption energy distribution was calculated. On the basis of the isotherms for two area model surfaces the expression of different ununiform heterogenities of the polycrystalline surface in shape of the linearized Frumkin isotherms was described. For the two area model surfaces five basic types of the adsorption isotherms were distinguished. The influence of the number of homogenous surface areas of the electrode on the isotherm shape was described. Basic regularities of the dependence of the adsorption isotherm parameters on the surface energetic characteristics were established.

**АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ
ИЗ ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

А. Адумаа, У. Паст, У. Пальм

Лаборатория электрохимии

Закономерности адсорбции ароматических соединений разного класса проанализированы на границе раздела V_1 с водой и спиртами (метанол, этанол, *n*-бутанол). Установлены основные факторы, определяющие электронное взаимодействие между молекулой адсорбата и поверхностью электрода. Описана зависимость этого взаимодействия от наличия, характера и числа функциональных групп в молекуле адсорбата, а также от растворителя и кристаллографического строения поверхности электрода. Соответствующий анализ проведен на основе сопоставления адсорбционных параметров ароматических углеводородов, пиридина, моно- и дифункциональных производных бензола и нафталина.

Адсорбции ароматических соединений на электродах характерно π -электронное взаимодействие молекул адсорбата с положительными зарядами поверхности электрода /1/. Это взаимодействие является общим явлением при адсорбции ароматических соединений на электродах, наблюдаемое как на электродах с высоким перенапряжением водорода /2/, так и на электродах платиновой группы /3,4/. Такое специфическое для ароматических соединений взаимодействие определяет особенности их адсорбции, заключающиеся в основном в преимущественной адсорбции на положительно заряженной поверхности, а также в изменении ориентации адсорбированных молекул и аттракции между ними с зарядом электрода.

Поведение ароматических соединений на висмутовом электроде было в последнее время детально изучено методом дифференциальной емкости (С, Е-кривые) в Лаборатории электрохимии Тартуского государственного университета. Установлены основные закономерности адсорбции ароматических углеводородов, моно- и дифункциональных производных бензола и нафталина, а

также гетероциклических ароматических соединений как из водных /5-16/, так и спиртовых растворов /17-21/. При этом адсорбция основных представителей разных классов ароматических соединений исследована не только на поликристаллическом висмуте с оплавленной поверхностью /22/, но и на отдельных гранях монокристалла висмута /23/. Висмут как материал электрода характеризуется самой широкой областью потенциалов идеальной поляризуемости среди твердых электродов (I, 8 В), невысокой дисперсией потенциала нулевого заряда разных граней $E_{q=0} \sim 0,1$ В) и существованием двух типов связей (ковалентные и металлические) между атомами в кристаллической решетке /24, 25/.

В настоящей работе проводится сопоставление адсорбционных явлений разных по структуре ароматических соединений в водной и разных спиртовых средах с целью обобщения закономерностей адсорбции этой группы соединений на висмуте.

I. Адсорбция из водных растворов

Адсорбция ароматических соединений на электродах в значительной степени зависит от структуры молекул адсорбата. Из структурных факторов, определяющих особенности закономерностей адсорбции этой группы соединений, следует отметить число электронов, участвующих в образовании обобщенной молекулярной π -орбитали, наличие и число полярных и неполярных групп в ароматическом ядре, взаимное расположение ароматических составляющих в молекуле ароматического соединения. Адсорбционное поведение разных классов ароматических соединений на границе раздела поликристаллического висмута с водой характеризуется в таблице I.

Значения приведенных в таблице параметров были рассчитаны по стандартным методам расчета, основывавшимся на изотерме Фрумкина и модели двух параллельных конденсаторов /26/. Следует отметить, что в общем адсорбция ароматических соединений, молекулы которых адсорбируются на электродах в двух различных положениях, описывается в широкой области потенциалов по модели трех параллельных конденсаторов /27/. Однако на отрицательно заряженной поверхности для этой цели применима также модель двух параллельных конденсаторов, в которой изменение ориентации молекулы адсорбата с заполнением Θ , приводящее в основном к изменению предельного адсорбционного скачка потенциала E_M , формально учитывается зависи-

мостью аттракционной постоянной a от потенциала $E/28/$.

Таблица I

Адсорбционные параметры основных типов ароматических соединений на границе раздела поликристаллический висмут/0,1 М водный раствор КФ при зарядах поверхности $q \leq 0$ и $T=293 \text{ K}^{\#}$

Соединение	a_0	$\beta, \text{В}^{-1}$	$C', \text{мкФ/см}^2$	$E_M, \text{В}$	$\Gamma_M \cdot 10^{10}, \text{МОЛЬ/см}^2$	$S, \text{мм}^2$	$S_{\text{теор}}, \text{мм}^2$		$\Delta(-\Delta G_A) \text{ кДж/МОЛЬ}$	
							плос-ко	верт.	В1	В2
Бензол	1,6	-	2,8	0,08	6,5	0,255	0,34	0,18	0	-2,1
Толуол	1,4	-	2,9	0,085	6,0	0,277	0,39	0,18	-1,7	-2,9
Пиридин	-0,8	-2,9	5,2	1,0	6,5	0,255	0,40	0,21	-2,5	3,8
Фенол	0	-1,4	6,9	-0,14	4,5	0,368	0,48	0,20	4,2	7,5
Анилин	0,7	-0,6	6,4	0,035	5,0	0,334	0,50	0,20	5,0	10,5
Гидрохинон	-0,5	-	13,6	-0,16	2,3	0,723	0,55	0,20	11,7	15,5
Нафталин	0,8	-	4,3	-0,03	6,1	0,274	0,49	0,22	9,2	-
α -нафтол	-1,2	-3,1	7,6	-0,16	3,1	0,582	0,66	0,26	-16,3	-
α -нафтил-амин	-0,9	-2,3	6,0	-0,01	2,8	0,595	0,68	0,26	-15,1	-

Адсорбция простейшего ароматического соединения - бензола на висмуте из водной среды /9/ характеризуется высоким значением максимальной адсорбции Γ_M и сильным аттракционным взаимодействием между молекулами бензола в адсорбционном слое. Судя по приведенным в таблице I значениям Γ_M и a , ориентация молекул бензола на висмуте вертикальна, причем более вертикальна, чем на ртути /29,30/. В частности, это различие преимущественно обусловлено увеличением гидрофильности при переходе от ртути к висмуту /31/. Подчеркнем, что это закономерность имеет более общий характер. Усиление хемосорбции молекул воды сопровождается более вертикальной ориентацией молекул адсорбата и увеличением притягательного взаимодействия между адсорбированными молекулами адсорбата также в случае адсорбции органических соединений на других границах раздела, в частности, на гранях монокристалла висмута /32/. В общем высокое значение аттракционной постоянной и вертикальная ориентация молекул бензола на границах раздела с водой связано с от-

[#] Обозначения в таблице общеприняты /26/.

сутствием стерических и дипольных препятствий аттракционно-му взаимодействию между молекулами адсорбата, а также с гидрофобностью молекулы бензола. Такая ориентация молекулы бензола в адсорбционном слое определяет также ее взаимодействие с поверхностью электрода, мерой чего служит поверхностная активность бензола на электроде относительно границы раздела воздух/раствор. Как следует из рис. I, поверхностная активность бензола на висмуте практически не отличается от его активности на свободной поверхности раствора, в то время как на ртути она значительно выше. Повышенная поверхностная активность бензола на ртути по сравнению со свободной поверхностью раствора обусловлена заметным π -электронным взаимодействием ароматического ядра с поверхностью ртути при наклонной ориентации их молекул /29/.

Заметно увеличивается относительная поверхностная активность соединения на электродах при введении в молекулу бензола метильной группы (рис. I, толуол). Все-же π -электронное взаимодействие при адсорбции толуола из воды на электродах является настолько слабым, что не проявляются даже столь характерные для ароматических соединений особенности адсорбции, как отсутствие полной десорбции молекул адсорбата с положительно заряженной поверхности и сдвиг потенциала нулевого заряда электрода $E_{q=0}$ в отрицательную сторону (таблица I). Выигрыш свободной энергии адсорбции $\Delta(-\Delta G_A)$ при переходе от свободной поверхности раствора к границе раздела висмут/раствор, характеризующий интенсивность π -электронного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью электрода, в случае толуола составляет лишь 1,7 кДж/моль.

Введение в молекулу бензола полярной группы значительно увеличивает π -электронное взаимодействие с поверхностью электрода (таблица I). Это сопровождается отрицательным составляющим адсорбционного скачка потенциала при $q=0$, а также изменением ориентации молекулы адсорбата в широкой области потенциалов и заполнения. Ориентация молекулы монофункциональных производных бензола на электроде определяется в каждом конкретном случае соотношением между такими основными составляющими общей энергии адсорбции, как гидрофильность поверхности электрода, взаимодействие π -электронов и полярных групп с поверхностью электрода, аттракционное взаимодействие между молекулами адсорбата и структурное выжимание адсорбата из объема раствора. В результате выжимания молекулы монофункционального ароматического соединения из объ-

ема раствора она ориентируется на границе раздела вертикально, обращенная с полярной группой в приведенных в таблице случаях с отрицательным полюсом диполя в сторону раствора. Такая ориентация молекул производных бензола преобладает лишь при $q \ll 0$, где затруднено π -электронное взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью электрода. При этом такой ориентации способствуют сильная аттракция между молекулами адсорбата в адсорбционном слое, а также электростатическое взаимодействие между отрицательным поверхностным зарядом и дипольной молекулой адсорбата. Из изученных нами многочисленных полярных ароматических соединений вертикальная ориентация выражается наиболее четко в случае адсорбции пиридина на отрицательной поверхности висмута при $q \ll 0$ /7/. Притягательное аттракционное взаимодействие между молекулами пиридина сильное ($a \sim 1,8$), резко убывающее при сближении к $E_{q=0}$ (таблица I). Линейная зависимость a от E с отрицательным значением наклона β характерна также и другим монофункциональным ароматическим соединениям при $q < 0$. Как показано в работе /28/, эта зависимость характеризует возрастание роли вертикального компонента в ориентации молекулы адсорбата и уменьшение отрицательного значения E_{π} при увеличении Θ . В результате π -электронного взаимодействия с поверхностью электрода ориентация монофункциональных производных бензола на отрицательно заряженной поверхности висмута в общем отличается от вертикальной. Судя по адсорбционным параметрам S' , Γ_M и S в таблице I, ориентация этих молекул является наклонной, причем ее вертикальный компонент при переходе от ртути к висмуту увеличивается в связи с ростом гидрофильности металла, а также из-за более слабого π -электронного взаимодействия молекулы адсорбата с висмутом как полуметаллом /33/.

При переходе к положительно заряженной поверхности значительно усиливается взаимодействие соединения бензольного ряда с поверхностью электрода. В результате этого ориентация молекулы монофункциональных производных бензола на электроде становится более плоской, причем в процессе переориентации адсорбируется только часть в области адсорбции вблизи $q = 0$ адсорбированных молекул адсорбата, чему соответствуют максимумы переориентации на S, E -кривых висмута в растворах монофункциональных производных бензола (рис.2).

Введение в бензольное ядро второй функциональной группы, особенно в пара-положение, существенно повышает вклад химического взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью

электрода в общую энергию адсорбции (таблица I). В силу этого ориентация молекул дифункциональных производных бензола в общем становится плоской уже при высоких отрицательных зарядах, а С,Е-кривые висмута в их растворах на положительно заряженной поверхности протекают во всем протяжении ниже кривой фона (рис.3), что указывает на отсутствие заметной десорбции молекул с положительно заряженной поверхности как под действием электрического поля, так и в процессе переориентации.

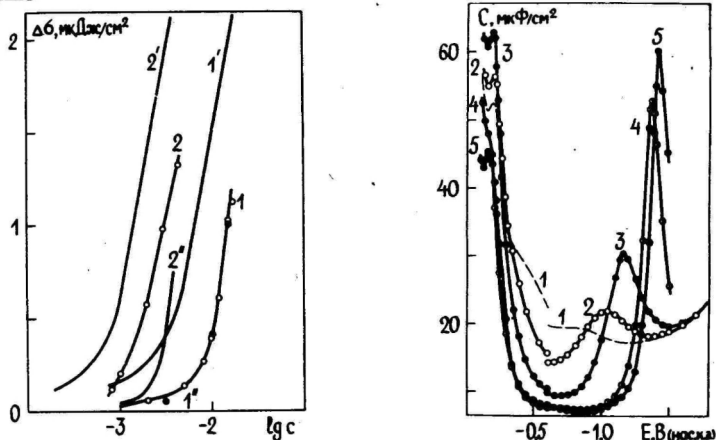


Рис.1. Зависимость снижения пограничного натяжения границы раздела висмут/0,1 М раствор КСl (1,2) и ртуть/0,05 М раствор $H_2SO_4/29/$ (1';2'), а также поверхностного натяжения 0,05 М $H_2SO_4/29/$ (1'',2'') от концентрации бензола (1,1';1'') и толуола (2,2';2'').

Рис.2. С,Е-кривые висмутового электрода в 0,1 М КСl и 0,05 М H_2SO_4 (анодная ветвь) с добавками фенола: 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,3; 5 - 0,5 М.

Заметное усиление взаимодействия молекулы с поверхностью электрода наблюдается при переходе от соединений бензольного ряда к нафталиновому (таблица I) /17/. В отличие от бензола и его производных, нет качественного различия между закономерностями адсорбции самого нафталина и его производных. Как следует из таблицы I, при переходе от соединений бензольного к соответствующим соединениям нафталинового ряда уменьшается

значение аттракционной постоянной a_0 при $E_q=0$, что сопровождается значительным возрастанием абсолютного значения коэффициента ρ . Все это говорит о более низких значениях E_M у соединений нафталинового ряда и об это более значительном изменении с заполнением. Судя по значениям Γ_M и Z , а также C' и E_M , ориентация молекул соединений нафталинового ряда на отрицательно заряженной поверхности является наклонной. Однако по сравнению с соответствующими соединениями бензольного ряда вертикальный компонент в их ориентации играет несколько меньшую роль. В результате π -электронного взаимодействия молекул нафталина с поверхностью электрода смещается $E_q=0$ к более отрицательным потенциалам (рис.4). Этот эффект, характерный для ароматических соединений, у бензола отсутствует.

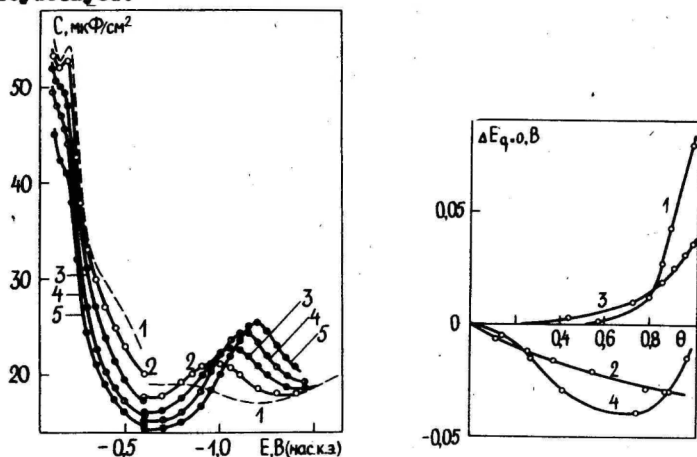


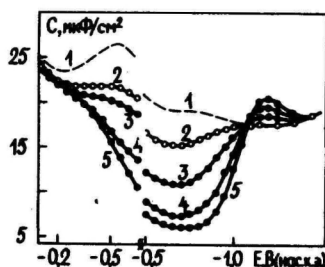
Рис.3. C, E -кривые висмутового электрода в 0,1 М КР и в 0,05 М H_2SO_4 (анодная ветвь) с добавками гидрохинона: 1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,02; 4 - 0,05; 5 - 0,1 М.

Рис.4. Зависимость адсорбционного скачка потенциала при $q=0$ от заполнения поверхности висмута бензолом (1), нафталином (2), анилином (3) и α -нафтиламином (4).

Из-за сильного π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью не происходит полной десорбции нафталина и его производных с поверхности висмута (рис.5). Как следует из рис.5, при высоких положительных q значения емкости C

почти не зависят от c и они близки к емкости электрода в растворе фона. Такое явление объясняется тем, что расположенные плоско на поверхности электрода молекулы нафталина и его

Рис. 5. С.Е-кривые висмута в 0,1 М растворах KF и $HClO_4$ (анодная ветвь) с добавками нафталина: 1 - 0; 2 - $5 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1 \cdot 10^{-4}$; 4 - $2 \cdot 10^{-4}$; 5 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М.



производных являются как бы продолжением металлической фазы в сторону раствора, в результате чего не происходит раздвижения обкладок двойного слоя и изменения его емкости, т.е. имеет место эффект т.н. металлизации адсорбционного слоя /34/. Так как при $q > 0$ кривые емкости в растворах нафталина и его производных во всем изученном интервале потенциалов протекают ниже кривой фона, то q, E -кривые идут практически параллельно, а кривые зависимости обратной поверхностной работы σ от E пересекаются с кривой фона. Таким образом, адсорбция нафталина при высоких положительных зарядах приводит не к понижению σ , как это обычно наблюдается при адсорбции органических соединений, а к повышению σ . Этот необычный эффект является результатом сильного π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью металла. Из сравнения адсорбционного поведения ароматических соединений на Bi следует, что адсорбция монофункциональных производных нафталина на отрицательно заряженной поверхности близка к адсорбции соответствующих производных бензола, однако на положительно заряженной поверхности адсорбционное поведение названных соединений аналогично дифункциональным производным бензола.

Дополнительные по сравнению с другими металлами особенности кристаллографического строения висмута в значительной степени определяют специфику адсорбционного поведения органических соединений на отдельных гранях монокристалла /25/. Более поверхностно-активными являются грани $(01\bar{1})$ и $(2\bar{1}\bar{1})$ с ненасыщенными ковалентными связями, а менее активной базисная грань (111) с ненасыщенными металлическими связями на поверхности. При этом несингулярной грани $(2\bar{1}\bar{1})$ характерен

менее сильное притягательное взаимодействие между адсорбированными на ней молекулами при менее вертикальной их ориентации. Эта общая особенность адсорбции органических соединений на несингулярной грани висмута способствует π -электронному взаимодействию молекулы ароматического соединения с поверхностью электрода. Таким образом, если при адсорбции алифатических соединений и анилина в вертикальном положении молекул адсорбционная активность граней возрастает в ряду $(III) < (2II) < (OI)$, то в случае сильного π -электронного взаимодействия (адсорбция нафталина в наклонном положении молекул в области $E_{q=0}$) проявляется повышенная адсорбционная активность грани $(2II)$.

2. Адсорбция из спиртовой среды

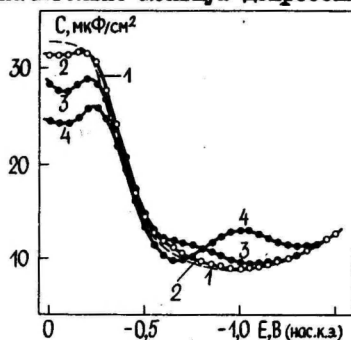
При замене водной среды спиртовой существенно изменяются соотношения между составляющими энергии адсорбции органического вещества на границе раздела. Главным образом это относится к структурному выжиманию молекул адсорбата из объема раствора и взаимодействию между молекулами растворителя и адсорбата в двойном слое. В связи с высокой растворимостью в спиртовой среде, например, низкомолекулярные алифатические соединения, подробно изученные на электродах из водных растворов, не проявляют заметную поверхностную активность на границах раздела воздуха и электрода со спиртовым раствором. Из-за значительной сольватации адсорбированных молекул адсорбционный слой на границе раздела электрода с неводным раствором в первом приближении может быть рассмотрен аналогом двумерного газа с низкой степенью сегрегации молекул адсорбата и растворителя. При адсорбции органических соединений из неводной среды часто приходится иметь дело с большими объемами концентрациями адсорбата, в связи с чем следует иметь в виду возможность распространения поверхностного избытка вне пределов двойного слоя.

В общем при низком эффекте выжимания молекулы адсорбата из неводной среды существенным в определении ее поверхностной активности является взаимодействие адсорбированной молекулы с поверхностью электрода. Таким образом, ароматические соединения, в том числе и бензол, смешивающийся со спиртами в любых соотношениях (эффект структурного выжимания из объема раствора является низким), проявляют значительную поверхностную активность на электродах /I7-2I/.

Непосредственно из С,Е-кривых висмута (рис.6) следует,

что как неполярные, так и полярные ароматические соединения имеют на границе раздела висмут/спирт две области адсорбции, отвечающие двум различным ориентациям молекул адсорбата. В дополнение обычной для органических соединений адсорбции в области $E_{q=0}$ (I область адсорбции) в случае ароматических соединений имеет место также значительный адсорбционный эффект при высоких положительных зарядах (II область адсорбции), связанный с π -электронным взаимодействием между адсорбатом и поверхностью электрода. Следует отметить, что при адсорбции бензола из метанольной среды эта область наблюдается лишь при $c = 4$ М. При больших концентрациях бензола C, E -кривые имеют, так как и при адсорбции бензола из воды, обычную для органических соединений форму с одной областью адсорбции [9]. Таким образом, способность вытеснять молекул бензола из двойного слоя при высоких q увеличивается в ряду вода < метанол < этанол < бутанол. Максимальная адсорбция ароматических соединений в плоской ориентации в случае адсорбции из спиртов наблюдается при $q \sim 13$ мкКл/см². При больших зарядах, в отличие от адсорбции нафталина и его производных из водных растворов, имеет место уже заметная десорбция. В числе различий характеристик C, E -кривых висмута при адсорбции ароматических соединений из водных и спиртовых растворов следует подчеркнуть значительно меньшую депрессию

Рис.6. C, E -кривые висмута в 0,1 М метанольных растворах NaClO_4 с различными добавками α -нафтола, М: 1 - 0; 2 - 0,002; 3 - 0,02; 4 - 0,3.



емкости во II области адсорбции и отсутствие дополнительной емкости между двумя областями адсорбции на кривых емкости в водной среде.

В случае адсорбции ароматических соединений из спиртовой среды I области адсорбции вблизи $E_{q=0}$ характерна монотонная зависимость емкости от концентрации адсорбата (нафталин, антрацен, α -нафтол). В зависимости от природы соединения и растворителя емкость при низких c возрастает с

концентрацией (рис.6, кривые 2 и 3), затем падает и становится ниже емкости фона (рис.6, кривая 4). Такой ход C, E -кривых говорит о явном изменении ориентации молекул адсорбата от плоского расположения при малых заполнениях к наклонной при больших заполнениях. По максимальным значениям депрессии емкости ΔC_M в I области адсорбции изученные углеводороды располагаются в следующем ряду: бензол > нафталин > антрацен (таблица 2). Этот ряд характеризует максимальное заполнение поверхности висмута при $E_q=0$ ароматическими углеводородами.

Таблица 2

Характеристики адсорбции ароматических углеводородов
вблизи $E_q=0$ ($q_M = -I - -2$ мкКл/см²)

Соединение	$\Delta C_M, 2$ мкФ/см ²		$\Gamma_M \cdot 10^{10}$ моль/см ²		$E_M, В$		$-\Delta G_{\Delta}^{0M},$ кДж/моль	
	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Бензол	9,8	7,5	-	-	-0,05	-0,08	-	-
Нафталин	4,3	2,5	2,4	1,8	-0,06	-0,085	95,6	92,2
Антрацен	1,0	0	1,0	0,8	-0,06	-0,095	100,7	99,8

Высокие по сравнению с другими углеводородами заполнения поверхности электрода бензолом при $E_q=0$ обусловлены в основном большой объемной концентрацией бензола в растворе. В концентрированных спиртовых растворах бензола наблюдается также значительная десольватация катионов фонового электролита, в результате чего C, E -кривые при высоких отрицательных зарядах не сливаются с кривой фона, а протекают параллельно с ней при несколько более высоких значениях емкости. Эффект частичной десольватации катионов в метанольных растворах бензола более значителен, чем в этанольных растворах, достигая 5,5 мкФ/см² при $c=6$ М. Таким образом, количественная обработка, прежде всего интегрирование C, E -кривых висмута в растворах бензола невозможна.

Адсорбционную активность ароматических углеводородов на разных границах раздела характеризуют в таблице 2 значения стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_{\Delta}^{0M}$ в рациональной шкале, в которой энергия адсорбции не зависит от формы использованной изотермы адсорбции и, в отличие от шкалы стандартной энергии адсорбции $-\Delta G_{\Delta}^0$ для изотермы Фрумкина,

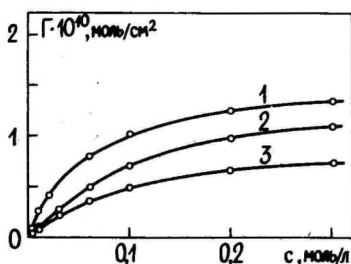
учитывает насыщение адсорбционного слоя молекулами адсорбата по уравнению

$$\Delta \bar{G}_A^{\text{сж}} = \Delta \bar{G}_A^{\text{о}} + RT \ln(\Gamma_M \cdot N_A)$$

где R — универсальная газовая постоянная и N_A — число Авогадро /35/. Стандартные условия по этой шкале совпадают со стандартными условиями вириальной изотермы ($c=1$ моль/л и $\Gamma=1$ молекула/см²), хотя шкала энергии вириальной изотермы отличается от рациональной шкалы, так как вириальная изотерма пренебрегает концентрацией растворителя как участвующего в адсорбционном процессе компонента.

Как следует из таблицы 2 и рис.7, адсорбционная активность ароматических соединений в I области адсорбции заметно зависит от растворителя, увеличиваясь в ряду н-бутанол < этанол < метанол. Такая последовательность растворителей объясняется как возрастанием эффекта выжимания молекул адсорбата из объема раствора, так и уменьшением работы удаления с незаряженной поверхности электрода молекул растворителя в приведенном ряду /36/.

Рис.7. Изотермы адсорбции α -нафтола на границах раздела висмута с метанолом (1), этанолом (2) и бутанолом (3) при $E \sim -0,2$ В (отн. $E_q=0$).



Адсорбции ароматических соединений в области $E_{q=0}$ характерно относительно сильное π -электронное взаимодействие его молекул с поверхностью электрода, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения E_M . Судя по этим значениям π -электронное взаимодействие ароматических соединений с висмутом, также как и в водной среде, заметно слабее, чем сортуго /37/. Однако это взаимодействие с электродом вблизи $E_{q=0}$, а, по-видимому, и при $q < 0$, играет в общей энергии адсорбции на границе раздела со спиртом большую роль, чем на границе с водой.

Значительные различия в адсорбционном поведении ароматических соединений в зависимости от природы растворителя обнаруживается при высоких q во II области адсорбции (таблицы

3 и 4). Как следует из таблицы 3, адсорбции ароматических углеводородов на границе раздела В1/метанол характерна заметно меньшая по сравнению с границей раздела В1/этанол предельная депрессия емкости при высоких q . В случае бензола это в основном связано с более низким значением Γ_M на границе с метанолом, однако в растворах нафталина и антрацена, а также α -нафтола (таблица 4) этот эффект явно указывает на различный вклад ароматического углеводорода в эффективные характеристики адсорбционного слоя на границах раздела висмута с различными растворителями.

Таблица 3

Адсорбционные параметры ароматических углеводородов на висмуте при $q_M=13$ мкг/см²

Соединение	ΔC_M , мкг/см ²		а		$-\Delta G_{\Delta}^{OH}$, кДж/моль		$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, моль/см ²		$\Gamma_M^{теор} \cdot 10^{10}$, моль/см ²
	метанол	этанол	метанол	этанол	метанол	этанол	метанол	этанол	
Бензол	1,0	6,0	-	0	-	88,8	0,4	1,6	4,9
Нафталин	7,1	9,8	-0,25	-0,15	98,6	96,7	2,0	1,8	3,4
Антрацен	10,7	14,0	-0,5	-0,5	108,5	107,3	1,8	1,9	2,6

Таблица 4

Адсорбционные параметры α -нафтола на висмуте при q_M 13-14 мкг/см²

Растворитель	ΔC_M , мкг/см ²	а	$-\Delta G_{\Delta}^{OH}$, кДж/моль	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, моль/см ²
Вода	3,2	-	-	-
Метанол	8,4	-0,4	99,7	2,0
Этанол	12,6	-1,2	99,6	2,0
n-Бутанол	15,5	-1,6	99,2	2,2

Изменение диэлектрических свойств ароматических углеводородов при их сильном π -электронном взаимодействии с электроном зависит от характера среды. Предельным в этом отношении случаем является водная среда, где это взаимодействие приводит к металлизации адсорбционного слоя, признаком которой является весьма незначительное значение ΔC_M , составляющее, на-

пример, у нафталина лишь $1,5 \text{ мкФ/см}^2$. По удельной депрессии емкости $\Delta C_M / \Gamma_M$ изученные растворители располагаются в ряду вода < метанол < этанол < бутанол. В случае адсорбции α -нафталя из спиртовой среды в данном ряду увеличивается также отталкивательное взаимодействие между молекулами адсорбата. Видимо, в определении отталкивательного взаимодействия между адсорбированными молекулами адсорбата существенное влияние оказывает расположение ионов в двойном электрическом слое. Аналогично специфически адсорбированным ионам /38/, происходит частичное экранирование этого взаимодействия ионами на внешней плоскости Гельмгольца. Причем, чем ближе расположены адсорбированные ароматические молекулы к внешней плоскости Гельмгольца, тем сильнее проявляется эффект экранирования и тем слабее оказывается отталкивание между адсорбированными молекулами. Очевидно, что экранирование отталкивания существенное в водных растворах, способствующее к металлизации адсорбционного слоя.

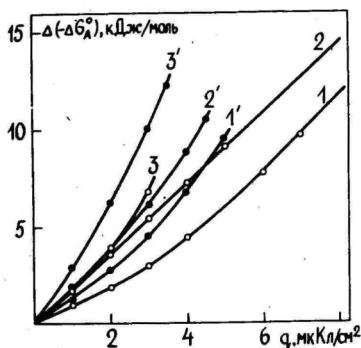
Приведенные в табл. 3 и 4 значения ΔC_M и Γ_M характеризуют также увеличение плотности упаковки плоско ориентированных молекул ароматических соединений в адсорбционном слое при увеличении числа бензольных колец в молекуле адсорбата. Это является результатом усиления π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода. Близость значений Γ_M ароматических углеводородов и α -нафталя на трех границах раздела (таблицы 3 и 4) свидетельствует о локализованной адсорбции на твердом висмутовом электроде с определенным числом адсорбционных мест. Значительно более низкое значение Γ_M бензола на границе раздела висмута с метанолом связано с пониженной способностью их молекул конкурировать с молекулами метанола. Следует отметить, что в водной среде на висмуте у бензола отсутствует II область адсорбции при $q \gg 0$.

Ориентация молекул ароматических углеводородов на границе раздела висмут/спирт во II области является плоской во всем интервале Θ . В случае α -нафталя при высоких Θ , по-видимому, нарушается строго плоская ориентация молекулы из-за взаимодействия полярной группы молекулы адсорбата с молекулами растворителя в приповерхностном слое. Таким образом, при переходе от нафталина к α -нафталу возрастает предельная депрессия дифференциальной емкости в силу увеличения расстояния между обкладками двойнослойного конденсатора.

По сравнению с нафталином энергия адсорбции α -нафталя

из спиртов несколько больше, что сопровождается значительным усилением отталкивательного взаимодействия между молекулами адсорбата в адсорбционном слое (таблицы 3 и 4). Это, по-видимому, указывает на значительное усиление взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью висмута при переходе от нафталина к α -нафтолу, в результате чего увеличивается преимущественная адсорбция соединения на положительно заряженной поверхности висмута (рис.8). На рис.8 представлена разница между энергией адсорбции $\Delta(-\Delta G_{\Delta}^{\circ})$ ароматического соединения на положительно и отрицательно заряженных поверхностях, соответственно. Это разница при $q = \text{const}$ в значительной степени зависит как от среды, так и соединения. Уменьшение $\Delta(-\Delta G_{\Delta}^{\circ})$ для нафталина и α -нафтола в ряду растворителей н-бутанол > этанол > метанол связано с увеличением разницы работы вытеснения с поверхности Bi молекул растворителя при положительных и отрицательных зарядах, соответственно.

Рис.8. Разница значений $-\Delta G_{\Delta}^{\circ}$ на положительно и отрицательно заряженных поверхностях висмута в зависимости от заряда. 1, 2, 3 - адсорбция нафталина; 1', 2', 3' - адсорбция α -нафтола из метанола (1, 1'), этанола (2, 2') и бутанола (3, 3').



В заключение приведенного анализа отметим, что адсорбция ароматических соединений на электродах является крайне сложным процессом, на примере исследования которых открываются интересные возможности выяснения влияния различных факторов на адсорбцию и строения двойного слоя при высоких положительных зарядах.

Л и т е р а т у р а

1. Герович М.А. Докл. АН СССР, 1954, т.96, с.543; 1955, т.105, с.1278.
2. Blomgren E., Bockris J.O'M., Jesh G. J.Phys.Chem., 1961, v. 65, p. 2000.
3. Bockris J.O'M., Green M., Swinkels D.A.J. J.Electrochem.

Сос., 1964, v. 111, p. 743.

4. Казаринов В.Е., Фрумкин А.Н., Пономаренко Е.А., Андреев В.Н. Электрохимия, 1975, т. II, с. 860.
5. Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1970, вып. 265, с. 41.
6. Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 41.
7. Сальве М., Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 54.
8. Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1971, вып. 289, с. 62.
9. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 471.
10. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 790.
11. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1852.
12. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 396.
13. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 263.
14. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1871.
15. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 475.
16. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1546.
17. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1369.
18. Алумаа А., Palm U.J. Electroanalyt. Chem., 1978, v. 90, p. 219.
19. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1413.
20. Алумаа А.Р., Юридо Э.К., Пальм У.В. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 126.
21. Салумаа Т.П., Юридо Э.К., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 1516.
22. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 728.
23. Фрумкин А.Н., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1130.
24. Сальве М., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1974, вып. 332, с. 71.
25. Луст Э.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 1256.
26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
27. Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 346.
28. Дамаскин Б.Б. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 2483.
29. Каганович Р.И., Герович В.М., Гусакова О.Ю. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 946.
30. Dojldo J., Vebr V. Russk. Chem., 1963, v. 37, p. 1043.

31. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Сальве М.А. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 232.
32. Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 1381.
33. Драбл Дж., Голдсמיד Г. Теплопроводность полупроводников, М.: ИЛ, 1963, с. 208.
34. Дамаскин Б.Б., Мещутушкина И.П., Герович В.М., Каганович Р.И. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 1797.
35. Palm U., Alumaa A., Anni K., Vährtö M., Lust E., Nekrasova N., Past U., Pääsimägi P. Extended Abstracts of 37th Meeting of ISE, 1986, v. 3, p. 309.
36. Пейн Р. Электрохимия металлов в неводных растворах, М.: Мир, 1974, с. 82.
37. Процкая Е.Н., Герович В.М., Дамаскин Б.Б., Росоловский В.Я., Лемешева Д.Г. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 526.
38. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 10, с. 1747.

Поступила 19/IX 1986 г.

ADSORPTION OF AROMATIC COMPOUNDS ON BISMUTH
FROM APROTIC SOLVENTS

A. Alumaa, U. Past, U. Palm

S u m m a r y

Adsorption of various aromatic compounds on the bismuth/water and bismuth/alcohol (methanol, ethanol and n-butanol) interfaces was studied. The main factors determining the π -orbital interaction of adsorbate molecules with the electrode surface were established. The dependence of this interaction on the existence, nature and number of functional groups in the adsorbate molecule as well as on the crystallographic structure of the electrode surface and solvent was quantitatively characterized. The adsorption parameters of aromatic hydrocarbons, pyridine and mono- and difunctional derivatives of benzene and naphthalene were given.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ СОПОСТАВЛЕНИИ
ТЕОРИЙ ИОННОЙ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР

Б.Дамаскин, У.Палым, К.Анни, М.Вярттуну, М.Салве
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Лаборатория электрических ТТУ

На основе компьютерного моделирования ионной адсорбции показано, что эффекты соадсорбции противоионов и ионов сравнения могут в значительной степени искажать результаты расчета специфической адсорбции в системах (I) ранее предложенным методом /14/, не требующим численного дифференцирования. Анализом нескольких модельных систем с известными истинными значениями специфической адсорбции выявлены различия между моделями Грама-Парсонса, Алексеева-Попова-Колотыркина и Воротишцева в условиях независимости от адсорбции емкости плотной части двойного электрического слоя.

К настоящему времени в электрохимической литературе накоплен обширный материал по обратимой специфической адсорбции различных неорганических ионов в системах



из различных растворителей на электродах из ряда s, p-металлов (см. обзоры /1-3/). В системах (I) K^{*} и A^{*} обозначают соответственно поверхностно-активные катионы и анионы, KA - поверхностно-неактивный электролит, c - общая концентрация раствора и x - доля поверхностно-активного электролита в нем.

В течение многих лет модельное описание этих данных базировалось на теории Грама-Парсонса /4, 5/. В последние годы, однако, появились новые модельные теории для описания обратимой специфической адсорбции ионов на электродах /6-13/. Таким образом, возникает проблема выбора модели, дающей адекватное описание адсорбционного слоя.

Для решения этой проблемы требуется выполнение следующих двух условий. 1. Необходимо иметь достаточно точные данные по величинам специфической адсорбции ионов. 2. Должны

быть найдены условия, при которых экспериментальные данные можно количественно описать одной какой-либо моделью, но их нельзя описать другими модельными теориями.

В работе /14/ был описан очень чувствительный метод определения зарядов специфической адсорбции σ_1 и адсорбционных параметров в рамках модели Грама-Парсонса (модель ГП), не требующий операции численного дифференцирования зависимости двумерного давления $\Delta \xi$ от $\ln x$. В этом методе, однако, предполагалось, что специфическая адсорбция ионов сравнения полностью исключена, а противоионы не втягиваются в плотную часть двойного слоя специфически адсорбированными ионами. В реальных системах оба этих допущения могут нарушаться /15-18/, а потому необходимо проанализировать возможности нового метода в условиях соадсорбции противоионов или ионов сравнения. Задачу эту проще всего решить с помощью компьютерного моделирования.

При модельном описании адсорбции на электродах используют различные независимые электрические переменные: потенциал электрода E в модели двух параллельных конденсаторов /19/ и в модели Воротынцева (модель В) /10-12/; заряд электрода q в модели ГП /4, 5/ и скачок потенциала в плотном слое ϕ_{M-2} в модели Алексева-Попова-Колотыркина (модель АПК), получившей дальнейшее развитие в работах /7-9/. Для каждой из этих переменных можно записать самосогласованную систему уравнений, связывающих изотерму адсорбции с величинами пограничного натяжения γ , заряда (или потенциала) и дифференциальной емкости C .

Будем предполагать, что специфическую адсорбцию катионов K^* или анионов A^* при заданной электрической переменной $y = \text{const}$ можно описать изотермой с двумя вириальными коэффициентами: $\ln \beta_y$ и V_y , из которых первый отражает энергию адсорбции, а второй — энергию отталкивания между специфически адсорбированными ионами. Как было показано в /20/, при $V_y > 0$ такая изотерма оказывается применимой вплоть до степеней заполнения $\Theta < 0,9$. Для упрощения записи уравнений введем следующие обозначения: $X = \sigma_1 / z_1$ — величина специфической адсорбции, выраженная в электрических единицах; $f = RT/F$; $\ln \beta_y' = -d \ln \beta_y / dy$; $\ln \beta_y'' = d^2 \ln \beta_y / dy^2$; $V_y' = dV_y / dy$; $V_y'' = d^2 V_y / dy^2$;

$$C_1 = z_1^2 X / f \cdot (1 + V_y X), \quad (1)$$

$$C_2 = (|z_1| / 2f) \cdot [4A^2 c + (6 + z_1 X)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\phi_2 = (2f/|z_1|) \operatorname{arcsinh} [(6 + z_1 X)/2A\sqrt{c}], \quad (3)$$

где C_2 и ϕ_2 - дифференциальная емкость и падение потенциала в диффузном слое согласно теории Гуи-Чапмена; z_1 - зарядовое число специфически адсорбирующегося иона с учетом знака. Все величины, относящиеся к поверхностно-неактивному электролиту КА ($x=0$) будем обозначать индексом "0".

Тогда при независимой переменной E :

$$\ln \beta_E + \ln(xc) = \ln X + 2B_E X, \quad (4)$$

$$\Delta \gamma = \gamma_0 - \gamma = f \cdot X(1 + X \cdot B_E), \quad (5)$$

$$6 = 6_0 + f \cdot X(\ln \beta'_E - X \cdot B'_E), \quad (6)$$

$$c = c_0 + f \cdot X(\ln \beta''_E - X \cdot B''_E) + C_1(f/z_1)^2(\ln \beta'_E - 2X \cdot B'_E)^2. \quad (7)$$

При независимой переменной ξ :

$$\ln \beta_\xi + \ln(xc) = \ln X + 2B_\xi X + z_1 \phi_2 / f, \quad (8)$$

$$\Delta \xi = \xi_0 - \xi = f \cdot X(1 + X \cdot B_\xi) - 6(\phi_2 - \phi_2^0) + 4(C_2 - C_2^0)f^2/z_1^2, \quad (9)$$

$$E = E_0 + (\phi_2 - \phi_2^0) - f \cdot X(\ln \beta'_\xi - X \cdot B'_\xi), \quad (10)$$

$$1/c = 1/c_{02}^0 + 1/c_2 - f \cdot X(\ln \beta''_\xi - X \cdot B''_\xi) - \frac{[\gamma C_2 - (f/z_1)(\ln \beta'_\xi - 2XB'_\xi)]^2}{\gamma C_2 + \gamma C_1}, \quad (11)$$

где $\xi = \gamma + 6E$ и C_{02}^0 - дифференциальная емкость плотного слоя C_{02} при $x=0$. Для расчета C_2^0 и ϕ_2^0 используют формулы (2) и (3) при $X=0$. Уравнения (9)-(11) были получены в /14/.

Наконец, при независимой переменной ϕ_{M-2} :

$$\ln \beta_\phi + \ln(xc) = \ln X + 2B_\phi X + z_1 \phi_2 / f, \quad (12)$$

$$\Delta \gamma = \gamma_0 - \gamma = f \cdot X(1 + X \cdot B_\phi) + 4(C_2 - C_2^0)f^2/z_1^2, \quad (13)$$

$$6 = 6_0 + f \cdot X(\ln \beta'_\phi - X \cdot B'_\phi), \quad (14)$$

$$E = \phi_{M-2} + \phi_2 \quad (15)$$

$$c = \frac{C_2 C_{02} + C_1 C_{02} + p^2 C_1 C_2}{C_{02} + C_2 + (1-p)^2 C_1}, \quad (16)$$

$$\text{где } p = -(\partial \sigma / \partial \epsilon_1)_{\phi} = -(\ln \beta'_{\phi} - 2\chi V'_{\phi}) \cdot f / z_1, \quad (17)$$

$$c_{O_2} = c_{O_2}^0 + f \cdot X (\ln \beta''_{\phi} - X \cdot V''_{\phi}), \quad (18)$$

а потенциал E в уравнении (15) отсчитан от потенциала нулевого заряда в растворе фона КА. Формулы (13)–(18) получаются обобщением результатов, полученных в /8,9/, на случай произвольной зависимости V_{ϕ} от Φ $m=2$.

Описанные в литературе модельные теории ионной адсорбции характеризуются выбором независимой электрической переменной и конкретным видом зависимости $\ln \beta_{\gamma}$ и V_{γ} от γ . Поэтому в плане выбора адекватной модельной теории двойного электрического слоя представляет интерес решение следующего вопроса: можно ли систему (I), строго отвечающую, например, модели АПК или модели В, описать также совокупностью уравнений (8)–(II) при соответствующем подборе зависимостей $\ln \beta_{\sigma}$ и V_{σ} от σ . Мы рассмотрим решение этого вопроса методом компьютерного эксперимента.

В работе /17/ нами был разработан метод расчета специфической адсорбции ионов, которая осложнена соадсорбцией противоионов. Этот метод базировался на следующих допущениях.

1. Зависимость функции $F_{\gamma} = \ln(X/x_{\sigma})$ от X в согласии с опытными данными является линейной:

$$F_{\gamma} = \ln \beta_{\gamma} - 2V_{\gamma} X. \quad (19)$$

2. Вытекающая из изотермы (8) функция $F_{\sigma} = \ln(X/x_{\sigma}) + z_1 \Phi_2 / f$ при подстановке истинных значений Φ_2 (с учетом втягивания противоионов) также линейно падает с ростом X :

$$F_{\sigma} = \ln(X/x_{\sigma}) + z_1 \Phi_2 / f = \ln \beta_{\sigma} - 2V_{\sigma} X. \quad (20)$$

3. Параметры $\ln \beta_{\sigma}$ и V_{σ} могут быть выражены через $\ln \beta_{\gamma}$ и V_{γ} при помощи полученных в /21/ формул:

$$\ln \beta_{\sigma} = \ln \beta_{\gamma} + z_1 \Phi_2^0 / f, \quad (21)$$

$$V_{\sigma} = V_{\gamma} - z_1^2 / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2} \quad (22)$$

Эти допущения в сочетании с результатами численного дифференцирования изотерм двумерного давления позволяли рассчитывать специфическую адсорбцию исследуемых ионов и их противоионов /17,18/. В настоящей работе предлагается метод расчета X , также основанный на допущениях (19)–(22), но не требующий

операции численного дифференцирования.

Как следует из уравнений (19) и (20)

$$F_6 - F_v = z_1 \Phi_2 / f = \ln \beta_6 - \ln \beta_v + 2X(B_v - B_6). \quad (23)$$

Учитывая формулы (21) и (22), из соотношения (23) нетрудно получить

$$\Phi_2 = \Phi_2^0 + 2f \cdot z_1 X / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}. \quad (24)$$

Если выразить Φ_2^0 из уравнения (3) (при $X=0$), то уравнение (24) принимает вид

$$\Phi_2 = 2f [\operatorname{arcsinh}(\sigma/2A\sqrt{c}) + z_1 X / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}]. \quad (25)$$

Подставляя Φ_2 из уравнения (25) в изотерму (8), находим

$$\ln \beta_6 + \ln(xc) = \ln X + 2B_6 X + 2z_1 \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma}{2A\sqrt{c}} \right) + \frac{2z_1^2 X}{(4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}}. \quad (26)$$

Из уравнения (26) при $\sigma = \text{const}$ следует

$$d \ln x = [X + 2B_6 + 2z_1^2 / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}] dX. \quad (27)$$

Поскольку в случае адсорбции ионов из растворов с постоянной ионной силой в системах (I)

$$d\xi = E \cdot d\sigma - f \cdot X \cdot d \ln x, \quad (28)$$

то при $\sigma = \text{const}$ с учетом (27)

$$d\xi = -f \cdot X \cdot d \ln x = -f [1 + 2B_6 X + 2z_1^2 X / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}] dX. \quad (29)$$

Интегрирование уравнения (29) дает

$$\xi = \text{const}(\sigma) - f [X + B_6 X^2 + z_1^2 X^2 / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}]. \quad (30)$$

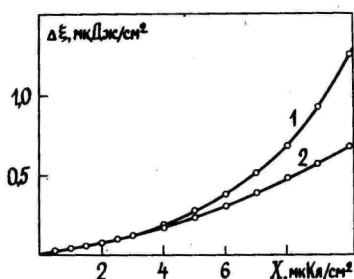
При $x=0$, когда $X=0$, $\xi = \xi_0 = \text{const}(\sigma)$, а потому двумерное давление $\Delta \xi = \xi_0 - \xi$ в условиях втягивания противоионов и при выполнении условий (19)–(22) выражается формулой

$$\Delta \xi = f [X + B_6 X^2 + z_1^2 X^2 / (4A^2 c + \sigma^2)^{1/2}]. \quad (31)$$

Зависимости $\Delta \xi$ от X , рассчитанные по уравнениям (9) и

(31) при $\sigma = -10 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$; $z_1 = 1$ и $V_\sigma = 1 \text{ нм}\cdot\text{ион}^{-1}$ (условия соответствуют адсорбции катионов K^+ на границе $\text{В1}/\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}/22/$), сопоставлены на рис.1. Как видно из рисунка, при $X \rightarrow 0$ обе кривые совпадают, что отражает практическое отсутствие соадсорбции противоположных ионов в указанных условиях. По мере приближения X к значению $|\sigma|$ различия в значениях $\Delta\xi$ становятся существенными

Рис.1. Зависимость двумерного давления от специфической адсорбции катионов при $\sigma = -10 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ и $V_\sigma = 1 \text{ нм}^2\cdot\text{ион}^{-1}$: 1 - расчет по уравнению (9); 2 - расчет по уравнению (31).



С помощью формулы (31) и опытных величин $\Delta\xi$ при адсорбции катионов K^+ на В1 -электроде из различных спиртов /22-25/ были получены новые значения X . Как и в работе /14/, критерием выбора V_σ в уравнении (31) служила независимость параметра $\ln \beta_\sigma$ в изотерме (8) от x при данном $\sigma = \text{const}$. Найденные этим способом величины V_σ и V'_σ были затем уточнены так, чтобы достичь наилучшего согласия между экспериментальными и рассчитанными значениями дифференциальной емкости. В случае границы $\text{В1}/\text{СН}_3\text{ОН}$ значения X рассчитывались также из опытных величин $\Delta\xi$ /23/ по методике /14/ с использованием уравнения (9). Поскольку при адсорбции K^+ на этой границе выполняется условие $X \ll |\sigma|$, то втягиванием анионов в плотный слой можно пренебречь, и уравнения (9) и (31) должны привести к одинаковым результатам. И действительно, значения X , рассчитанные по уравнениям (9) и (31), отличались не более 1-2 %.

На рис.2 представлены изотермы адсорбции катионов K^+ из различных спиртов на В1 -электроде при $\sigma = -10 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$. различия в значениях $\ln \beta_\sigma = 0$ можно объяснить тем, что этот параметр находится экстраполяцией к $\sigma = 0$ из области больших отрицательных зарядов, а потому является весьма чувствительным к малым погрешностям определения $\ln \beta_\sigma$. Следует отметить, что новый метод указывает на зависимость параметра V_σ от σ ,

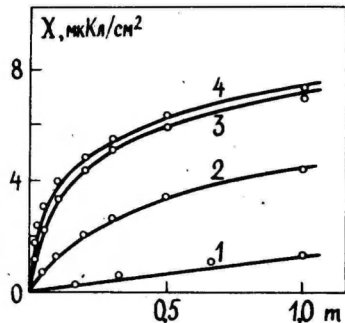
Таблица I

Параметры адсорбции катионов K^+ на V_1 -электроде
из спиртовых растворов

Растворитель	Новый метод			Старый метод		
	$\ln \beta_{\sigma=0}$	$\ln \beta_{\sigma'}$ $см^2 \cdot мкКл^{-1}$	$V_{\sigma'}$ $см^2 \cdot мкКл^{-1}$	$\ln \beta_{\sigma=0}$	$\ln \beta_{\sigma'}$ $см^2 \cdot мкКл^{-1}$	$V_{\sigma'}$
CH_3OH	-7,5	-0,61	-0,010	-5,8	-0,48	0
C_2H_5OH	-6,0	-0,65	-0,008	-5,6	-0,65	0
$n-C_3H_7OH$	-4,5	-0,65	-0,009	-5,0	-0,65	0
$n-C_4H_9OH$	-3,7	-0,65	-0,008	-4,2	-0,70	0

в то время как в старом в первом приближении $V_{\sigma'} = 0$.

Рис.2. Изотермы адсорбции катионов K^+ на V_1 -электроде при $\sigma = -10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ из метилового (1), этилового (2), n -пропилового (3) и n -бутилового (4) спиртов. Сплошные линии - новый метод расчета \bar{X} ; точки - данные /22-25/, полученные по формуле (32).



Более высокая точность нового метода по сравнению со старым следует из сопоставления опытных величин дифференциальной емкости с рассчитанными на основе уравнений (8) и (II). В самом деле, среднеквадратичные расхождения величин $\Delta(I/C)$ с применением параметров, полученных новым методом, находятся в пределах от $0,92 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{мкФ}^{-1}$ (n -пропанол) до $1,54 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{мкФ}^{-1}$ (метанол). В то же время с применением параметров из работ /22-25/ эта величина доходит до $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{мкФ}^{-1}$.

Таким образом, предложенный метод расчета \bar{X} и адсорбционных параметров в системах (I) при выполнении модели III позволяет существенно повысить точность определения величин в условиях соадсорбции противоионов, но требует независимой проверки наличия этого явления путем расчета \bar{X} по формуле

$$\bar{X} = (1/f) \cdot (3\Delta\xi / \partial \ln \chi)_{\sigma} \quad (32)$$

вытекающей из уравнения (28).

Методы расчета специфической адсорбции ионов в системах (I), описанные в работе /14/ и в предыдущем разделе настоящей работы (при выполнении модели III соответственно без учета и с учетом соадсорбции противоионов), исключают относительно неточную операцию численного дифференцирования и за счет этого позволяют повысить точность определяемых величин X и адсорбционных параметров. Однако попытки использовать новую методику для расчета адсорбции анионов A^{\ominus} на Vi -электроде из спиртовых растворов $xс LiA^{\ominus} + (1-x)с LiClO_4$ привели к физически бессмысленным результатам. Так, например, были получены значения $V_0 < 0$, указывающие на притягательное взаимодействие специфически адсорбированных анионов. Как будет показано ниже, наиболее вероятной причиной такого результата является слабая специфическая адсорбция ионов ClO_4^- в изученных системах.

Покажем, что новый метод расчета X гораздо чувствительнее к поверхностной активности иона сравнения, чем общепринятый, использующий формулу (32). В самом деле, наклон зависимости $\Delta\xi$ от $\ln x$ мало чувствителен к адсорбции иона сравнения, если она выражена слабо /15,16/. С другой стороны, в новом методе рассчитанные значения X зависят от абсолютных величин $\Delta\xi$, на которые даже слабая адсорбция иона сравнения оказывает заметное влияние. Так, истинное значение $\Delta\xi$ определяется соотношением

$$\Delta\xi_{\text{ист}} = \iint (1/c_0^{\text{ист}} - 1/c) d\sigma^2, \quad (33)$$

где $c_0^{\text{ист}}$ — дифференциальная емкость в растворе истинно неактивного фонового электролита. Если же ион сравнения проявляет некоторую поверхностную активность, то экспериментально измеряемая емкость $c_0 > c_0^{\text{ист}}$. Таким образом, определяемые из эксперимента значения

$$\Delta\xi_{\text{эксп}} = \iint (1/c_0 - 1/c) d\sigma^2 \quad (33a)$$

отличается от $\Delta\xi_{\text{ист}}$.

Предположим, что адсорбция иона сравнения изменяет емкость только в растворе фона и не влияет на емкость в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Тогда

$$\Delta\xi_{\text{фон}} = \Delta\xi_{\text{ист}} - \Delta\xi_{\text{эксп}} = (1/c_0^{\text{ист}} - 1/c_0) d\sigma^2. \quad (34)$$

Допущение, лежащее в основе уравнения (34), выполняется тем

лучше, чем сильнее адсорбируются анионы A^* , вытесняющие с поверхности анионы сравнения A .

Согласно уравнению (34) величина $\Delta \xi_{\text{фон}}$ зависит только от b , но не зависит от x , а потому дифференцируя (34) по $\ln x$ при $b = \text{const}$, получаем

$$\left[\partial(\Delta \xi_{\text{эксп}}) / \partial \ln x \right]_b = \left[\partial(\Delta \xi_{\text{ист}}) / \partial \ln x \right]_b. \quad (35)$$

Из уравнений (32) и (35) следует, что при выполнении отмеченного выше допущения общепринятый метод расчета X не "чувствует" слабую адсорбцию ионов сравнения.

С другой стороны, расчет X по новой методике требует учета величины $\Delta \xi_{\text{фон}}$. Из опыта определить эту величину весьма сложно, так как это требует расчета специфической адсорбции анионов A из бинарных растворов KA . Но как известно [26], в условиях слабой специфической адсорбции определяемый из опыта поверхностный избыток ионов практически нечувствителен к их распределению между плотной и диффузной частями двойного слоя. Поэтому с помощью ЭВМ мы при заданных адсорбционных параметрах имитировали экспериментальные $\Delta \xi$, $\ln x$ -кривые, которые затем обрабатывали по новой методике при $\Delta \xi_{\text{фон}} = 0$ и при $\Delta \xi_{\text{фон}} = 0,3 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$.

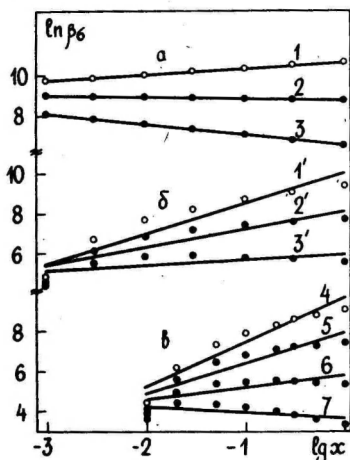
Как следует из теории [14], при выборе правильного значения B_6 из уравнений (8) и (9) должна вытекать в согласии с физическим смыслом независимость $\ln \beta_6$ от x , т.е. график $\ln \beta_6$ от $\lg x$ должен иметь вид горизонтальной прямой линии. Как и следовало ожидать, такой результат получается в случае $\Delta \xi_{\text{фон}} = 0$ при использовании исходного (истинного) значения $B_6 = 0,3 \text{ см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$. При $\Delta \xi_{\text{фон}} = 0$ и больших значениях B_6 наблюдается линейный рост $\ln \beta_6$ с увеличением $\lg x$, а если выбранное значение B_6 меньше истинного, то $\ln \beta_6$ линейно уменьшается с $\lg x$ (рис.3а). Как видно из рис.3б, в условиях $\Delta \xi_{\text{фон}} = 0,3 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$ зависимости $\ln \beta_6$ от $\lg x$ оказываются, во-первых, нелинейными, а, во-вторых, для выполнения приблизительной независимости $\ln \beta_6$ от x нужно задать явно заниженное значение B_6 . На рис.3в представлены аналогичные зависимости для реальной системы $0,01x \text{ LiCl} + 0,01(1-x) \text{ LiClO}_4$ на границе монокристалл $\text{Vi}(111)/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Близость формы семейств зависимостей $\ln \beta_6$ от $\lg x$ на рис.3б и 3в можно считать убедительным доказательством того, что опытные значения $\Delta \xi$ явно занижены из-за небольшой адсорбции иона сравнения.

Как показывает математический анализ, выполненный с помощью ЭВМ, истинные значения адсорбционных параметров в ус-

ловиях слабой специфической адсорбции иона сравнения новым методом можно получить, добиваясь минимального отклонения $\ln \beta_\sigma$, $\lg x$ -зависимости от линейной. Однако, для реализации этого метода необходима очень высокая и часто недостижимая точность экспериментальных данных.

Таким образом, то существенное повышение точности расчетов X в системах (I), которое дает новый метод, не требующий численного дифференцирования $/I4/$, может быть сведено на нет наличием слабой специфической адсорбции ионов сравнения. Это обстоятельство сильно осложняет проблему выбора адекватной модели двойного слоя при изучении ионной адсорбции. Во

Рис.3. Зависимости $\ln \beta_\sigma$ от $\lg x$: "а" и "б" - теоретическая с исходными параметрами $\ln \beta_\sigma^* = 9$ и $V_\sigma = 0,3 \text{ см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$ при $\sigma = 5 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ для $\Delta \epsilon_{\text{фон}} = 0$ ("а") и $\Delta \epsilon_{\text{фон}} = 0,3 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$ ("б"); "в" - система $0,01x \text{ LiCl} + 0,01(1-x) \text{ LiClO}_4$ на границе $\text{Ni}(111)/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При расчете были использованы следующие значения параметра V_σ ($\text{см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$): 1 и 1' - 0,5; 2 и 2' - 0,3; 3 и 3' - 0,1; 4 - 0,7; 5 - 0,4; 6 - 0,1 и 7 - -0,1.



всяком случае анализу экспериментальных данных должен предшествовать компьютерный эксперимент, позволяющий с любой необходимой точностью сопоставить выводы, вытекающие из различных модельных теорий.

В рамках модели АПК /6-9/ в изотерме (I2) параметр V_σ не зависит от Φ_{M-2} , а, следовательно, $V_\sigma' = V_\sigma'' = 0$. При этом условии, как следует из уравнения (I8), функциональная зависимость $\ln \beta_\sigma$ от Φ_{M-2} определяется тем, как влияет специфическая адсорбция X на емкость плотного слоя C_{O_2} . Так, если C_{O_2} от X не зависит ($C_{O_2} = C_{O_2}^0$), то $\ln \beta_\sigma'' = 0$ и, следовательно, $\ln \beta_\sigma' = \text{const}$, т.е. зависимость $\ln \beta_\sigma$ от Φ_{M-2} является линейной. Если же при $\Phi_{M-2} = \text{const}$ емкость C_{O_2} линейно уменьшается с ростом X , то $\ln \beta_\sigma'' = \text{const} < 0$, а потому зависимость $\ln \beta_\sigma$ от Φ_{M-2} представляет собой параболическую кривую с

максимумом, соответствующим потенциалу (заряду) максимальной адсорбции.

Как было показано в работах /7,27-29/, в этом последнем случае модель АПК позволяет объяснить такие особенности специфической адсорбции органических ионов, а также анионов NO_3^- и ClO_4^- , которые не укладываются в рамки модели ГП /30-33/. В то же время при условии $C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0$, которое приблизительно выполняется в случае специфической адсорбции многих неорганических ионов на различных границах раздела, вопрос о совместимости моделей ГП и АПК остается открытым. Поэтому именно этот случай будет проанализирован нами ниже с помощью компьютерного эксперимента.

Как следует из уравнений (17) и (18), при $V_\phi = 0$ и $C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0$ параметр $p = -\ln \beta_\phi \cdot r / z_1 = \text{const}$, а потому

$$\ln \beta_\phi = \ln \beta_{\phi=0} - (z_1 p / r) \phi_{M-2}, \quad (36)$$

где $\ln \beta_{\phi=0}$ — значение $\ln \beta_\phi$ при $\phi_{M-2} = 0$. Таким образом, для расчета специфической адсорбции ионов X, а также γ , E , β , E и C , E -кривых по модели АПК при $C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0$ необходимо задать три адсорбционных параметра: $\ln \beta_{\phi=0}$, p и V_ϕ , и зависимость $C_{\text{O}_2}^0$ от ϕ_{M-2} для раствора фона. Использованная нами $C_{\text{O}_2}^0$, ϕ_{M-2} -кривая приблизительно соответствовала опытным данным для NaF на границе Hg/H₂O. Заряд электрода в растворе фона при данном ϕ_{M-2} определялся по формуле

$$\beta_0 = \int_0^{\phi_{M-2}} C_{\text{O}_2}^0 d\phi_{M-2} \quad (37)$$

с использованием численного интегрирования по методу Симпсона. Потенциал E отсчитывался от потенциала нулевого заряда в растворе фона. Во всех расчетах принималось, что $r = 0,0257$ В и $A = 5,87$ мкКл·см⁻²·моль^{-1/2}, что соответствовало водным растворам при 25°C.

Были заданы две серии исходных параметров для систем N1 и N2, имитирующих соответственно слабую специфическую адсорбцию катионов и сильную специфическую адсорбцию анионов. Их значения приведены в таблице 2.

Для каждой системы по уравнениям (12)-(16) и (36) были проведены расчеты величин X, γ , β , E и C в зависимости от ϕ_{M-2} (от 0 до -1,3 В в системе N1 и от -1 до +0,55 В в системе N2) для трех общих концентраций с (1; 0,1 и 0,01 М) при следующих значениях x: 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и

Таблица 2

Исходные значения адсорбционных параметров
в модели АПК - для систем N1 и N2

Система	z_i	$\ln \beta_{\phi=0}$	p	$V_{\phi}, \text{см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$
N1	I	-2	0,12	0,06
N2	-I	I2	0,15	0,06

I. Интерполяцией полученных зависимостей методом перемещающегося кубического сплайна были рассчитаны табулированные величины X , C , E , γ и $\Delta \xi = \gamma_0 - \gamma + \delta(E_0 - E)$ при различных $\delta = \text{const}$ для тех же самых наборов s и x . Все расчеты проводились с помощью ЭВМ по специально составленным программам.

Можно показать, что рассчитанные таким образом величины X строго соответствуют данным, получаемым по формуле (32). Одновременно "опытные" изотермы двумерного давления $\Delta \xi - \ln x$, а также $\Delta E, \ln x$ - и $\Delta(1/C), \ln x$ -кривые при различных $\delta = \text{const}$ анализировались с помощью уравнений (8)-(II) новым методом /I4/ с целью подбора оптимальных параметров $\ln \beta_{\phi}$ и V_{ϕ} при каждом заданном заряде электрода. Для системы N1 такой анализ проводится в интервале δ от -12 до -23 мкКл.см⁻², а для системы N2 - в интервале δ от -4 до +16 мкКл.см⁻².

Как показали расчеты, в обеих системах величины $\ln \beta_{\phi}$ и V_{ϕ} практически одинаковы для всех трех значений s , а величина V_{ϕ} кроме того не зависит и от δ . Найденные для обеих систем зависимости $\ln \beta_{\phi}$ от δ с весьма хорошим приближением (коэффициент корреляции не хуже, чем 0,9995) могут быть аппроксимированы прямыми линиями*. Коэффициенты этих линейных зависимостей приведены в таблице 3.

Таблица 3

Адсорбционные параметры, полученные для систем
N1 и N2 в рамках модели III

Система	$\ln \beta_{\phi=0}$	$\ln \beta'_{\phi}, \text{см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$	$V_{\phi}, \text{см}^2 \cdot \text{мкКл}^{-1}$
N1	-2,53	-0,254 (-0,252)	0,075 (0,0751)
N2	I2,0	0,190 (0,188)	0,074 (0,0741)

* В системе N1 зависимость $\ln \beta_{\phi}$ от δ несколько лучше описывается параболическим уравнением: $\ln \beta_{\phi} = -3,28 - 0,3446\delta - 0,0266\delta^2$.

Здесь же в скобках представлены значения параметров $\ln \beta'_6$ и V_6 рассчитанные по формулам

$$\ln \beta'_6 = -z_1 p / \bar{C}_{O_2}^0 \cdot f, \quad (38)$$

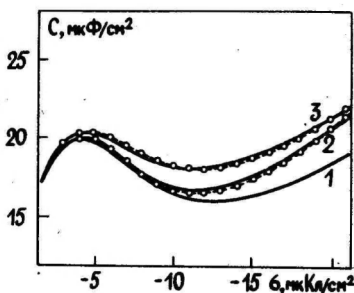
$$V_6 = V_\phi + z_1^2 p^2 / 2f \cdot \bar{C}_{O_2}^0, \quad (39)$$

которые, как показано в /34/, вытекают из анализа изотерм (8) и (12) в сочетании с основным уравнением электрокапиллярности. В формулах (38) и (39) $\bar{C}_{O_2}^0$ — среднее значение емкости $C_{O_2}^0$ в исследуемом интервале зарядов; для системы N1 $\bar{C}_{O_2}^0 = 18,5 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, а для системы N2 $\bar{C}_{O_2}^0 = 31 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$.

Хорошее согласие "опытных" и рассчитанных параметров $\ln \beta'_6$ и V_6 (табл.3) давало основание сделать вывод, что в обеих системах данные одновременно описываются как модель АПК (исходные условия), так и модель ГП. Этот вывод, однако, требовал проверки путем обратного расчета величин X и C по уравнениям (8) и (11) при найденных параметрах $\ln \beta'_6 = 0$ и V_6 и сопоставления рассчитанных таким образом величин X и C с исходными, строго отвечающими модели АПК.

В случае системы N1 рассчитанные величины X практически сливаются, а расхождение между значениями емкости также весьма незначительно, как это следует из рис.4 и табл.4. Что же касается системы N2, то здесь, несмотря на относительно малые расхождения величин X, отвечающих моделям АПК и ГП (табл.4), соответствующие расхождения емкости становятся весьма существенными (рис.5) и увеличиваются с ростом с (табл.4).

Рис.4. Кривые дифференциальной емкости, рассчитанные для системы N1 при $c=0,01 \text{ М}$ по модели АПК (сплошные линии) и по модели ГП (точки и пунктир): 1 — $x=0$; 2 — $x=0,1$; 3 — $x=1$.



Поскольку расхождения в величинах емкости, рассчитанных по моделям АПК и ГП в системе N2, заметно превышают возможные ошибки при измерениях в реальных системах, то вывод об адекватности обеих моделей по отношению к системе N2, сде-

данный только на основании сопоставления адсорбционных параметров, оказывается верным лишь в первом довольно грубом приближении. Таким образом, даже при независимости емкости

Рис.5. Кривые дифференциальной емкости, рассчитанные для системы N2 при $c=0,01$ M по модели АПК (сплошные линии) и по модели ГП (точки и пунктир): 1 - $x=0$; 2 - $x=0,1$; 3 - $x=1$.

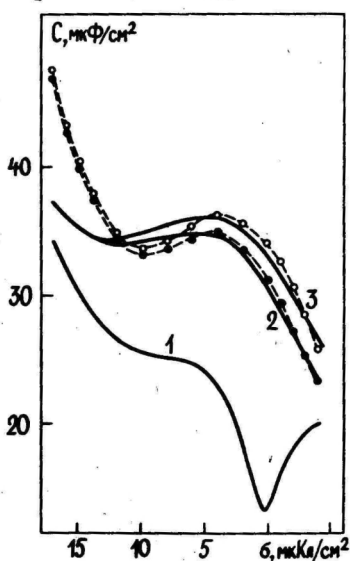


Таблица 4

Среднеквадратичные и максимальные расхождения величин X ($\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$), $\Delta\xi$ ($\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$) и C ($\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$), рассчитанных при $x=0,1$ и $x=1$ по моделям АПК и ГП в условиях $C_{O_2}=C_{O_2}^0$

Система	c, M	$\overline{\Delta X}$	$\Delta X_{\text{МАКС}}$	$\overline{\Delta(\Delta\xi)}$	$\Delta(\Delta\xi)_{\text{МАКС}}$	$\overline{\Delta C}$	$\Delta C_{\text{МАКС}}$
N1	0,01	0,04	0,09	0,02	0,05	0,08	0,18
	0,1	0,04	0,10	0,02	0,04	0,09	0,26
	1	0,09	0,19	0,05	0,15	0,11	0,26
N2	0,01	0,02	0,05	0,04	0,09	3,01	10,38
	0,1	0,08	0,31	0,08	0,18	3,86	12,61
	1	0,32	0,85	0,28	0,83	5,85	16,23

плотного слоя от специфической адсорбции ($C_{O_2}=C_{O_2}^0$) модели АПК и ГП строго говоря не являются эквивалентными, хотя их различие экспериментально может быть выявлено лишь в условиях достаточно высоких X и то по наиболее чувствительному критерию, каким является дифференциальная емкость двойного слоя.

Сопоставление этих двух моделей проводилось нами ранее /35/ на примере экспериментальных данных по адсорбции катионов Cs^+ на границе Bi/H_2O . Было установлено, что в первом приближении обе модели можно согласовать с опытными данными в указанной системе, хотя среднеквадратичные отклонения между расчетом и опытом несколько больше в случае модели В. Следует, однако, отметить, что расчеты по модели В в /35/ проводились путем аппроксимации теоретических зависимостей $\ln p_E$ от E и V_E от E параболическими уравнениями, когда $\ln p_E^* = const$ и $V_E^* = const$. Как будет показано ниже, такое допущение в рамках модели В является весьма грубым. С другой стороны, при обработке опытных данных в смесях $Cs+LiCl$ по методике /14/ не учитывались эффекты втягивания в плотный слой анионов Cl^- и возможной поверхностной активности катионов Li^+ при больших отрицательных σ . Как было показано выше, эти эффекты могли внести заметные ошибки в расчет величин X , причем не одинаковые в условиях $E = const$ (модель В) и $\sigma = const$ (модель III). Таким образом, представляло интерес сопоставить модели В и III на основе компьютерного эксперимента в условиях различной энергии специфической адсорбции.

Эта задача решалась нами следующим образом. Вначале при заданной $C_{O_2}^0$, σ -кривой и при заданных адсорбционных параметрах G_A^{00}/RT и Δ^* по уравнениям модели В рассчитывались зависимости $\ln p_E$ и V_E от E в растворах с тремя значениями общей концентрации c : 0,01; 0,1 и 1 М. Соответствующие уравнения приведены в /35/, а $C_{O_2}^0$, σ -кривая отвечала опытными данным для NaF на границе Hg/H_2O . Далее, численным дифференцированием по методу перемещающейся параболы, проходящей через три ближайшие точки, определялись зависимости от E производных $\ln p_E'$ и V_E' . Затем этим же методом находились зависимости от потенциала вторых производных $\ln p_E''$ и V_E'' . Поскольку ЭВМ может обеспечить очень высокую точность аналитически рассчитанных $\ln p_E$ и V_E при различных заданных E , то описанная методика численного дифференцирования приводит к результатам, которые практически не отличаются от результатов аналитического дифференцирования. Такое сравнение можно провести в случае величины V_E'' , для которой в рамках модели В при $C_{O_2}^0 = const$ можно получить аналитическое выражение.

* ΔG_A^{00} — химическая свободная энергия адсорбции при $E=0$ и $c \rightarrow 0$; $\Delta = z_{эф} C_{O_2}^0 / z_1 C_{O_1}$; по физическому смыслу $0 \leq \Delta \leq 1$.

После нахождения функций $\ln \beta_E$ и V_E , а также их первых и вторых производных по уравнениям (4)-(7) были выполнены расчеты величин X , γ , δ и C при различных фиксированных E . Расчеты проводились для трех систем, имитирующих соответственно умеренную и сильную специфическую адсорбцию анионов, а также слабую специфическую адсорбцию катионов. Соответствующие адсорбционные параметры для этих систем приведены в таблице 5.

Таблица 5

Исходные значения адсорбционных параметров
в модели В для систем NN3-5

Система	z_i	$-\Delta G_A^{00}/RT$	Δ	$r, \text{В}$	$A, \text{мкДж} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$
N3	-I	2,2	0,8	0,0257	5,87
N4	-I	8,0	0,8		
N5	I	-2,5	I		

В каждой системе расчеты были выполнены для трех общих концентраций c (0,01; 0,1 и 1 М) при следующих значениях x : 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1. На рис. 6 приведены некоторые из рассчитанных C, E -кривых для системы N3 при $c = 0,01$ М, а на рис. II - C, E -кривые для системы N5 также при $c = 0,01$ М. Качественно эти зависимости передают форму опытных C, E -кривых. Следует, однако, отметить, что в реальных системах при слабой и умеренной адсорбции неорганических ионов на границе Hg/H_2O рост емкости по мере удаления от потенциала нулевого заряда происходит менее резко, чем это следует из модели В при использовании $C_{O_2}^0, 6$ -кривой для той же самой границы.

Интерполяцией полученных данных для систем NN3-5 были рассчитаны величины X , C , γ и $\Delta \xi = \gamma_0 - \gamma + \delta(E_0 - E)$ при различных $\delta = \text{const}$ для всех наборов c и x . Было установлено, что интерполированные значения X строго отвечают уравнению (32), но лишь в отдельных случаях согласуются с расчетом по методике /14/. Кроме того, ни в одной из систем NN3-5 не удалось добиться такого согласия величин C , рассчитанных по моделям В и III, при которых их среднеквадратичное расхождение $\overline{\Delta C}$ было бы меньше экспериментальных ошибок при измерениях дифференциальной емкости. Поэтому в дальнейшем составление моделей В и III для систем NN3-5 проводилось нами на основе графиков $E_0 - X$ построенных в согласии с уравнениями (20) и (3) по интерполированным значениям X при различных δ .

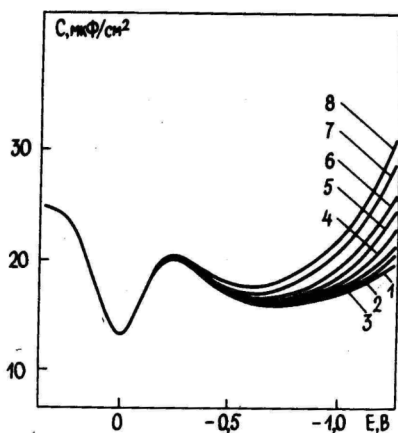
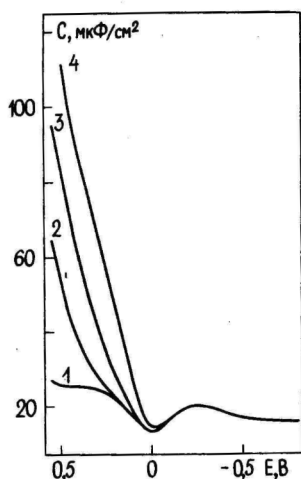


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости, рассчитанные по модели В для системы N3 при $c = 0,01$ М и следующих значениях x : 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 1.

Рис. 7. Кривые дифференциальной емкости, рассчитанные по модели В для системы N5 при $c = 0,01$ М и следующих значениях x : 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,02; 4 - 0,05; 5 - 0,1; 6 - 0,2; 7 - 0,5; 8 - 1.

Как следует из второго равенства в уравнении (20), в рамках модели ПП зависимости F_6 от X при $b = \text{const}$ должны быть прямолинейными и совпадать при различных c . Отклонения от этих условий при анализе реальных систем часто связывают с возможными ошибками эксперимента, а не с отклонениями от модели ПП. В условиях компьютерного эксперимента такая трактовка невозможна, поскольку ЭВМ обеспечивает необходимую точность при расчете величин X , а, следовательно, и функции $F_6 = \ln(X/xc) + z_1 \Phi_2/f$.

На рис. 8 для трех зарядов электрода представлены зависимости F_6 от X в системе N3 при трех значениях общей концентрации c . Как видно из рисунка, в условиях, когда происходит переход от $X < |b|$ к $X > |b|$, F_6, X -кривые для разных c заметно расходятся. При этом их форма качественно отражает форму ранее полученных нами F_6, X -кривых при адсорбции анионов Cl^- на границе $\text{В}1/\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$ /17/. В работе /17/ такая фор-

ма F_6, X -кривых была связана с эффектом втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя, но отмечалось, что этот эффект в действительности может отражать неэквивалентность внешней плоскости Гельмгольца, которая не учитывается в модели ПП. Модель В, учитывающая этот эффект, дает возможность описать форму F_6, X -кривых в условиях перехода от $X < |b|$ к $X > |b|$ без допущения о втягивании противоионов. Этот вывод был ранее сделан Воротынцем /10/, но он нуждался в подтверждении, так как в работе /12/ в первоначальный вариант теории /10/ были внесены некоторые уточнения.

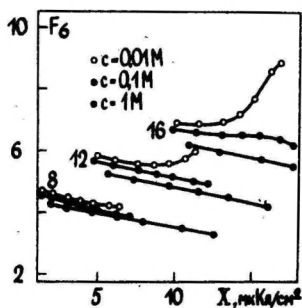


Рис. 8. Зависимости функции $F_6 = \ln(X/x_0) + 2z_1 a_0 \sigma h \cdot [(b + z_1 X) / 2A\sqrt{\sigma}]$ от X , рассчитанные по модели В для системы N3. Цифры у кривых - значения заряда электрода в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$.

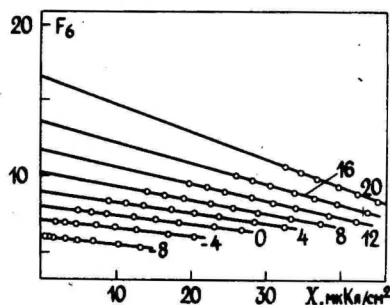


Рис. 9. Зависимости F_6 от X , рассчитанные по модели В для системы N4 при $c = 1 \text{ М}$. Цифры у прямых - значения заряда электрода в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$.

В условиях сильной специфической адсорбции анионов, для которой при всех рассматриваемых x и $b > |b|$ (система N4), модель В приводит к практически линейным зависимостям F_6 от X при высокой общей концентрации электролита $c = 1 \text{ М}$ (рис. 9) и в этих условиях в первом приближении согласуется с моделью ПП. Однако, при $c = 0,01 \text{ М}$ в системе N4 получаются трудно объяснимые F_6, X -кривые, которые не спрямляются и в координатах $F_v = \ln(X/x_0)$ от X (рис. 10), что обычно имеет место в реальных системах /1, 2, 17/. Как видно из рис. 15, в этих условиях модель В предсказывает появление максимума на изотермах ионной адсорбции при $b = \text{const}$. Поскольку ни в одной

из многочисленных изученных на опыте систем такое явление не наблюдалось, требуется дополнительный анализ этих выводов теории.

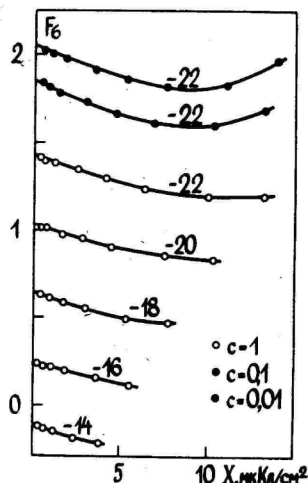
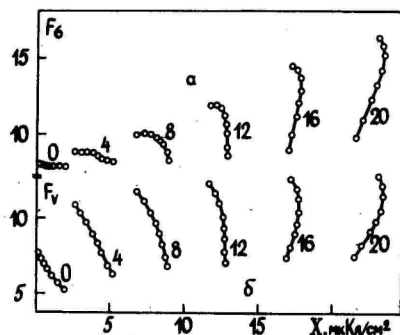


Рис.10. Зависимости функций F_6 ("а") и $F_v = \ln(X/x_0)$ ("б") от X , рассчитанные по модели В для системы N4 при $c = 0,01$ М. Цифры у кривых - значения δ в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$.

Рис.11. Зависимости F_6 от X , рассчитанные по модели В для системы N5. Цифры у кривых - значения δ в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$.

На рис.11 представлены F_6, X -зависимости, рассчитанные по модели В для системы N5, имитирующей слабую специфическую адсорбцию катионов, при которой для всех x, c и δ $X < |\delta|$. Как видно из рисунка, заметные отклонения от линейности здесь начинают проявляться лишь при больших отрицательных δ . Однако, в явном противоречии с моделью III, наблюдается зависимость положения F_6, X -кривой от общей концентрации c . В результате этого не совпадают и полученные экстраполяцией F_6 к $X = 0$ зависимости $\ln F_6$ от δ . Так при сопоставлении опытных данных с моделями III и В, помимо сравнения рассчитанных и опытных С, Е-кривых /35/, наибольшее внимание следует уделять влиянию общей концентрации раствора c на положение F_6, X -зависимостей при данном $\delta = \text{const}$.

Итак, модели В и III не являются эквивалентными, притом не только в условиях сильной и умеренной специфической адсорбции анионов, но и в случае слабой специфической адсорбции катионов.

Л и т е р а т у р а

- I. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. Итоги науки и техники. Серия электрохимия, т. 12, М.: ВИНТИ, 1979, с.99.
2. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Успехи химии, 1979, т.48, с. 1747.
3. Levi M.D., Shlepakov A.V., Damaskin B.B., Bagotskaya I.A. J.Electroanalyt.Chem., 1982, v. 138, p.1.
4. Grahame D.C., Parsons R. J.Amer.Chem.Soc., 1961, v.83, p.1291.
5. Parry J.M., Parsons R. Trans.Faraday Soc., 1963, v.59, p.241.
6. Alekseev Yu.A., Popov Yu.A., Kolotyrkin Ya.M. J.Electroanalyt.Chem., 1975, v.62, p.135.
7. Damaskin B., Karpov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. J. Electroanalyt.Chem., 1985, v.189, p.183.
8. Перченко О.А., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1986, т. 22, с.120.
9. Дамаскин Б.Б., Перченко О.А., Карпов С.И. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 435.
10. Vorotyntsev M.A. J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 1982, v.30, p.167.
11. Воротынцев М.А., Голуб К. Электрохимия, 1984, т.20, с.256.
12. Щеглов А.В., Воротынцев М.А., Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В., Электрохимия, 1985, т. 21, с.1262.
13. Nielaba P., Knowles T., Forstmann F.J.Electroanalyt.Chem., 1985, v.183, p.329.
14. Damaskin B., Palm U., Salve M. J.Electroanalyt.Chem..... (1986). . Criteria of choice of adsorption parameters....
15. Дамаскин Б.Б., Северова Т.А., Иванова Р.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с.435.
16. Вяртнүу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1211.
17. Damaskin B., Palm U., Vhärtnöu M. J. Electroanalyt.Chem., 1976, v. 70, p.103.
18. Palm U., Vhärtnöu M., Salve M. J. Electroanalyt. Chem., 1978, v.86, p. 35.
19. Damaskin B.B., Petrii O.A., Batrakov V.V. Adsorption of organic compounds on electrodes. New York-London, Plenum Press, 1971, ch.3.
20. Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 308.
21. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. J.Electroanalyt.Chem., 1974, v. 51, p.179.

22. Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1977, т.13, с.221.
23. Вязртныу М.Г., Петъярв Э.К., Пальм У.В. Учен.зап.Тартуск. гос.ун-та, 1974, вып. 332, с. 60.
24. Вязртныу М.Г., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1731.
25. Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1603.
26. Damaskin B.B. J.Electroanalyt.Chem., 1975, v.65, p.799.
27. Дамаскин Б.Б., Перченко О.А., Карпов С.И. Электрохимия, 1985, т. 21, с.103.
28. Дамаскин Б.Б., Перченко О.А. Электрохимия, 1985, т.21, с. 324.
29. Перченко О.А., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 1459.
30. Damaskin B., Karlov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. J.Electroanalyt.Chem., 1982, v. 136., p. 217.
31. Payne R. J.Phys.Chem., 1965, v. 69, p. 4113.
32. Payne R. J.Electrochem.Soc., 1966, v. 113, p. 999.
33. Payne R. J.Phys.Chem., 1966, v. 70, p. 204.
34. Дамаскин Б.Б., Панкратова И.А. Электрохимия (в печати).
35. Damaskin B., Palm U., Salve M. J. Electroanalyt. Chem., (in press).
36. Levie de R., Sarangapani S., Czekal Ph., Benke B. Analyt.Chem., 1978, v. 50, p. 110.

Поступила 19/IX 1986 г.

COMPARISON OF THE IONIC ADSORPTION THEORIES
FOR ELECTRODE/SOLUTION INTERFACE BY COMPUTER SIMULATION

B.Damaskin, U.Palm, K.Anni, M.VHärtnöu, M.Salve

S u m m a r y

By computer simulation of the ionic adsorption it is shown that the counter ions and reference ions coadsorption effects can significantly distort the specific adsorption data obtained by the method excluding numerical differentiation. Comparison of the discrepancies between the Grahame-Parsons, Alekseev-Popov-Kolotyркиn and Vorotyntsev double layer models, accomplished by the analysis of some model systems with the known specific adsorption values of ions, is carried out.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ГАЗОВ

Х. Кейс, А. Прукс, Ю. Эрлих

Кафедра неорганической химии
Лаборатория электрохимии

Рассмотрены принципы разработки электрохимических датчиков для определения концентрации CO , NO_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2 , CO_2 и NH_3 . Приводятся данные по изучению кинетики электродных процессов, протекающих в датчиках и их конструкция, а также результаты исследования метрологических характеристик датчиков. На основе модельных представлений о работе датчика предложена методика электрохимического определения коэффициента диффузии и растворимости газов в полимерах.

Из большого числа методов анализа, используемых в настоящее время для контроля за состоянием окружающей среды, все более широкое применение находят электрохимические методы. Это обусловлено рядом причин, важнейшими из которых являются высокая чувствительность, быстроедействие и хорошая селективность. Относительно простая аппаратура и легкость автоматизации измерений позволяют провести анализ представителям различных профессий.

В лаборатории электрохимии и на кафедре неорганической химии ТГУ работы по электрохимическим методам анализа начались в 1962 г. разработкой гальванического датчика концентрации кислорода. В последующие годы были созданы амперометрические датчики для определения концентрации оксида и двуокиси углерода, хлора, водорода, двуокиси азота /I-8/ и потенциометрические датчики двуокиси углерода /9/, аммиака и сероводорода. В течение последних лет выполнены работы по определению микроколичеств тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии /10/.

Электрохимические методы газового анализа имеют ряд особенностей, связанных со сложностью всей совокупности последовательных процессов на пути газа от исследуемой среды к поверхности электрода: растворение газа в электролите и мед-

ленное установление равновесия между содержанием ее в газовой фазе и в растворе, возможные химические реакции газов с растворителем и другими компонентами раствора, влияющие на реакционную способность и истинную концентрацию растворенных газов. При амперометрическом анализе важную роль играют стадии адсорбции электрохимической реакции определяемого газа на электроде и десорбции продукта реакции, которые следует изучать и учитывать при разработке электрохимических датчиков и оценке их метрологических свойств. По сравнению с такими широко распространенными методами как кондуктометрический и кулонометрический, амперометрия обладает меньшей погрешностью, датчики более просты по конструкции и работают непрерывно в течение длительного времени. В амперометрическом анализе о концентрации судят при постоянном потенциале электрода по величине тока, выражающей скорость электрохимического окисления или восстановления определяемого вещества. Во избежание необходимости учесть кинетические параметры электродной реакции потенциал индикаторного электрода подбирают таким образом, чтобы скорость процесса лимитировалась бы медленностью массопереноса, т.е. измеряемый ток является предельным диффузионным током I_d .

Для данной реакции количество участвующих в ней электронов n и коэффициент диффузии D являются постоянными и при определенной площади электрода S величина I_d зависит только от концентрации вещества в исследуемой среде c и от толщины диффузионного слоя δ по формуле

$$I_d = n \cdot F \cdot D \cdot S \cdot c / \delta.$$

Следовательно, в амперометрических датчиках необходимо обеспечить постоянную толщину диффузионного слоя и создать условия, при которых скорость собственно электрохимической стадии процесса была бы заметно выше скорости массопереноса. Постоянство δ может быть успешно выполнено отделением индикаторного электрода от исследуемой среды полупроницаемой полимерной мембраной. В таком случае диффузионный слой состоит из полимера и слоя электролита постоянной толщины между мембраной и электродом. Поскольку скорость диффузии газов в полимерах значительно ниже, чем в жидкостях, то диффузионный поток реагирующего вещества определяется в основном толщиной мембраны и коэффициентом диффузии газа в ней.

Наибольшие трудности при разработке амперометрических датчиков концентрации различных газов заключаются в необхо-

димости обеспечить достаточно высокую скорость электрохимической стадии процесса, которая зависит от материала и потенциала индикаторного электрода, а также от состава раствора. В то же время для обеспечения селективности метода все остальные присутствующие в системе компоненты не должны участвовать в электродном процессе при этих условиях. Для выяснения оптимальных условий проведения реакций было проведено изучение механизма электровосстановления хлора /7/ и -окисления водорода, окиси углерода /11,12/, двуокиси серы /11, 13/ и азота /14,15/ на вращающихся дисковых электродах (ВДЭ) из Pt, Pd и Au в растворах различных электролитов. Были исследованы также закономерности адсорбции CO гальваностатическим методом /16/ и электрохимическое поведение близкой по механизму окисления к CO метановой кислоты и метанат-иона /17/.

Изучение скорости окисления CO показало, что на i, E -кривых в случае всех электродов наблюдается анодный ток, связанный с превращением CO. При этом характеристики поляризационных кривых зависят от материала и способа подготовки электрода, а также от состава раствора. Лишь на Pt при pH раствора выше 11 устанавливается предельный диффузионный ток даже при максимальных использованных $\omega^{1/2} = 28 \text{ рад}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}$, в нейтральных и кислых растворах скорость реакции при увеличении ω определяется закономерностями смешанной кинетики. Кроме того, в щелочных растворах процесс начинается при $E = 0,3 - 0,4 \text{ В}$ (обр.в.э.), т.е. при потенциалах двойнослойной области. Если $\text{pH} < 11$, началу окисления CO соответствует потенциал образования кислородосодержащих частиц (КСЧ) на Pt $E = 0,7 \text{ В}$. С увеличением концентрации H^+ ток все меньше зависит от диффузионного потока CO и все больше от скорости развертки потенциала v , $i, \omega^{1/2}$ -зависимости линейны, но не проходят через начало координат, наклон их соответствует $n \approx 1$. Процесс во всех растворах ингибируется образующимся при $E \approx 1,1 \text{ В}$ фазовым оксидом.

По зависимости степени заполнения Pt с КСЧ от E и времени поляризации в щелочных растворах можно сделать вывод, что образование соединения типа PtOH при низких E довольно медленный процесс и неспособен обеспечить наблюдаемую на опыте скорость превращения CO. Предполагается, что в медленной стадии присоединения первого электрона участвуют хемосорбированные OH^- -ионы и скорость реакции при быстрой стадии адсорбции зависит как от потока на электрод OH^- , так и CO. С уменьшением pH роль диффузии CO становится все меньше и лимитирующей

щей становится скорость образования КСЧ в результате разряда молекул воды. Хронопотенциометрические исследования в разомкнутой цепи показали, что СО способен восстанавливать КСЧ на Pt, причем скорость процесса зависит как от j СО, так и от природы частиц. На различие в механизмах указывает также расчет кинетического порядка реакции: в 1 М NaOH он равен единице и при понижении pH несколько уменьшается, однако, при $\text{pH} < 11$, где $[\text{CO}] < [\text{OH}^-]$, резко падает до 0,3. Константа скорости реакции k_0 , пересчитанная на $E=0,6$ В, в щелочных растворах равна $5 \cdot 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1}$ и мало зависит от pH. В нейтральных и кислых растворах значения k_0 меньше и равны $1,6 \cdot 10^{-3}$ при $\text{pH}=9$ и $3 \cdot 10^{-4}$ при $\text{pH}=2,2$.

На палладиевом электроде характер i, E -кривых иной. Окисление СО начинается при потенциалах образования КСЧ $E=0,6-0,7$ В и на кривых плато предельного диффузионного тока наблюдается лишь при низких j , на них имеются пики, связанные с окислением прочно адсорбированного вещества. Нельзя с уверенностью сказать, обусловлен ли он снятием адсорбированного и абсорбированного палладием водорода, образовавшегося конверсией или же СО, так как H_2 окисляется в присутствии СО при тех же потенциалах, что и СО. Следует отметить, что образование адсорбированного водорода наблюдалось при изучении окисления метанат-иона на Pd /17/. Процесс ингибируется образующимся при $E \approx 1,1$ В фазовым оксидом палладия. k_0 для палладия на два порядка меньше, чем в случае платинового электрода, наклон зависимости $\lg k_0$ от pH указывает на первый порядок реакции по OH^- -иону.

На золотом электроде скорость стадии переноса электрона настолько низка, что даже при низких величинах j не удалось выйти из области смешанной кинетики.

Ввиду того, что на платиновых металлах окисление SO_2 довольно хорошо изучено и установлена возможность образования побочных продуктов помимо SO_4^{2-} , было исследовано электрохимическое превращение SO_2 на Au-ВДЭ. Основная часть растворенной SO_2 при $\text{pH} \approx 3$ существует в виде гидратов $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, способных окисляться под действием кислорода воздуха, по-этому внимание было обращено к кислым растворам. Было установлено, что на гладком золотом электроде при $j < 5 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$ i, E -кривые имеют хорошо выраженное плато предельного диффузионного тока с $n=2$ и $D=1,27 \cdot 10^{-5}$ см 2 \cdot с $^{-1}$. При больших j появляются максимумы тока при $E=1,4$ В, величина которых меньше i_d . На позолоченном золотом электроде предельный диффузион-

ный ток наблюдается в интервале $0,7 < E < 1,3$ В в $0,1$ и $0,01$ М H_2SO_4 . При более высоких потенциалах скорость реакции резко падает из-за образования фазового оксида. В 1 М H_2SO_4 токи меньше i_d и $i \cdot \omega^{-1/2}$, i -зависимость свидетельствует о наличии некоторой предварительной химической реакции. Влияние потенциала и времени предварительной поляризации электрода на величину i , а также сопоставление потенциодинамических кривых в растворах H_2SO_4 с поляризационными кривыми окисления SO_2 указывают на то, что в процессе участвуют КСЧ и упрочнение связи кислород-золото приводит к уменьшению скорости реакции. Из полученных данных сделан вывод, что в качестве индикаторного электрода амперометрического датчика SO_2 применим золотой электрод в растворе H_2SO_4 в интервале концентраций $0,1$ – $0,01$ М.

Для решения аналогичной задачи в случае NO_2 была изучена реакция электроокисления NO_2^- образующегося при взаимодействии водных растворов с NO_2 на золотом электроде /14,15/. На поляризационных кривых наблюдается характерная для окисления NO_2^- анодная волна, которая в нейтральных растворах начинается при $E=0,9$ В. В отличие от сильноокислой среды, в слабнокислых и нейтральных растворах волна растянута и в нейтральных растворах при увеличении $E > 1,1$ В реакция затормаживается. Исследования в стационарных условиях при постоянном потенциале, изучение температурной зависимости скорости реакции, которая более заметна в слабнокислых и нейтральных растворах и зависимости потенциала ингибирования процесса от pH указывают на протекание окисления NO_2^- через КСЧ, упрочнение связи которых с металлом, как и в случае окисления CO и SO_2 , приводит к уменьшению скорости. При потенциалах окисления NO_2^- реорганизация поверхности электрода (уменьшение доли активной площади) в сильноокислых растворах протекает значительно медленнее и в условиях низкого j процесс в течение длительного времени может протекать в условиях замедленной диффузии.

Для разработки датчика свободного хлора была изучена реакция электровосстановления Cl_2 на электродах из Pt и Au в широком интервале pH растворов /7/. На Pt в кислой среде плато i_d восстановления хлора хорошо выражено при потенциалах отрицательнее $E=0,9$ В, при $E=0,4$ В начинается восстановление O_2 . В нейтральных и слабощелочных растворах ток не растет до значения i_d . На золоте i_d в растворе KCl наблюдается в интервале потенциалов $0,8$ – $0,15$ В, в растворе HCl предельный ток меньше i_d . В растворах H_2SO_4 и кон поляризационная кривая со-

стоит из двух волн, более катодная из которых перекрывается процессом восстановления молекулярного кислорода. На основе экспериментальных данных был сделан вывод, что материалом индикаторного электрода датчика хлора может служить как Pt, так и Au, а в качестве электролита раствор KCl или буферный раствор с pH=3-7.

Для исследования возможностей амперометрического определения CO_2 была изучена реакция электровосстановления CO_2 на электродах из In и Sn /18/, отличающихся относительно низким перенапряжением процесса. Поскольку реакция в водных растворах протекает при потенциалах выделения водорода, для понижения скорости этого побочного процесса измерения i_c -кривых были проведены в диметилсульфоксиде (ДМСО) и в 0,1 М растворах ТЭАВг в воде. На поляризационных кривых в ДМСО наблюдается предельный ток при $E = -2,3-2,68$ В (нас.х.с.э.), а в водных растворах при $E = -2,1-2,3$ В на индий и на Sn при $E < -1,9$ В. Величины тока плато не соответствуют критериям i_d , особенно при более высоких j для CO_2 . При невысоких диффузионных потоках возможен режим предельного диффузионного тока, но его отношение к фоновому току, определяемый реакциями восстановления O_2 и катодного выделения H_2 , недостаточно для точного определения CO_2 . Следует отметить, что метод ВДЭ не всегда дает совершенно правильную информацию при разработке амперометрических датчиков, особенно в случае электрокаталитических процессов окисления, поскольку, с одной стороны, в течение длительного времени в условиях постоянного потенциала активность электрода уменьшается из-за образования прочносвязанных КСЧ, а с другой - j на индикаторный электрод датчика через полимерную мембрану примерно на три порядка меньше, чем на вращающийся диск и скорость процесса в датчике может лимитироваться диффузией даже в том случае, если на ВДЭ наблюдаются отклонения от i_d . Учитывая опыт, полученный при разработке и исследовательских характеристик датчика кислорода, в основу преобразователей концентрации загрязняющих газов лежала конструкция датчика O_2 . В ней (рис.1) цилиндрический индикаторный электрод окружает фторопластовый корпус датчика и покрыт полимерной мембраной таким образом, что между ними остается тонкий слой электролита постоянной толщины. Центральная часть датчика, где помещены вспомогательный электрод и электрод сравнения, заполнена раствором электролита. Разработаны также датчики с плоским индикаторным электродом на торце корпуса и двухэлектродные датчики, где для поддержания постоянного потенциала индикатора

торного электрода применяется не потенциостат, а вспомогательный электрод с подходящим значением равновесного потенциала.

Вспомогательный электрод играет важную роль в надежной работе датчика: в двухэлектродном гальваническом датчике он должен обладать подходящим потенциалом в рабочем растворе и не поляризоваться при прохождении тока. С другой стороны, при реакции на вспомогательном электроде не должны образоваться вещества, замедляющие процесс или вызывающие побочные реакции на индикаторном электроде. В датчиках CO для этой цели был использован оксисуртутный электрод в щелочном растворе, отделенный от раствора в датчике ионообменной мембраной во избежание попадания ионов ртути на анод. Электроды из PbO_2 и MnO_2 применимы в датчике SO_2 , причем первый из них из-за слишком высокого значения равновесного потенциала требует использования внешнего источника поляризации /19/. В датчике Cl_2 наиболее подходящим оказался хлорсеребряный электрод /7/. Вспомогательные электроды были изготовлены прессованием соответствующих веществ с компонентами, обеспечивающими достаточную электропроводность и пористость, от которых сильно зависит поляризуемость электрода.

Исследование метрологических характеристик датчиков (время среагирования, инерционность, чувствительность, стабильность и т.д.) выявило влияющие на них факторы. Так как чувствительность определяется соотношением полезного сигнала к фоновому току, понижению нижнего предела обнаружения способствуют применение гладких индикаторных электродов и надежное их потенциостатирование, чистота реактивов и воды, а также повышение диффузионного потока определяемого газа, используя мембраны с высокой газопроницаемостью. Последним параметром определяется, в основном, также время среагирования и инерционность датчика. В датчиках был испытан ряд полимерных мембран: полиэтилен, фторопласт, силиконовые каучуки "Сигма ГМ" и "Силар", а также пористый фторопласт. При одинаковой толщине наибольшей проницаемостью обладает пористый фторопласт, однако высокое давление паров воды над ним приводит к высыханию электролита датчика. С другой стороны, хотя и датчики с фторопластовой мембраной обладают наилучшими инерционными характеристиками (рис.2), ее применение необходимо в датчиках NO_2 и Cl_2 из-за изменения проницаемости полиэтилена под действием этих газов и неприменимости силиконовых каучуков в датчиках с сильноокислым электролитом. Поскольку j через мембраны обратно пропорционален толщине мембраны, метрологические

характеристики (кроме стабильности) могут быть улучшены до определенного уровня, ограниченного механической прочностью пленки, путем уменьшения ее толщины. Так, при уменьшении толщины фторопластовой мембраны от 60 до 20 мкм в датчике NO_2

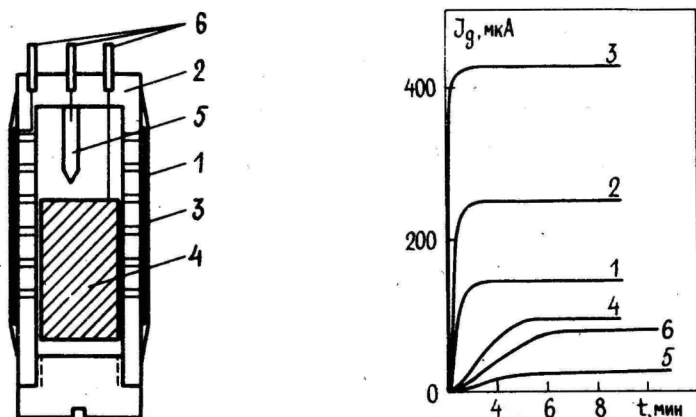


Рис.1. Принципиальная схема амперометрического датчика. 1 - индикаторный электрод, 2 - корпус, 3 - мембрана, 4 - вспомогательный электрод, 5 - электрод сравнения, 6 - выводы.

Рис.2. Зависимости скорости установления и величины сигнала амперометрического датчика CO от материала мембраны, его толщины и свойств индикаторного электрода. 1 - полиэтилен (ПЭ) 80 мкм, электрод из Pd, 2 - ПЭ 60 мкм, Pd, 3 - ПЭ 20 мкм, Pd, 4 - фторопласт 60 мкм, Pd, 5 - ПЭ 60 мкм, Au, 6 - ПЭ 60 мкм, активированное Au.

приводит к уменьшению времени среагирования с 40 до 10 с, а время установления 90 % от конечного выходного сигнала t_{90} падает от 10 до 2 минуты. Поскольку в датчиках NO_2 и SO_2 при концентрациях газа выше 5-10 % зависимость тока от концентрации отклоняется от прямолинейной в связи с переходом процесса в режим смешанной кинетики, для расширения области измерения целесообразно, наоборот, уменьшить j путем увеличения толщины мембраны, проигрывая, естественно в динамических характеристиках. Предельные допустимые значения j зависят от конкретного процесса и способа предварительной обработки индикаторного электрода.

Скорость диффузии газа через полимерную пленку значи-

тельно зависит от температуры. Так, например, при 20°C датчики CO и SO₂ с полиэтиленовой мембраной толщины в 35 мкм имеют чувствительность соответственно 4 и 35 мкА/% при фоновом токе, меньше 1 мкА и t₉₀=1,5-2 мин, то при 40°C чувствительность увеличивается примерно в четыре раза и t₉₀ 30 с. Чувствительность датчиков в зависимости от определяемого газа и применяемой мембраны составляет 10-100 ppm. Наиболее точно температурная зависимость сигнала датчика может быть устранен термостатированием. Для этой цели был разработан малогабаритный воздушный термостат, поддерживающий температуру помещенного в него датчика с точностью до 0,1°C. Допустимая максимальная t термостата в случае применения полиэтиленовой мембраны 40°C определяется изменением структуры полиэтилена при более высоких температурах, что приводит к ухудшению стабильности тока. При таких условиях конструкция термостата обеспечивает достаточно быстрое прохождение исследуемого воздуха естественной конвекцией через термостат до температуры среды 35°C.

Трудоемкость при разработке датчиков значительно сокращается при наличии теории, описывающей работу датчиков. С этой целью нами было проведено теоретическое рассмотрение влияния параметров полимерной мембраны и прослойки раствора между индикаторным электродом и мембраной на величину тока /20/. В результате выведена уточненная формула для расчета стационарного выходного тока датчика, учитывающая все параметры диффузионного слоя. При измерениях в жидкостях при достаточно высокой газопроницаемости мембраны возникает дополнительный диффузионный слой на границе мембрана-исследуемый раствор, влияние которого на сигнал датчика может быть учтено расчетами или доведено до минимума соответствующим увеличением скорости движения среды. Из модельных представлений о работе амперометрических датчиков следует, что по инерционным характеристикам датчика может быть рассчитан коэффициент диффузии, а по величине стационарного тока - растворимость газа в полимерах. Предложенная в работах /21, 22/ методика не требует сложной аппаратуры, но позволяет определить эти величины с достаточно высокой точностью.

Учитывая значительные трудности при разработке амперометрических датчиков концентрации CO₂ /9/ и NH₃ для их определения был применен потенциометрический метод. Принцип работы соответствующих датчиков заключается в измерении pH тонкого слоя раствора между pH-чувствительным электродом и по-

дупроницаемой мембраной, отделяющей исследуемую среду от электрода. При диффузии газа в раствор бикарбоната или, соответственно, NH_4Cl устанавливается равновесие между раствором и исследуемой средой. При этом изменение рН линейно зависит от логарифма парциального давления газа и длина линейного участка зависит от концентрации раствора. Таким образом, для измерения более высоких концентраций газа следует увеличить концентрацию раствора. Как и в случае амперометрических датчиков, инерционные характеристики датчика улучшаются при повышении температуры, хотя и из-за замедленности установления равновесия между средой и приэлектродным раствором время установления сигнала потенциометрического датчика при изменении концентрации определяемого газа выше. Предел измерения датчиков от 0,5 до 5 мг/л и они нашли применение в рыбном хозяйстве.

Л и т е р а т у р а

1. Паст В.Э., Кейс Х.Э., Тенно Т.Т. Тезисы докладов Пятого всесоюзного совещания по электрохимии. М., 1974, т. 2, с. 42Г.
2. Кейс Х.Э., Прукс А.А., Сильк Т.Х., Тенно Т.Т. Проблемы контроля и защиты атмосферы от загрязнения, 1977, №3, с. 94.
3. Сильк Т., Прукс А., Кейс Х. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 44Г, с. 128.
4. Palm U., Ehrlich J., Silk T., Keis H. European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis, IV, Helsinki/Espeo, Finland, 1981, p. 279.
5. Palm U. Modern Tendencies in Analytical Chemistry, Budapest, 1984, p. 121.
6. Кейс Х.Э., Сильк Т.Х., Эрлих Ю.Й., Прукс А.А., Палы У.В. Тезисы докладов VI всесоюзной конференции по электрохимии. М., 1982, т. I, с. 89.
7. Кейс Х.Э., Прукс А.А., Сильк Т.Х. Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды. Тезисы докладов республиканской конференции, Тарту, 1986, с. 25.
8. Паст В.Э., Кейс Х.Э., Сильк Т.Х. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1986, вып. 743, с. 19.
9. Сильк Т., Кейс Х., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 92.
10. Пармас Э.Э., Кейс Х.Э., Паст В.Э. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1986, вып. 743, с. 29.
11. Сильк Т.Х., Кейс Х.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых

- электродах IV. Материалы всеобщего симпозиума, Тарту, 1975, с. 293.
12. Кейс Х.Э., Прукс А.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всеобщего симпозиума. Тарту, 1985, с. 136.
 13. Сильк Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 44I, с. II5.
 14. Анни К.Л., Эрлих Д.Й., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V. Материалы всеобщего симпозиума, Тарту, 1978, с. 16.
 15. Эрлих Д., Анни К., Эрлих Т., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 17.
 16. Кейс Х.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V. Материалы всеобщего симпозиума, Тарту, 1978, с. 84.
 17. Сильк Т.Х., Каху С.Х., Кейс Х.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всеобщего симпозиума, Тарту, 1981, с. 314.
 18. Кейс Х.Э., Прукс А.А., Сильк Т.Х. Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды. Тезисы докладов республиканской конференции, Тарту, 1986, с. 30.
 19. Прукс А., Кейс Х. Учен. зап. Тартуского гос. ун-та, 1978, вып. 44I, с. 133.
 20. Кейс Х., Прукс А., Сильк Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 50.
 21. Keis H., Silk T., Pruks A., Tenno T. 37th Meeting ISE. Extended Abstracts, Vilnius, 1986, p. 360.
 22. Кейс Х., Прукс А., Сильк Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 63.

Поступила 3/X 1986 г.

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR CONCENTRATION
MEASUREMENT OF GASES POLLUTIONING ENVIRONMENT

H.Keis, A.Pruks, J.Shrlich

S u m m a r y

Principles for the elaboration of the electrochemical sensors for concentration measurements CO, NO₂, SO₂, Cl₂, H₂CO₂ and NH₃ are discussed. Kinetical data of the electrode processes in sensors, the construction and results of the study of metrological characteristics of sensors are reviewed.

АДСОРБЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА, ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА
И БУТИЛАЦЕТАТА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ВИСМУТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Э. Луст, У. Палым

Лаборатория электрохимии

Рассмотрены закономерности адсорбции органических молекул на поверхности модельных поликристаллических электродов. Установлено, что форма изотермы адсорбции и явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов на кривых емкости зависят от соотношения ряда адсорбционных параметров, в основном от адсорбционной неоднородности поверхности и геометрии модельного электрода.

В электрохимической литературе накоплен обширный материал, свидетельствующий о влиянии кристаллографических характеристик поверхности электрода на адсорбцию органических соединений /1/. Установлено, что адсорбционные данные для поликристаллических (ПК) электродов, рассчитанные по модели Фрумкина-Дамаскина /2,3/, являются усредненными и кажущимися /4-6/. Однако многие исследователи интерпретируют полученные на энергетически неоднородной поликристаллической поверхности электродов адсорбционные данные по модели двух параллельных конденсаторов и по модели Фрумкина-Дамаскина /2,3/, развитой для ртутного электрода с энергетически однородной поверхностью. В связи с этим представляет несомненный интерес изучить влияние структуры и энергетической неоднородности поверхности на форму кривых дифференциальной емкости (С,Е-кривые), а также на форму изотермы адсорбции Фрумкина.

1. Форма С,Е-кривых при адсорбции органических соединений на модельных ПК электродах

С целью выяснения применимости модели параллельных конденсаторов /4/ для описания адсорбции органических молекул на поверхности ПК электродов в данной работе были проведены

измерения адсорбции циклогексанола (ЦГ), третичного бутилового спирта (ТБС) и бутилацетата (БА) на клинообразных двугранных электродах (КДЭ) и на электродах, состоящих из двух разделенных пространственно граней монокристалла Вi (двуэлектродные модельные электроды - ДМЭ), типы которых охарактеризованы в таблице I.

Таблица I
Типы модельных ПК электродов и адсорбционные параметры ЦГ, ТБС и БА на гранях монокристалла висмута

Адсорбат	Тип электрода	Комбинация граней	Доля грани, $X_I \pm 0,05$	a_1^0	a_2^0	V_1^0/V_2^0
ЦГ	КДЭ I	(OII)+(III)	0,2; 0,4; 0,45; 0,5; 0,7; 0,8	1,45	1,82	3,5
	КДЭ II	(OII)+(IOI)	0,2; 0,4; 0,8	1,45	1,65	1,63
	КДЭ III	(IOI)+(OOI)	0,45	1,65	1,49	1,26
	ДМЭ I	(OII)и(III)	0,5	1,45	1,82	3,5
	ДМЭ II	(OII)и(IOI)	0,5	1,45	1,65	1,63
ТБС	КДЭ I	(OII)+(III)	0,3; 0,55; 0,7	0,85	1,53	1,95
	КДЭ II	(OII)+(IOI)	0,5	0,85	1,53	1,15
БА	КДЭ I	(OII)+(III)	0,45; 0,55; 0,8	1,05	1,53	3,72
	КДЭ II	(OII)+(IOI)	0,5	1,05	1,52	1,43

В таблице I X_I - доля более активной грани (OII) или (IOI); a_1^0 - аттракционная постоянная для более активной грани (OII) или (IOI); a_2^0 - аттракционная постоянная для менее активной грани (III), (IOI) или (OOI), V_1^0/V_2^0 - соотношение констант адсорбционного равновесия для более и менее активной граней модельного ПК электрода.

Модельные электроды типов КДЭ I-III имеют в области вершины стик двух различных граней /7,8/, и по всей вероятности, электрохимическая полировка приводит к ступенчатой топологии поверхности в области вершины электрода. Следовательно, наряду с геометрическим стыком двух граней на поверхности электрода имеется область, где строение адсорбционного слоя сильно разрушено. Для электродов ДМЭ I и III различные грани отделены друг от друга фторопластовыми держателями (расстояние между гранями ~10 мм) и грани находятся в электрическом контакте через раствор в ячейке и внешнюю цепь, т.е. грани имеют как электролитический, так и электронный контакты. Электроды

типов ДМЭ и КДЭ поляризуют при помощи одного и того же вспомогательного электрода. Потенциалы E исследованных электродов приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас.к.э.).

На рисунках 1 и 2 сопоставлены рассчитанные и экспериментальные кривые дифференциальной емкости ($S_{ПК}^{ЭКСП}$, E -кривые) при адсорбции ЦГ, БА и ТЭС на КДЭ и ДМЭ, свидетельствующие о существенной зависимости формы кривых емкости от типа адсорбата, а также от типа электрода. При адсорбции ЦГ и БА на КДЭ I наблюдается зависящее от доли выхода граней расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов или задержки на $S_{ПК}^{ЭКСП}$, E -кривых, как и в случае адсорбции этих же соединений на поверхности каплевидного висмутового электрода (КВВЭ) /9/.

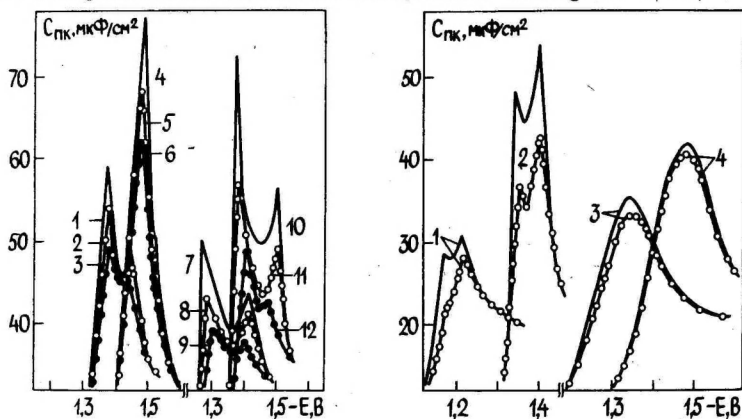


Рис. 1. $S_{ПК}$, E -кривые в 0,05 М водном растворе Na_2SO_4 с добавками 0,05 М ЦГ (1-3; 7-9) и 0,1 М ЦГ (4-6; 10-12) для модельных ПК электродов: 2,5 - [0,5(OI \bar{I}) и 0,5(III)] (ДМЭ I); 3,6 - [0,5(OI \bar{I})+0,5(III)] (КДЭ I) 8,11 - [0,5(OI \bar{I}) и 0,5(IV)] (ДМЭ II); 9,12 - [0,5(OI \bar{I})+0,5(IV)] (КДЭ II). $S_{ПК}$, E -кривые, рассчитанные по ур. (2): 1,4 - 0,5(OI \bar{I})+0,5(III); 7,10 - 0,5(OI \bar{I})+0,5(IV).

Рис. 2. $S_{ПК}$, E -кривые для КДЭ I 0,55(OI \bar{I})+0,45(III) в 0,05 М растворе Na_2SO_4 с добавками БА: 1 - 0,01 и 2 - 0,03 М и ТЭС: 3 - 0,4 и 4 - 1,0 М. Точки - эксперим.; сплошная линия - расчет по ур. (2).

При адсорбции ТЭС на этих же электродах, независимо от соот-

ношения выхода граней X_1/X_2 , адсорбционные максимумы на $S_{\text{ЭКСП}}^{\text{ПК}}$, E -кривых являются расширенными по сравнению с S_1 , E -кривыми для соответствующих отдельных граней, однако эффект расщепления, а также задержки на кривых емкости проявляются слабо. Отметим, что эффект расщепления адсорбционных максимумов отсутствует также при адсорбции алифатических спиртов на поверхности КВВЭ /10/.

Как известно /4,6,9,11/, явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов обусловлено поликристаллической природой поверхности электрода, на поверхности которого выходят однородные монокристаллические участки с различными электрохимическими (адсорбционными) свойствами. Отдельные узкие пики в области адсорбционных максимумов ПК описывают адсорбцию-десорбцию органических молекул на различных монокристаллических участках ПК электрода.

Различие в потенциалах пиков на разных однородных участках ПК поверхности обычно связывают с такими обстоятельствами, как различные точки нулевого заряда отдельных граней $E_{q=0}^i$, различная энергия адсорбции молекул органического вещества и воды, неодинаковая зависимость заряда поверхности q_1 от потенциала E на отдельных гранях, сильная аттракция a_1 между молекулами адсорбата и др. /4,9,11/. Действительно, высокие значения a_1 способствуют образованию отдельных узких и высоких адсорбционных пиков на $S_{\text{ЭКСП}}^{\text{ПК}}$, E -кривой. Чем больше a_1 , в тем более узком интервале E происходит адсорбция-десорбция на отдельной грани ПК электрода и на $S_{\text{ЭКСП}}^{\text{ПК}}$, E -кривой образуются практически неперекрывающиеся разделенные максимумы, отвечающие отдельным граням на $S_{\text{ЭКСП}}^{\text{ПК}}$, E -кривой. Однако из адсорбционных данных для КВВЭ следует, что в случае одних органических соединений, характеризующихся высоким значением a_1 , пики не расщепляются (алифатические спирты /10/ и жирные кислоты /12/, бензол /13/), а в случае других соединений (сложные эфиры /9/, пиридин /14/, алифатические и циклические кетоны /15/) максимумы расщепляются. Интересным примером расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов при относительно невысоких значений аттракции ($a_1 \leq 1$) является адсорбция высших парафинов из спиртов /6/. В случае данного конкретного металла дисперсия потенциалов нулевого заряда $\Delta E_{q=0}$, а также различные q_1 , E -зависимости отдельных граней не зависят от типа адсорбата, и по-этому не могут быть причиной различного поведения разных органических соединений на ПК электродах. Таким образом, наряду с ве-

личной α и $\Delta E_{q=0}$, существуют и дополнительные факторы, определяющие расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов.

Расщеплению способствуют различия в адсорбционных параметрах отдельных граней, приводящие к увеличению разницы в свободной энергии адсорбции $-\Delta G_{A,1}^{\Theta,E}$ для отдельных граней при потенциалах пиков /6/. Согласно уравнению

$$-\Delta G_A^{\Theta,E} = RT \ln(M B_0) - \frac{\int \int C_0 d\epsilon dE + C' E (E_N - E/2)}{\Gamma_M} + 2\Theta \alpha E T, \quad (I)$$

к расщеплению приводит повышенные значения α , Γ_M и E_N (при $q < 0$) наиболее поверхностно-активной грани. В уравнении (I) M - молярная концентрация растворителя; B_0 - константа адсорбционного равновесия при $E_{q=0}$; C_0 и C' - значения емкости соответственно при заполнениях поверхности адсорбатом $\Theta = 0$ и $\Theta' = 1$; E_N - предельный адсорбционный скачок потенциала; Γ_M - предельная адсорбция.

Согласно данным расчета вклад различных параметров в дисперсию энергии адсорбции зависит от комбинации граней, от природы адсорбата, а также от E . В общем наибольший вклад в дисперсию $\Delta(-\Delta G_A^{\Theta,E})$ дают параметры B_0 и $\int \int C_0 d\epsilon dE$, наименьший вклад параметр C' .

Повышенные значения α , Γ_M , E_N и пониженные величины q для менее активной грани (III) по сравнению с соответствующими параметрами для активной грани (OII) /6,16/ благоприятствуют при росте концентрации ЦГ более значительному сдвигу равновесия процесса адсорбции-десорбции в сторону высоких отрицательных E , к уменьшению разницы в адсорбционной энергии при потенциалах пиков ($\Theta=0,5$) граней (III) и (OII) и к совпадению $\lg c, E^{\text{макс}}$ и $-\Delta G_A^{\Theta,E}$ -кривых для граней (OII) и (III) при высоких катодных E (рис.3). Следовательно, в более концентрированных растворах ЦГ соотношение адсорбционных параметров граней (OII) и (III) благоприятствует подавлению расщепления катодных максимумов в случае электродов КДЭ I и ДМЭ I. Соотношение адсорбционных параметров при адсорбции БА и ЦГ на гранях (OII) и (IOI) /16-18/ приводит к тому, что при $q < 0$ разница потенциалов максимумов $\Delta E^{\text{макс}}$ не зависит от c и $\Delta(-\Delta G_A^{\Theta,E})$ не зависит от E , и расщепление максимумов КДЭ II и ДМЭ II наблюдается во всей области $E^{\text{макс}}$. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1-3, подтверждают эти выводы. При адсорбции ТЭС на этих же электродах адсорбционно-десорбционные максимумы не расщепляются, что связано с относительно низким значением соотно-

ления V_1^2/V_2^2 и незначительной разностью остальных параметров, а также более низким значением величины α более активной грани (ОГІ) /Г7/. Следовательно, по расположению и относительному ходу $\lg c, E^{\text{макс}}$ -кривых разных граней можно судить о вероятности расщепления максимумов на кривых емкости ПК электрода.

На рисунках 1 и 2 сопоставлены рассчитанные и экспериментальные $C_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}, E$ -кривые для 0,05 М водных растворов Na_2SO_4 с добавками П, ТЭС и БА. При расчете $C_{\text{ПК}}^{\text{РАСЧ}}, E$ -кривых предполагалось, что суммарная емкость ПК электрода $C_{\text{ПК}}^{\text{РАСЧ}}$ при заданном E является суммой емкостей C_i отдельных граней на поверхности /4-6, 19/

$$C_{\text{ПК}}^{\text{РАСЧ}}(E) = \sum_1 C_i(E) X_i \quad (2)$$

и на каждой грани i с долей X_i строение адсорбционного слоя подчиняется модели двух параллельных конденсаторов и изотерме Фрумкина /2/

$$V_{1c} = \frac{\theta_1}{(1-\theta_1)} \exp(-2a_1\theta_1) \quad (3)$$

где V_{1c}, θ_1 - константа адсорбционного равновесия и степень заполнения грани i , соответственно. $C_{\text{ПК}}^{\text{РАСЧ}}, E$ -кривую можно получить суммированием C_i, E -кривых отдельных граней при $E = \text{const}$, рассчитанных на основе адсорбционных параметров индивидуальных граней /8-10/. По уравнению (2) при $E = \text{const}$ получается

$$C_{\text{ПК}}^{\text{РАСЧ}} = \sum_1 X_i \left\{ C_{0,i}(1-\theta_1) + C'_i\theta_1 + \frac{[q_{0,i} + C'_i(E_{\text{Н},i} - E_{0,i})]^2}{RT\Gamma_{M,i}} \right. \\ \left. \frac{\theta_1(1-\theta_1)}{1-2a_1\theta_1(1-\theta_1)} \right\} \quad (4)$$

где индекс "0" относится к условию $\theta=0$ /3/.

Согласно данным рис. 1, расчет удовлетворительно воспроизводит эксперимент для ДМЭ по обеим сторонам раздвоенных максимумов, где теоретические и экспериментальные кривые полностью сливаются. Следовательно, в области максимальной адсорбции и при полном отсутствии органического вещества на поверхности правило аддитивности парциальных емкостей хорошо выполняется. Однако в области раздвоенных максимумов $E^{\text{макс}}$ рассчитанные величины емкости на 5-15 % выше, чем экспериментальные. Потенциалы раздвоенных максимумов практически совпа-

дают с потенциалами максимумов С,Е-кривых соответствующих граней.

Согласно данным рис.1 и 2, $S_{ПК}^{ЭКСП}$, Е-кривые для КДЭ при потенциалах $E^{МАКС}$ значительно больше отклоняются от рассчитанных кривых, чем в случае ДМЭ. В отличие от предыдущего случая на КДЭ $S_{ПК}^{ЭКСП}$, Е-кривые не только протекают ниже чем теоретически, но и потенциалы раздвоенных максимумов отличаются от рассчитанных по формуле (2) величин.

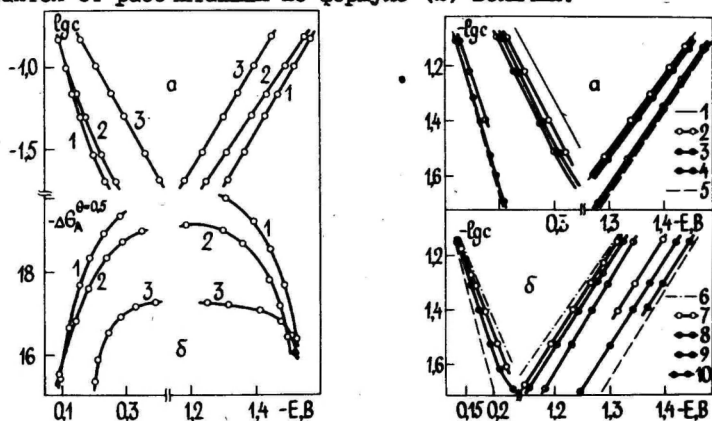


Рис.3. Зависимость $E^{МАКС}$ от lgc для ЦГ (а) и зависимость $-\Delta E^{\theta=0,5}$ от E (б) при потенциалах адсорбционных максимумов при адсорбции ЦГ на гранях: 1 - (OII); 2 - (IOI); 3 - (III).

Рис.4. Зависимость $E^{МАКС}$ от lgc ЦГ на висмуте: 1 - грань (III); 2 - 0,3(OII)+0,7(III); 3 - 0,7(OII)+0,3(III); 4 - 0,5(OII)+0,5(III); 5 - грань (OII); 6 - грань (IOI); 7 - 0,3(OII)+0,7(IOI); 8 - 0,7(OII)+0,3(IOI); 9 - 0,5(OII) + 0,5(IOI); 10 - 0,6(OII)+0,4(IOI).

На рис.4 приведены зависимости потенциалов адсорбционно-десорбционных максимумов $E^{МАКС}$ от lgc для разных модельных электродов, а также для разных индивидуальных граней. В системах, для которых разность потенциалов максимумов $\Delta E^{МАКС}$ индивидуальных граней незначительна ($\Delta E^{МАКС} \leq 70$ мВ), например, при адсорбции ЦГ на отрицательно заряженной поверхности КДЭ I или при адсорбции ЦГ на положительно заряженной поверхности КДЭ II (рис.4), потенциалы раздвоенного

максимума совпадают с точностью до 5–15 мВ с потенциалами максимумов на С,Е-кривых для соответствующих граней. Однако и в этих системах с ростом доли X_1 от 0,2 до 0,5 (при $q < 0$) более катодные максимумы раздвоенного максимума (потенциалы $E_1^{\text{макс}}$) сдвигаются в направлении менее отрицательных Е на ~10–15 мВ, а менее катодные максимумы (потенциалы $E_2^{\text{макс}}$) – в направлении более отрицательных Е на ~10–15 мВ. В системах, для которых $\Delta E^{\text{макс}}$ значительны, потенциалы $E_1^{\text{макс}}$ и $E_2^{\text{макс}}$ существенно зависят от соотношения X_1/X_2 . Например, при адсорбции ЦГ на КДЭ II (при $q < 0$ величина $\Delta E^{\text{макс}} \approx 130$ мВ) с ростом доли грани (OII) X_1 от 0,2 до 0,5 $E_1^{\text{макс}}$ раздвоенного пика сдвигаются приблизительно на 30–50 мВ в направлении менее отрицательных потенциалов, а $E_2^{\text{макс}}$ на 40–50 мВ в направлении более отрицательных Е. Согласно расчетам по формулам (2) и (4), потенциалы $E_1^{\text{макс}}$ и $E_2^{\text{макс}}$ раздвоенного максимума, независимо от величины a , соотношения V_1^0/V_2^0 , а также от X_1 , совпадают с точностью до 3–5 мВ с потенциалами максимумов индивидуальных граней /4,6,20,2I/. Следовательно, с ростом $\Delta E^{\text{макс}}$ для индивидуальных граней, выходящих на поверхности КДЭ, увеличиваются отклонения системы КДЭ/адсорбат от модели параллельных конденсаторов. При адсорбции ТБС на КДЭ эффект расщепления максимума на С,Е-кривой отсутствует. Потенциалы нерасщепленного максимума зависят от соотношения X_1/X_2 , причем в широкой области X_1 ($X_1 > 0,3$) максимумы находятся ближе к максимумам более активной грани, т.е. адсорбция-десорбция ТБС на КДЭ в широкой области X_1 определяется десорбцией адсорбата с более активного участка поверхности. Эти результаты согласуются с расчетами по формулам (2) и (4).

Однако, аналогично ДМЭ, при адсорбции ЦГ, БА и ТБС на КДЭ расчет и опыт хорошо совпадают в области E_M и при высоких –Е при отсутствии органического вещества на поверхности КДЭ. В растворах фонового электролита соотношение (2) для КДЭ и ДМЭ выполняется точно /8/.

В свете изложенного можно предположить, что описанные расхождения в области $E^{\text{макс}}$ обусловлены неаддитивностью дополнительных емкостей на разных гранях КДЭ и ДМЭ. Ослабление раздвоения катодного максимума $S_{\text{ЦГ}}^{\text{экс}}$, Е-кривых на КДЭ связано, по-видимому, с поверхностной миграцией и диффузией через раствор молекул адсорбата с более активной грани (OII) на свободную от адсорбата менее активные грани (IOI) или (III), где аттракционное взаимодействие между адсорбированными молекулами является более сильным. В результате этого

условие возникновения максимума $\Theta_1=0,5$ для менее активной грани (IOI) или (III) достигается при более отрицательных, а на более активной грани (OII) при менее отрицательных потенциалах, чем на соответствующих индивидуальных гранях. На рис.5 представлены зависимости степени заполнения поверхности адсорбатов от E для индивидуальных граней, а также для модельных ПК электродов, которые получены в предположении, что общая степень заполнения ПК поверхности $\Theta_{ПК}$ является суммой парциальных Θ_1

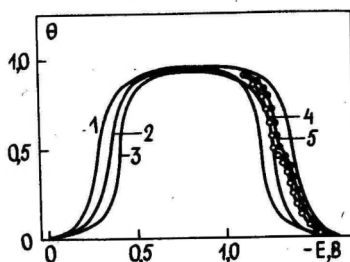
$$\Theta_{ПК} = \sum_1 X_1 \Theta_1 . \quad (5)$$

При адсорбции ЦГ, БА и ТЭС на поверхности монокристаллических электродов из висмута адсорбционно-десорбционные максимумы на C_1, E -кривых наблюдается при степенях заполнения $\Theta_1 \sim 0,5$, поскольку в этом случае максимально произведение $\Theta_1(I-\Theta_1)$, а также производная $(d\Theta_1/dE)_C$ /3/. Для КДЭ производная $(d\Theta_{ПК}/dE)_C$ дважды проходит через максимум (рис. 5), однако на рассчитанных по формуле (6)

$$C_{ПК} = C_{O,ПК}(I-\Theta_{ПК}) + C'_{ПК}\Theta_{ПК} + \frac{[C_{e,ПК} + C'_{ПК}(E_{M,ПК} - E_{O,ПК})]^2}{RT \Gamma_{M,ПК}} \cdot \frac{\Theta_{ПК}(I-\Theta_{ПК})}{I-2\Theta_{ПК}(I-\Theta_{ПК})} . \quad (6)$$

$C_{ПК}^{расч}$, E -кривых адсорбционные максимумы не расщепляются, и

Рис.5. Зависимость заполнения поверхности в 0,05 М водном растворе Na_2SO_4 с добавкой 0,03 М ЦГ для граней монокристалла (OII) - (1); (IOI) - (2); (III) - (3) и для модельных ПК электродов 0,5(OII)+0,5(IOI) - (4) и 0,5(OII)+0,5(III) - (5), рассчитанные по ур. (5) при $E = const$.



$E_{ПК}^{макс}$ соответствует условию $\Theta_{ПК} \sim 0,5$. Этот результат противоречит эксперименту и для двугранного электрода более точно применимо уравнение (2) или (4), хотя и при помощи

этих уравнений не удается описать зависимость $E_1^{\text{макс}}$ и $E_2^{\text{макс}}$ от доли X_1 , а также от $\Delta E^{\text{макс}}$ для отдельных граней модельного электрода.

В пользу перераспределения адсорбционного равновесия между различными гранями говорит еще тот факт, что при уменьшении разности $E^{\text{макс}}$ индивидуальных граней, т.е. при уменьшении разности Θ_1 на разных гранях КДЭ при $E = \text{const}$ улучшается совпадение расчета с опытом.

Интегрированием $C_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}$, E -кривых модельных электродов по методике /3/ были найдены кривые зависимости заряда поверхности $q_{0, \text{ПК}}$ от E при $\Theta = 0$, а также в присутствии ЦГ. Согласно данным рис. 6, в области потенциалов расщепленного максимума на $q_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}$, E -кривой наблюдается задержка. Глубина задержки на $q_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}$, E -кривой с ростом $\Delta E^{\text{макс}}$ для отдельных граней увеличивается. В отличие от рассмотренного в работе /22/ случая, потенциал максимальной адсорбции E_M для ЦГ, ТБС и БА на КДЭ или ДМЭ висмута мало зависит от c ($\Delta E_M \sim 30$ мВ). Это связано с тем, что дисперсия потенциалов максимальной адсорбции разных граней относительно небольшая (~ 50 мВ) /16-18/, а также с тем, что для отдельных граней разность удельной емкости в растворе фона и при предельном заполнении поверхности граней модельного ПК электрода относительно умеренна. По-этому в случае модельных ПК электродов для расчета $\Theta_{\text{ПК}} = \sum_1 \Theta_1 X_1$ при $E_M = \text{const}$ в хорошем приближении применимо уравнение (7)

$$\Theta_{\text{ПК}} = \frac{\sum_1 (C_{0,1} - C_1') \Theta_1 X_1}{C_{0, \text{ПК}} - C_{\text{ПК}}'} \quad (7)$$

Интегрированием $q_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}$, E -кривых по методике работы /3/ были найдены электрокапиллярные кривые КДЭ и ДМЭ в присутствии ЦГ, ТБС и БА в растворе. Двукратное интегрирование $C_{\text{ПК}}^{\text{ЭКСП}}$, E -кривых приводит к исчезновению задержек на электрокапиллярных кривых даже при тех случаях, когда наблюдается явное расщепление адсорбционных максимумов и форма электрокапиллярных кривых различных граней монокристалла и для модельной ПК поверхности висмута отличаются мало.

2. Изотермы адсорбции для поверхности модельных ПК электродов

Экспериментальные изотермы адсорбции были рассчитаны по модели параллельных конденсаторов /3, 6, 22/ по уравнению

$$\theta_{\text{ПК}} = (C_{\text{ПК}}^0 - C_{\text{ПК}}^C) / (C_{\text{ПК}}^0 - C_{\text{ПК}}^*) \quad (8)$$

где $C_{\text{ПК}}^0$ и $C_{\text{ПК}}^C$ являются емкостями ПК электрода при потенциале максимальной адсорбции в растворах без добавки и с добавкой органического вещества. $C_{\text{ПК}}^*$ для ДМЭ и КДЭ найдена экстраполяцией кривой зависимости $I/C_{\text{ПК}}$ от I/c при $E=E_M$ на $I/c=0$, а также по формуле $C_{\text{ПК}}^* = X_1 C_1^* + X_2 C_2^*$. Полученные по различным путям величины $\theta_{\text{ПК}}$ удовлетворительно совпадают. Необходимо отметить, что значения E_M для ЦГ, БА и ТЭС на гранях (III), (OII) и (IOI) отличаются мало, что позволяет пренебречь дополнительной емкостью и применить экспериментальные $C_{\text{ПК}}^*$, E -кривые для расчета общей степени заполнения поверхности $\theta_{\text{ПК}}$ при $E_M = \text{const}$.

На экспериментальных, а также рассчитанных по формулам (3) и (5) изотермах наблюдается задержка, начало которой зависит от доли выхода граней /7/. Чем больше отношение X_1/X_2 , тем выше $\theta_{\text{ПК}}$, при которой начинается загиб. По мере роста адсорбционной неоднородности, характеристикой которой можно считать соотношение V_1^0/V_2^0 , длина загиба на изотерме возрастает.

Однако необходимо отметить, что использование уравнения Фрумкина в координатах зависимости $\theta_{\text{ПК}}$ от $u=c/c_{\theta=0,5}$ для определения a и B по форме изотермы адсорбции необосновано, так как на каждом однородном участке энергетически неравномерно неоднородной поверхности электрода адсорбция подчиняется уравнению Фрумкина, а общая степень заполнения $\theta_{\text{ПК}}$ определяется как сумма $\theta_{\text{ПК}} = \sum \theta_1 X_1$. Согласно уравнению (5), величины $\theta_{\text{ПК}}$ и $c_{\theta=0,5}$ для такого электрода зависят от доли выхода граней и являются усредненными, поэтому и рассчитанные по изотерме Фрумкина адсорбционные параметры являются кажущимися.

Для анализа рассчитанных изотерм адсорбции целесообразно применить выпрямляющие координаты зависимости $\ln[\theta_{\text{ПК}}/(1-\theta_{\text{ПК}})c]$ от $\theta_{\text{ПК}}$.

Согласно данным рис.7, рассчитанные и экспериментальные изотермы электродов, состоящих из граней (OII) и (III) или (IOI), находятся между парциальными изотермами адсорбции для граней (OII) и (III) или (IOI). Суммарная изотерма состоит из двух линейных областей, отвечающих, соответственно, преимущественному заполнению более поверхностно-активного участка поверхности (OII) при низких $\theta_{\text{ПК}}$ и заполнению менее поверхностно-активного участка поверхности (III) или (IOI) при вы-

соких $Q_{\text{ПК}}$. На изотермах наблюдается загиб, начало которого зависит от X_I . Чем больше X_I , тем выше $Q_{\text{ПК}}$, при котором начинается загиб. Длина загиба зависит от различия адсорбционной активности адсорбата на гранях модельного ПК электрода. Согласно данным рис. 7 и таблиц 1 и 2, с ростом отношения V_1^0/V_2^0 при переходе от ТЭС к ЦГ длина загиба на изотермах возрастает. В случае адсорбции одного и того же соединения на разных модельных электродах по мере роста адсорбционной неоднородности ПК электрода длина загиба на изотерме возрастает /7, 21/.

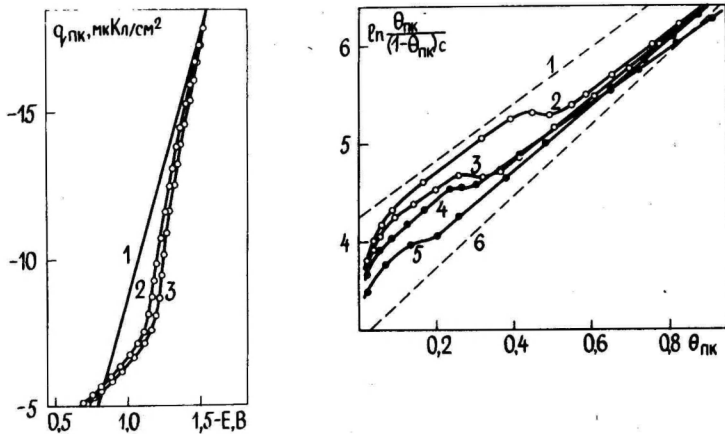


Рис. 6. Зависимость заряда поверхности от E для ДМЭ II: I - 0,05 М Na_2SO_4 и с добавками ЦГ: 0,05 - (2) и 0,1 М - (3).

Рис. 7. Изотермы адсорбции ЦГ на висмуте: I - грань (OII); 2 - 0,7(OII)+0,3(III); 4 - 0,3(OII)+0,7(III); 6 - грань (III); 7 - [0,5(OII) и 0,5(III)]; (ДМЭ I). 3 - расчет при $V_1^0=70$ и $V_2^0=20$ л/моль; $a_1^0=1,45$; $a_2^0=1,82$; $X_I=0,68$; $a_3^0=2,0$; $V_3^0=110$ л/моль; $X_3=0,04$; 5 - расчет при $V_1^0=70$ и $V_2^0=20$ л/моль; $a_1^0=1,45$; $a_2^0=1,82$; $X_I=0,2$ и изотермы адсорбции ТЭС на висмуте: 8 - грань (OII); 9 - 0,7(OII)+0,3(III); 10 - 0,3(OII)+0,7(III); II - грань (III).

Согласно уравнению (3), значение $\ln(Q_{\text{ПК}}/(1-Q_{\text{ПК}})c)$ при $Q_{\text{ПК}}=0$ позволяет определить эффективное значение константы адсорбционного равновесия V' . Величины V_I^0 в таблице 2, найденные из начальной линейной области изотерм, увеличиваются с ростом доли X_I ; а зависимости V_I^0 от X_I для ЦГ, БА и ТЭС

Таблица 2

Адсорбционные параметры модельных ПК электродов

Адсорбат	Комбинация граней	X_I $\pm 0,05$	a'_I	V'_I , л/моль	a'_2	V'_2 , л/моль
ЦП	(OII) + (III)	0,3	1,44	50,1	1,72	29,6
	КДЭ I	0,50	1,36	68,1	1,56	28,1
	(OII) + (IOI)	0,8	1,43	68,0	1,58	27,0
	КДЭ II	0,35	1,68	64,0	1,42	46,0
	(OII) и (IOI)	0,45	1,46	66,5	1,60	44,7
	ДМЭ II	0,5	1,68	56,8	1,68	41,23
ТЭС	(IOI) + (OOI)	0,55	1,60	43,0	1,72	33,11
	КДЭ III	0,3	-	-	1,40	2,9
	(OII) + (III)	0,5	1,46	3,7	1,30	3,3
БА	КДЭ I	0,7	1,42	4,1	1,32	3,8
	(OII) + (III)	0,35	-	-	1,34	84,8
	КДЭ I	0,45	0,99	124	1,42	91,8
		0,75	1,06	134	-	-

являются линейными. По мере уменьшения соотношения V'_I/V'_2 при переходе от БА к ТЭС, зависимость V'_I от доли X_I уменьшается. Эффективные значения константы адсорбционного равновесия V'_2 найденные из второй линейной области изотерм, не зависят от доли X_I , однако численное значение V'_2 несколько выше, чем V'_2 для грани (III) или (IOI) /16-18/. Эффективные значения a'_I найденные из начальной линейной области экспериментальных изотерм, в отличие от рассчитанных a'_I , относительно мало зависят от X_I и в хорошем приближении совпадают со значениями адсорбционной постоянной для грани (OII).

Однако, в отличие от рассчитанных изотерм, экспериментальные изотермы для КДЭ при низких $\theta_{ПК}$ ($\theta_{ПК} \leq 0,15$) нелинейны и искривляются в направлении пониженных значений $\ln[\theta_{ПК}/(1-\theta_{ПК})c]$, а при $\theta_{ПК} \geq 0,15$, значения $\ln[\theta_{ПК}/(1-\theta_{ПК})c]$ несколько выше, чем теоретически рассчитанные. Совпадения опытной и рассчитанной изотерм можно добиться только с учетом поправок и, согласно расчетам, значения a'_3 и V'_3 должны превышать соответствующие параметры для граней модельного электрода, а доля X_3 находится в пределах $0,01 \leq X_3 \leq 0,05$.

Экспериментальные изотермы для ДМЭ при низких $\Theta_{ПК}$ практически линейны (рис. 7, кривая 7) и во всей области $\Theta_{ПК}$ и значительно меньше отклоняются от рассчитанных по модели параллельных конденсаторов изотерм, чем экспериментальные изотермы для КДЭ. Следовательно, отклонение начального участка изотермы от линейной для КДЭ, по всей вероятности, обусловлено тем, что при низких $\Theta_{ПК}$ адсорбция в области вершины клина может иметь неравновесный характер, обусловленный поверхностной миграцией молекул адсорбата, поскольку им энергетически выгоднее адсорбироваться на активной грани (011), однако более сильное притягательное взаимодействие адсорбированных молекул ЦГ на грани (111) или (101), чем на грани (011) благоприятствует адсорбции молекул ЦГ, БА и ТБС на грани (111) или (101). В пользу перераспределения адсорбционного равновесия говорит тот факт, что с уменьшением соотношения V_1^0/V_2^0 отклонение начального участка изотермы от линейности уменьшается. Отметим еще, что электрохимическая полировка приводит к ступенчатой топологии поверхности в области вершины клина, вследствие чего значительно возрастает доля поверхности X_3 , на которой разрушено строение адсорбционного слоя. Удельная свободная энергия на таких ступенчатых поверхностях является более высоким, чем у сингулярных монокристаллических областей поверхности /23,24/, что экспериментально наблюдается в виде повышенных значений V_3^0 и a_3^0 .

3. Адсорбция ЦГ на поверхности химически травленных граней и на ступенчатых ПК электродов

Для заметного увеличения доли переходной области между отдельными монокристаллическими участками (гранями) на поверхности электродов были проведены измерения на поликристаллических поверхностях, полученных химическим травлением граней (111), (001) и (011) монокристалла висмута с концентрированной HNO_3 (электроды типов ХТВ-I, ХТВ-II и ХТВ-III, соответственно). Такая обработка граней (111), (001) и (011) приводит к заметному увеличению доли переходной области между отдельными монокристаллическими участками на поверхности электрода и к образованию поверхности с широко развитой геометрической шероховатостью /25,26/. Нами были также исследованы электроды с поликристаллической поверхностью, полученные пересечением зоны (111)-(011) с плоскостью, находящейся под углом I; 3; 5; 10 и 15° относительно грани (111) (ВКЭ-I), а

также пересечением зона (OOI)-(OII) с плоскостью, находящейся под углом 1; 3; 5; 10 и 15° относительно грани (OOI) (ВПКЭ-II). Электрохимическая полировка таких электродов приводит к ступенчатой топографии поверхности, где каждая ступенька vicinalной плоскости ограничена гранью с более низкими индексами. В случае ВПКЭ-I на террасе грань (III), на ступеньке грань (OII), в случае ВПКЭ-II на террасе грань (OOI), на ступеньке грань (OII). Изменяя направление пересечения можно варьировать состав граней на поверхности ПК электрода, изменяя угол пересечения можно варьировать соотношение долей граней, выходящих на ступенчатой поверхности ПК электрода.

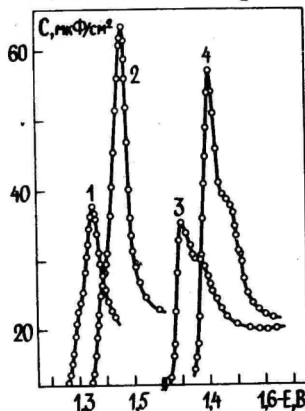
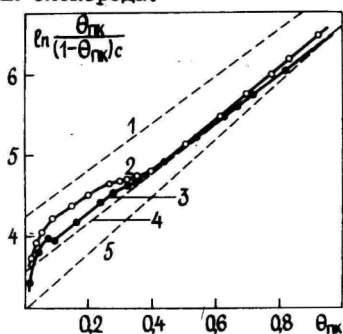


Рис. 8. Изотермы адсорбции ЦГ на висмуте: 1 - грань (OII); 2 - XTB II; 3 - XTB I; 4 - грань (OOI); 5 - грань (III).

Рис. 9. С_{ПК}, E-кривые при адсорбции ЦГ на XTB I - (1,2) и на XTB II (3,4) при с_{ЦГ}: 1,3 - 0,05 М и 2,4 - 0,1 М.

На рис. 8 приведены изотермы адсорбции ЦГ на химически травленной поверхности граней (III) и (OOI). Согласно данным рисунка, изотермы для XTB-I и XTB-II находятся между парциальными изотермами граней (OII) и (III). Изотерма состоит из двух практически линейных участков, однако переход от первой линейной области изотермы к второму линейному участку происходит плавно и в широкой области $\theta_{\text{ПК}}$. С ростом длительности травления граней с HNO_3 увеличивается $\theta_{\text{ПК}}$, при котором начинается загиб. На начальном участке $0,02 \leq \theta_{\text{ПК}} \leq 0,15$ изотермы нелинейны и искривляются значительно больше

в направлении пониженных значений $\ln[\theta_{ПК}/(1-\theta_{ПК})c]$, чем в случае адсорбции ЦГ на КДЭ. На кривых емкости ХТВ-I (рис.9) наблюдаются относительно расширенные основные максимумы, а также задержки при более положительных и более отрицательных потенциалах, чем потенциалы основного максимума. В случае ХТВ-II наблюдается расщепление максимума, однако потенциалы более положительного максимума $E_2^{МАКС}$ сдвинуты приблизительно на 30 мВ в сторону более отрицательных потенциалов, чем потенциал максимума грани (OOI). Эти экспериментальные результаты говорят о том, что поверхность химически травленного электрода является более энергетически неоднородной, чем КДЭ. Более плавный переход от одной линейной области изотермы к другой, а также расширенная форма основного максимума на С,Е-кривых, говорят о более равномерном спектре поверхностной энергии травленного электрода, чем КДЭ.

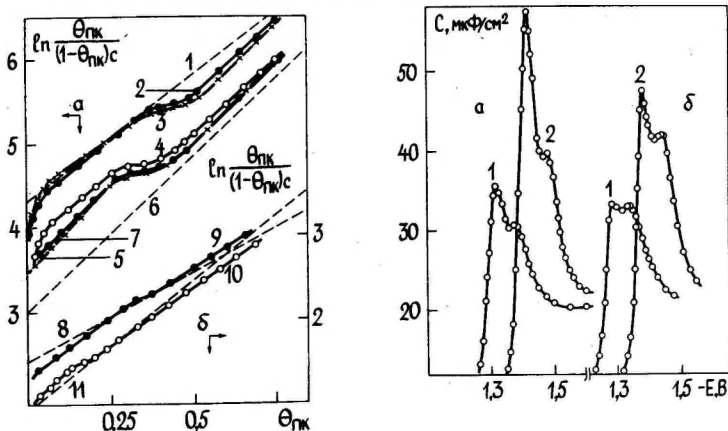


Рис.10. Изотермы адсорбции ЦГ на висмуте: 1 - грань (OOI); 6 - грань (III); 2,3 - на (OOI)-(OOI)^{30°} и 4,5 - на (III)-(OOI)^{30°} при угле пересечения 10° (2,4) и 3° (3,5) относительно грани (OOI) и (III), соответственно.

Рис.11. С_{ПК},Е-кривые с добавками ЦГ в растворе 0,05 - (1) и 0,1 М - (2) на (OOI)-(OOI)^{30°} зоне. Плоскость пересечения зоны 3° (а) и 10° (б) относительно грани (OOI).

Наличие четко выраженных загибов, приведенных на рис.10 изотермах адсорбции ЦГ на электрохимически полированной поверхности ВКЭ I и ВКЭ II, а также то, что суммарная изо-

терма состоит из двух практически линейных участков, подтверждают предположение о менее широком, но более неравномерном спектре поверхностной энергии, чем в случае электродов с химически травленной поверхностью. Увеличение угла плоскости пересечения от 1° до 15° для ВПКЭ I и ВПКЭ II приводит к росту $\Theta_{ПК}$, при котором начинается загиб, поскольку увеличивается суммарная доля грани (OII), выходящейся на боковых ступеньках ВПКЭ. О неравномерной энергетической неоднородности поверхности ВПКЭ свидетельствует также форма адсорбционных максимумов на С,Е-кривых, поскольку при адсорбции ЦГ на ВПКЭ наблюдается эффект расщепления катодных и анодных адсорбционно-десорбционных максимумов (рис. II). Сходство формы адсорбционных изотерм и найденных из них адсорбционных параметров позволяет предположить, что на поверхности ВПКЭ в основном преобладают адсорбционные центры двух типов, т.е. грани (III)

Таблица 3

Типы ПК электродов и адсорбционные параметры адсорбции ЦГ

Тип электрода	$\Theta_{ПК}^{загиб}$	a_1'	B_1' , л/моль	a_2'	B_2' , л/моль
Химически травленная грань (OOI) (ХТВ-II)	0,25	1,30	55,14	1,64	32,16
Химически травленная грань (III) (ХТВ-I)	0,30	1,70	38,08	1,60	27,77
(OOI)-(OII) зона (ВПКЭ II) 3° отн. плоскости (OOI)	0,20	1,40	55,2	1,64	32,2
(OOI)-(OII) зона (ВПКЭ II) 30° отн. плоскости (OOI)	0,45	1,44	60,4	1,60	41,6
(III)-(OII) зона (ВПКЭ I) 3° отн. плоскости (III)	0,13	1,68	38,70	1,69	30,56
(III)-(OII) зона (ВПКЭ I) 15° отн. плоскости (III)	0,25	1,68	44,8	1,65	34,81

и (OII) на ВПКЭ-I и грани (OOI) и (OII) на ВПКЭ II (табл.3).

Химическое травление ВПКЭ приводит к значительно более плавному переходу от одной линейной области изотермы в другую в широком интервале $\Theta_{ПК}$, к растяжению основного максимума адсорбции-десорбции на С,Е-кривых, а также к исчезновению эффекта расщепления максимумов и значительно большему откло-

нению изотермы от линейного хода при малых $\Theta_{\text{ПК}}$ в направлении пониженных значений $\ln[\Theta_{\text{ПК}}/(1-\Theta_{\text{ПК}})c]$. Следовательно, химически травленный ВПКЭ, в отличие от электрохимически полированного ВПКЭ, характеризуется более широким и более равномерным спектром поверхностной энергии, поскольку на травленной поверхности выходят также участки с большим числом поверхностных дефектов /23-26/. При электрохимической полировке травленной ВПКЭ поверхности в первую очередь растворяются эти дефектные участки, и на изотермах наблюдаются более четко выраженные задержки, а также эффект расщепления максимумов.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о существенной зависимости формы изотермы адсорбции и явления расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов от соотношения ряда адсорбционных параметров, а также от геометрического строения модельного электрода.

Л и т е р а т у р а

- I. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Popov A. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1983, v. 145, p. 225.
2. Frumkin A. *Z. phys. Chem.*, 1925, B.116, S.466.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, 333 с.
4. Batrakov V.V., Damaskin B.B. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1975, v. 65, p. 361.
5. Леви М.Д., Дамаскин Б.Б., Багоцкая И.А. Итоги науки и техники. Серия электрохимии, т. 19, М.: ВИНТИ, 1983, с.3.
6. Алумаа А.Р., Луст Э.Й., Палтусова Н.А., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1983, т. 19, с. 1582.
7. Луст Э.Й., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1986, т. 22, с. 411.
8. Луст Э.Й., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1986, т. 22, с. 565.
9. Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1975, т. II, с. 1009.
10. Пуллэритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. *Электрохимия*, 1969, т. 5, с. 886.
- II. Батраков В.В., Фрумкин А.Н., Сиднин А.И. *Электрохимия*, 1974, т. 10, с. 216.
12. Пальм У.В., Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э. *Электрохимия*, 1973, т. 9, с. 1393.
13. Алумаа А.Р., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1974, т. 10, с. 1871.
14. Сальве М., Алумаа А., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, вып. 289, с. 54.
15. Эрлих Ю.Й., Пальм У.В. *Электрохимия*, 1974, т. 10, с. 1866.

16. Луст Э.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1985, т.21, с.1381.
17. Луст Э.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т.22, с.407.
18. Луст Э.И., Эрлих Ю.И., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 695.
19. Valette G., Namelin A. J.Electroanalyt.Chem., 1973, v.45, p. 301.
20. Паст У.Э., Некрасова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 250.
21. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Луст Э.И. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 385.
22. Батраков В.В., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1975, т. II, с. 1425.
23. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 207.
24. Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец В.Н., Хижный В.К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат, 1973, с. 6.
25. Пальм У.В., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1074.
26. Тер Аюлян М.Н., Севастьянов Э.С. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 1106.

Поступила 24/IX 1986 г.

ADSORPTION OF CYCLOHEXANOL, BUTYL ACETATE
AND TERTIARY BUTYL ALCOHOL
ON POLYCRYSTALLINE MODEL SURFACE OF BISMUTH

E.Lust, U.Palm

S u m m a r y

Adsorption of some organic compounds on the polycrystalline (PC) model electrodes was studied by the impedance method. The PC model electrodes of various combinations of the bismuth single crystal planes were prepared by cutting from the massive bismuth single crystal. Measurements were carried out on the electrochemically polished two-plane electrodes.

It was found that capacity curves calculated by the experimental data for individual single crystal planes in the presence of organic compounds, were in a good agreement with the experimental capacity curves at the potentials more negative and positive than the potentials of the adsorption-desorption maxima E^{\max} . At E^{\max} theoretical capacity values are higher than experimental ones. In the adsorption isotherms both in experimental and calculated for the two-plane electrodes the bents were observed, the characteristics of which depended on the surface crystallography and adsorption parameters of organic compounds studied.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ
НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

У.Пальм, М.Вяэртнуу, М.Салве, К.Анни
Э.Юридо, М.Пярноя, К.Дуст

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Представлен короткий обзор результатов, полученных при изучении адсорбции неорганических ионов на висмутовом электроде из различных растворителей. Приведены параметры вириальной изотермы адсорбции и характеристики плотного слоя при специфической адсорбции ионов. Проанализированы причины, вызывающие зависимость этих параметров от природы иона и растворителя.

В течение многих лет в Лаборатории электрохимии ТТУ широко изучена адсорбция неорганических ионов из водных и ряда неводных растворов на каплевидном висмутовом электроде, а в последние годы также на отдельных гранях монокристалла висмута. Этими исследованиями накоплен обширный экспериментальный материал, теоретической обработкой которого определены основные количественные характеристики по адсорбции анионов галогенидов и SCN^- , а также катионов щелочных металлов в водной, различных спиртовых и некоторых апротонных средах для широкой области зарядов электрода и концентраций электролита. В настоящей работе на основе этого материала выведены основные закономерности влияния различных факторов на адсорбцию ионов на висмутовом электроде.

I. Методы расчета адсорбции ионов, параметров
адсорбционной изотермы и плотной части двойного слоя

Все экспериментальные данные по адсорбции ионов на висмутовом электроде получены методом измерения зависимости дифференциальной емкости электрода C от его потенциала E в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Большинство результатов получены в растворах с постоянной ионной силой, варьируя относительную концентрацию поверхностно-активного и поверхностно-неактивного компонентов, согласно формулам

$$m c M K^* A + (1-m) c M K A, \quad (1)$$

$$m c m K A^* + (1-m) c M K A, \quad (2)$$

где c — общая концентрация смеси, m равен c_{K^*A}/c_{KA} или c_{KA^*}/c_{KA} , K^* и A^* — поверхностно-активные катион и анион, K и A — соответствующие индифферентные ионы. В основном измерении на Vi -электроде проведены при $c=0,1$ М, за исключением случаев, когда была изучена зависимость закономерностей адсорбции от c , или когда низкая растворимость солей в неводных средах ограничивала приготовление $0,1$ М растворов.

Расчет заряда специфической адсорбции q_1^i был осуществлен термодинамической обработкой /1,2/ экспериментальных C, E -кривых. В некоторых случаях значения q_1^i были рассчитаны по новой методике /3/, которая исключает из расчетов операцию графического дифференцирования, однако предполагает точное подчинение рассматриваемой системы выбранной изотерме адсорбции и модели плотного слоя.

Для определения величин, количественно характеризующих взаимодействия ион-металл и ион-ион на поверхности металла (константа адсорбционного равновесия β и коэффициент отталкивания B , соответственно), значения q_1^i были сопоставлены с различными видоизменениями вириальной изотермы. Физически наиболее обоснованной и согласованной с моделью плотного слоя Грэма-Парсонса /4/ следует считать изотерму, учитывающую энергию прохождения иона через диффузный слой /5/

$$\ln(q_1^i/z_1 m c) + z_1 F \Psi_0 / RT = \ln \beta - 2B q_1^i / z_1, \quad (3)$$

где z_1 — зарядовое число адсорбирующегося иона, Ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Сопоставлением экспериментальных данных с изотермой (3) при постоянном заряде поверхности электрода q для всех изученных систем были рассчитаны основные параметры адсорбции $\ln \beta_{q=0}$ и B .

Характеристики плотного слоя при адсорбции ионов были определены на основе модели Грэма-Парсонса /4/ по уравнениям

$$\Psi^u = q/K_{02} + q_1^i/K_{12}, \quad (4)$$

$$(x_2 - x_1)/x_2 = K_{02}/K_{12}. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) Ψ^u — скачок потенциала в плотном слое, K_{02} и K_{12} — интегральные емкости всего плотного слоя и пространства между двумя плоскостями Гельмгольца, соответственно, а x_1 и x_2 являются расстояниями внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода. Емкость K_{12} мо-

жет быть рассчитана и из уравнения /6/

$$d \ln q / dq = z_1 F / RT K_{12} \cdot \quad (6)$$

Как ранее было показано /7/, при перезарядке поверхности электрода ($|q_1^1| > |q|$) становится вероятным втягивание противоионов в плотный слой специфически адсорбированными ионами (эффект втягивания противоионов). В этом случае изменяется распределение потенциала в двойном слое и Ψ_0 -потенциал в изотерме (3) в первом приближении можно рассчитать по соотношению /8/

$$\Psi_0 = (2RT/F) [\operatorname{arcsinh}(q/2A\sqrt{\epsilon}) + q_1^1 / \sqrt{4A^2\epsilon + q^2}], \quad (7)$$

где $A = \sqrt{\epsilon RT / 2\pi}$, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость растворителя. Параметры плотного слоя, как показано в работе /9/, могут и при наличии эффекта втягивания быть рассчитаны по уравнению (4), однако предпочтительнее в этом случае применить для расчета K_{12} уравнение (6). Учет втягивания противоионов в плотный слой изменяет получаемые характеристики тем более, чем ниже ϵ данного растворителя, по-этому соответствующие исправления учтены прежде всего в расчетах в случае спиртовых растворителей.

Если отдельно не отмечено, то приведенные ниже данные относятся к каплевидному электроду с поликристаллической поверхностью. Рассматривается адсорбция катионов щелочных металлов, анионов галогенидов и SCN^- в следующих средах: вода, спирты (от метанола до 1-бутанола, включая 2-пропанол), диметилформамид (ДФМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и ацетонитрил (АН). Отметим, что значения некоторых параметров в таблицах незначительно отличаются от величин, приведенных в наших более ранних работах. Это обусловлено тем, что в данной работе ряд проведенных раньше расчетов был пересмотрен (например, вместо графического дифференцирования применялось численное на ЭВМ и т.д.).

2. Закономерности адсорбции катионов в различных растворителях

На каплевидном висмутовом электроде изучена адсорбция катионов Cs^+ , Rb^+ , K^+ и Na^+ . Ионом сравнения служил катион лития, который не обладает заметной поверхностной активностью на висмуте в области экспериментально достигаемых зарядов поверхности. В воде и апротонных растворителях адсорбция катионов относительно низка, так что количественные данные

можно получить лишь для катионов Cs^+ . Данные для других катионов получены в основном в спиртовых растворителях. В случае неводных растворителей измерения ограничены также низкой растворимостью соответствующих солей. Приведенные ниже данные относятся к $c=0,01 \text{ M}$ (Cs^+ /этанол), $c=0,05 \text{ M}$ (K^+ /I-бутанол) и $c=0,1 \text{ M}$ (остальные системы). Поскольку в случае катионов параметры адсорбции и плотного слоя практически не зависят от c /6/, то все результаты с удовлетворительной точностью являются сопоставляемыми. В случае спиртов учтен также эффект втягивания противоионов в плотный слой.

Адсорбция катионов цезия из различных растворителей изучена в основном в работах /3,6,10-12/. На рис.1 приведены q_1^+ , m -кривые для адсорбции катионов Cs^+ в ряде растворителей, а в таблице I суммированы основные характеристики адсорбции и плотного слоя. В ДМСО адсорбция Cs^+ настолько слаба, что количественных расчетов провести нельзя, а в АН и высших спиртах растворимость солей цезия слишком мала для проведения соответствующих измерений. Приведенные данные показывают, что наиболее выражена адсорбция Cs^+ из спиртовых растворителей.

Таблица I
Параметры плотного слоя и адсорбции катионов Cs^+

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	$B,$ нм ² /ион	$K_{02},$ мкФ/см ²	$K_{12},$ мкФ/см ²	$(x_2-x_1)/x_2$
H_2O	-4,0	2,0	19,9	93	0,21
CH_3OH	-4,5	2,2	11,7	65	0,18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-4,0	2,7	10,1	45	0,23
ДМФ	-15,2	3,4	10,8	42	0,26

Данные в таблице (кроме $\ln \beta_{q=0}$) относятся к $q = -12 \text{ мкКл/см}^2$.

Значительная поверхностная активность катионов щелочных металлов при зарядах $-q > 5-10 \text{ мкКл/см}^2$ в спиртах позволяет получить количественные данные и для других катионов. Изучению адсорбции катионов K^+ из различных спиртов посвящены работы /10,13,14/. На рис.2 приведены q_1^+ , m -кривые для адсорбции катионов K^+ при $q = -10 \text{ мкКл/см}^2$, а в таблице 2 - основные адсорбционные и двойнослойные характеристики для того же заряда (кроме $\ln \beta_{q=0}$). Как следует из приведенных данных, адсорбция катионов K^+ сильно увеличивается с ростом длины углеводородного радикала в молекуле спирта. Рост значений q_1^+ и

$\ln \beta_{q=0}$ сопровождается увеличением величин B , $(x_2-x_1)/x_2$ и понижением емкости K_{I2} . Разветвление углеводородной цепи ослабляет адсорбцию K^+ , однако весьма слабо проявляется в значениях двойнослойных характеристик.

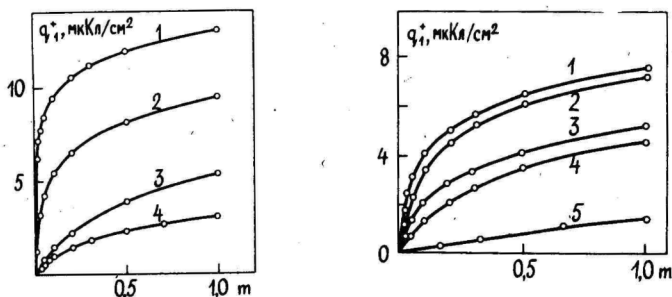


Рис.1. Зависимость заряда специфической адсорбции катионов Ca^{+} от m при $q=12$ мкКл/см² в различных растворителях: 1 - C_2H_5OH ; 2 - CH_3OH ; 3 - H_2O ; 4 - ДМФ.

Рис.2. Зависимость заряда специфической адсорбции катионов K^+ от m при $q=10$ мкКл/см² в различных спиртах: 1 - $I-C_4H_9OH$; 2 - $I-C_3H_7OH$; 3 - $2-C_3H_7OH$; 4 - C_2H_5OH ; 5 - CH_3OH .

Таблица 2
Параметры плотного слоя и адсорбции катионов K^+ из спиртов

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	B , нм ² /ион	K_{O2} , мкФ/см ²	K_{I2} , мкФ/см ²	$(x_2-x_1)/x_2$
CH_3OH	-5,8	0,65	11,3	73	0,15
C_2H_5OH	-5,6	1,00	9,9	57	0,175
$I-C_3H_7OH$	-5,0	1,05	9,9	56	0,175
$I-C_4H_9OH$	-4,2	1,25	9,7	52	0,185
$2-C_3H_7OH$	-5,3	1,15	9,4	54	0,175

Суммируя данные, полученные при изучении адсорбции катионов, можно вывести следующие общие закономерности:

- адсорбция катионов монотонно увеличивается с повышением $-q$ и m ;
- в пределах одного и того же растворителя адсорбция катионов увеличивается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$;
- для одного и того же иона адсорбция катионов увели-

чивается в ряду растворителей ДМСО < ДМФ < Н₂О < спирты;

г) в случае спиртов адсорбция катионов увеличивается с удлинением углеводородного радикала в молекуле спирта.

Основной причиной различия адсорбционной энергии в изученных растворителях является различная энергия сольватации ионов в этих средах /15-18/. Влияние других факторов при адсорбции катионов выражено относительно слабо /17/. Данные по энергиям сольватации различных катионов в различных средах вполне согласуются с результатами настоящей работы: в аprotонных растворителях катионы сольватированы заметно сильнее, чем в протонных /15, 16/, а понижение энергии сольватации катионов с увеличением числа атомов углерода в молекулах спиртов установлено экспериментально /19/.

Так как адсорбция катионов в области $q=0$ практически отсутствует, то крайне маловероятно образование при адсорбции ковалентной связи катион-металл. Поэтому основной причиной специфической адсорбции неорганических катионов следует считать проявление сил зеркального изображения. Проведенный нами расчет показал, что величина энергии сил зеркального изображения W при физически разумных параметрах плотного слоя весьма близка к стандартной свободной энергии ΔG_0^A адсорбции катионов. Так, принимая диэлектрическую проницаемость в плотном слое ϵ_{02} равной 4, а $x_2 \sim 5 \text{ \AA}$ (примерно такие значения найдены нами при изучении адсорбции тиомочевины) и используя данные таблицы I по адсорбции катионов Cs^+ в этаноле, получается для W значение 46 кДж/моль, а $\Delta G_0^A = 63$ кДж/моль. Сравнимость этих результатов свидетельствует о существенной роли сил зеркального изображения при специфической адсорбции катионов. Таким образом, катионы при адсорбции практически не десольватируются, однако все же происходит деформация сольватной оболочки, что приводит к зависимости расстояния x_1 от природы растворителя. Этот вывод согласуется с данными таблицы 2, откуда следует, что емкость K_{12} зависит от природы спирта больше, чем K_{02} , т.е. расстояние $x_2 - x_1$ более заметно изменяется при переходе от одного спирта к другому, чем расстояние x_2 .

Заметное влияние на величину адсорбции катионов оказывают через емкость K_{12} состояние растворителя в плотном слое и толщина плотного слоя. Интегрируя уравнение (6) при $K_{12} = \text{const}$ получаем соотношение

$$\ln \beta_q = \ln \beta_{q=0} + (z_1 F / RTK_{12}) \cdot q \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что на значение $\ln \beta_q$ оказывает существенное влияние емкость K_{I2} , особенно при высоких зарядах электрода, где и происходит адсорбция катионов. Поэтому в водных растворах, где K_{I2} высокая, значения q_1^+ для катионов Cs^+ при $q = -12$ мкКл/см² заметно меньше, чем в этаноле (рис.1), хотя $\ln \beta_{q=0}$ для этих растворителей равны (табл.1).

Закономерности адсорбции катионов тетраалкиламмония/20/ значительно отличаются от закономерностей адсорбции неорганических ионов и они в данном обзоре не рассматриваются.

3. Закономерности адсорбции анионов в различных растворителях

Адсорбция анионов на V_1 -электроде была в основном изучена из растворов с постоянной ионной силой при $c = 0,1$ М. Фоновым электролитом в водных растворах служил KF , в неводных средах — $LiClO_4$ (в метаноле применялись оба электролита). Хотя ион ClO_4^- при $q > 0$ на V_1 проявляет слабую поверхностную активность /21/, применение фторидов в неводных растворителях невозможно из-за их малой растворимости. Систематические данные на поликристаллической поверхности висмутового электрода получены для адсорбции галогенид-ионов I^- , Br^- , Cl^- и тиоцианат-иона SCN^- . Поскольку практически все анионы приводят к перезарядке поверхности электрода, то в соответствующих расчетах учтен эффект втягивания противоположно заряженных ионов в плотный слой.

Основные данные по адсорбции анионов I^- , Br^- и Cl^- были получены в работах /9,14, 22-27/. Во всех изученных растворителях адсорбция галогенидов увеличивается в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$. В качестве примера на рис.3 приведены $q_1^-, \lg \beta$ -кривые для этих ионов в двух растворителях с различными свойствами — этанола и ДМСО. В таблицах 3, 4 и 5 приведены основные характеристики адсорбции и строения плотного слоя при адсорбции анионов I^- , Br^- и Cl^- на поликристаллической поверхности каплевидного электрода. Поскольку емкость K_{O2} в пределах точности измерений не зависит от природы аниона, то она в таблице не включена, а приведена на рис.4 в виде K_{O2}, q -кривых. На рис.5 и 6 представлены зависимости $\ln \beta$ от q для анионов I^- и Cl^- . Величины B , K_{I2} и $(x_2 - x_1)/x_2$ в таблицах относятся к $q = 4$ мкКл/см².

Наряду с галогенидами на висмуте во многих растворителях изучена адсорбция SCN^- /9,14,21-26/. По сравнению с галогенидами при адсорбции SCN^- наблюдается более слабая зависимость $\ln \beta_{q=0}$ от природы растворителя, в неводных растворах

имеет место увеличение K_{I2} и понижение B . Основные параметры, характеризующие адсорбцию SCN^- , приведены в таблице 6.

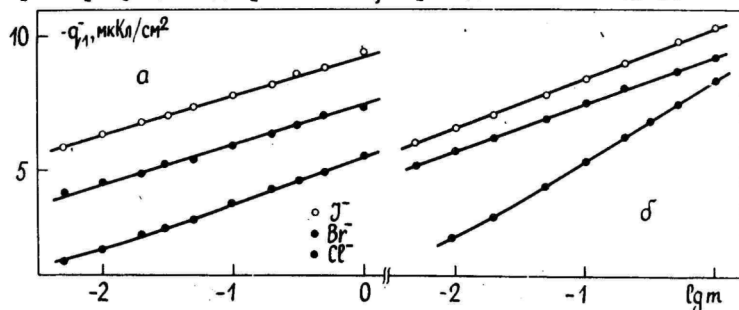


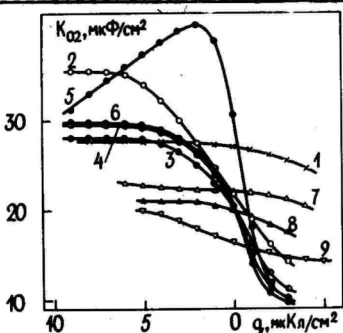
Рис.3. Зависимость заряда специфической адсорбции галогенидов при $q=4$ мкКл/см² от $lg m$ в этаноле (а) и ДМСО (б).

Таблица 3

Характеристики плотного слоя и адсорбции анионов I^-

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	B , нм ² /ион	$K_{I2,2}$ мкФ/см ²	$(x_2-x_1)/x_2$
H ₂ O	8,5	2,5	60	0,37
CH ₃ OH	10,6	9,0	25	0,70
C ₂ H ₅ OH	9,7	8,7	37	0,75
I-C ₃ H ₇ OH	8,8	6,7	41	0,72
I-C ₄ H ₉ OH	9,0	6,8	40	0,74
2-C ₃ H ₇ OH	8,0	5,0	45	0,84
ДМФ	14,9	7,2	29	0,72
ДМСО	11,4	6,1	38,5	0,60
АН	15,6	6,4	39	0,51

Рис.4. Зависимость емкости K_{O2} от q в различных растворителях: 1 - H₂O; 2 - CH₃OH; 3 - C₂H₅OH; 4 - I-C₃H₇OH; 5 - 2-C₃H₇OH; 6 - I-C₄H₉OH; 7 - ДМСО; 8 - ДМФ; 9 - АН.



Приведенные в таблицах 3-6 и на рисунках 3-6 результаты позволяют сделать следующие общие выводы по адсорбции анио-

нов на висмуте. Как и в случае катионов, адсорбция анионов монотонно увеличивается с ростом q и m . В пределах одного и того же растворителя величина адсорбции, а также характеризующий взаимодействие ион-электрод параметр $\ln \beta_{q=0}$ увеличивается в ряду ионов $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Положение иона SCN^- в

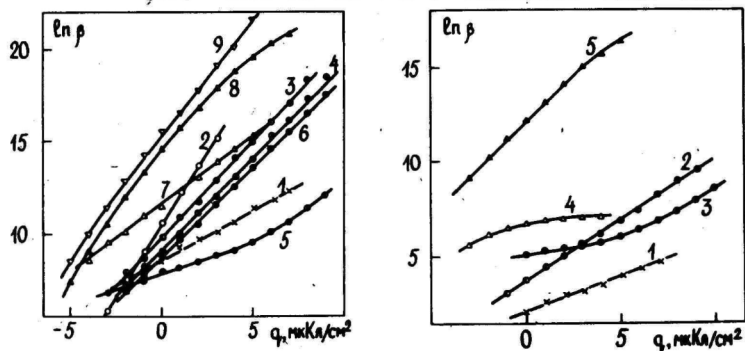


Рис. 5. Зависимость величины $\ln \beta$ для анионов Γ^- от q в различных растворителях: 1 - H_2O ; 2 - CH_3OH ; 3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4 - $\text{I}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 5 - $2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 6 - $\text{I}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 7 - ДМСО; 8 - ДМФ; 9 - АН.

Рис. 6. Зависимость величины $\ln \beta$ для анионов Cl^- от q в различных растворителях: 1 - H_2O ; 2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 - $2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 - ДМСО; 5 - ДМФ.

Таблица 4

Характеристики плотного слоя и адсорбции анионов Br^-

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	$\frac{B}{\text{нм}^2/\text{ион}}$	$\frac{K_{122}}{\text{мкФ/см}^2}$	$(x_2 - x_1)/x_2$
H_2O	4,7	1,8	80	0,32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7,8	7,0	39	0,71
$2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	6,5	2,5	50	0,72
ДМФ	13,6	6,2	31,5	0,70
ДМСО	9,6	5,8	37,5	0,56
АН	12,5	3,6	42	0,48

этом ряду зависит от растворителя. Увеличение адсорбции галогенидов в приведенном ряду обусловлена в основном усиле-

нием адсорбционной связи ион-металл в этой последовательности. В протонных растворителях в этом же ряду ослабляется сольватация ионов, что в свою очередь увеличивает адсорбцию, но в апротонных, наоборот, сольватация усиливается при переходе от Cl^- к I^- /15-17/. Поэтому в апротонных растворителях значения $\ln \beta_{q=0}$ и q_1^- различных ионов отличаются меньше, чем в протонных (рис.3, табл.3-5). Отметим в данном месте, что на сильно лиофильных металлах (Ga и др.), где энергии адсорбции растворителя и ионов сравнимы, эффект сольватации ионов становится определяющей, и, например, на галлиевом электроде в среде ДМСО происходит обращение ряда адсорбционной активности галогенидов, т.е. адсорбция увеличивается при переходе от иодида к хлориду /18/.

Таблица 5

Характеристики плотного слоя и адсорбции анионов Cl^-

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	B, нм ² /ион	K_{I_2} , мкФ/см ²	$(x_2-x_1)/x_2$
H ₂ O	2,1	1,4	114	0,24
C ₂ H ₅ OH	3,8	4,2	57	0,49
2-C ₃ H ₇ OH	5,1	1,0	67	0,53
ДМФ	12,3	5,8	36	0,61
ДМСО	7,2	1,8	62,5	0,52

Увеличение адсорбции в вышеприведенном ряду ионов сопровождается повышением величин B и $(x_2-x_1)/x_2$ и понижением емкости K_{I_2} . Это указывает на то, что по мере усиления адсорбционной связи происходит уменьшение расстояния x_1 . Емкость K_{O_2} практически не зависит от природы иона, и таким образом, является характеристикой состояния растворителя в плотном слое. Вследствие больших размеров анионов SCN^- x_1 для этого аниона заметно выше, чем у галогенидов, что приводит к уменьшению расстояния x_2-x_1 , повышению K_{I_2} и к понижению величин B и $(x_2-x_1)/x_2$ (табл.3-6). Аномалию в этом отношении в водной среде можно считать результатом изменения диэлектрических характеристик плотного слоя из-за нарушения структуры воды на поверхности электрода в результате адсорбции SCN^- ионов.

Адсорбционное поведение анионов, как следует из таблиц 3-6 и рис.4-6, заметно зависит от природы растворителя. Ад-

сорбция анионов в апротонных растворителях характеризуется высокими значениями $\ln \beta$ и небольшой зависимостью емкости K_{O_2} от q . В спиртах и в воде $\ln \beta$ ниже, а в спиртах емкость K_{O_2} резко повышается при переходе от $q < 0$ к $q > 0$ (рис. 4). Особенно сильно и сложно зависит K_{O_2} от q в 2-пропанол.

Таблица 6

Характеристики плотного слоя и адсорбции анионов SCN^-

Растворитель	$\ln \beta_{q=0}$	$B, \text{ нм}^2/\text{ион}$	$K_{I_2}, \text{ мкг}/\text{см}^2$	$(x_2 - x_1)/x_2$
H ₂ O	6,9	5,0	71	0,38
CH ₃ OH	5,1	1,5	155	0,43
C ₂ H ₅ OH	5,5	3,0	81	0,34
I-C ₃ H ₇ OH	5,1	2,5	93	0,32
I-C ₄ H ₉ OH	5,2	2,6	91	0,33
2-C ₃ H ₇ OH	5,7	1,1	90	0,39
ДМФ	6,5	2,5	74	0,43
ДМСО	7,8	5,5	57,5	0,40

К заметному повышению $\ln \beta_{q=0}$ в апротонных растворителях приводит, по всей вероятности, ослабление сольватации анионов в этих растворителях по сравнению с протонными /15, 16/, поскольку различия в энергиях сольватации анионов в различных растворителях заметно больше, чем в энергиях, характеризующих взаимодействие металл-растворитель и растворитель-растворитель /17/. Различные энергии взаимодействия металл-растворитель могут, однако, служить причиной уменьшения $\ln \beta_{q=0}$ для данного иона в ряду растворителей $AN, ДМФ > ДМСО$ /18/. В работе /17/ найдена хорошая корреляция между величиной $\ln \beta_{q=0}$ и акцепторным числом /28/ растворителя, что привело авторов /17/ к выводу об определяющей роли донорно-акцепторного взаимодействия ионов с молекулами растворителя при сравнении сольватации ионов и адсорбционной энергии в различных растворителях. Величины $\ln \beta_{q=0}$ в различных спиртах, однако, не коррелируют с акцепторными числами этих растворителей. По-этому вопрос о причинах, определяющих зависимость $\ln \beta_{q=0}$ от природы спирта, требует дальнейшего исследования. Близкие значения $\ln \beta_{q=0}$ для аниона SCN^- в различных растворителях объясняются большими размерами этого иона, что приводит к усилению сольватации в апротонных растворителях и к ослаблению в протонных /17/.

Значительное увеличение емкости K_{I2} и уменьшение отношения $(x_2-x_1)/x_2$ при адсорбции галогенидов в водных растворах является следствием как малых размеров молекул воды (низкое значение x_2), так и более высокого по сравнению с неводными растворителями значения ϵ_{O2} /29/. Характер зависимости K_{O2} от q может быть объяснен на основе молекулярных моделей состояния растворителя в плотном слое. Проведенный нами анализ для протонных растворителей /29/ показал, что ход K_{O2}, q -кривых в этих растворителях удовлетворительно описывается т.н. кластерными моделями /30/.

4. Закономерности адсорбции ионов на отдельных гранях монокристалла висмута

Количественные данные по адсорбции ионов получены в основном на гранях (III), (OII) и (2II) монокристалла висмута. Адсорбция катионов cs^+ изучена из этанольных растворов /30/, адсорбция анионов Γ^- из воды /31/, адсорбция анионов Cl^- из воды и этанола. Основные параметры приведены в таблице 7. За исключением $\ln \rho_{q=0}$ все параметры относятся к $q=4$ мкКл/см² (Γ^- , Cl^-) и к $q=-10$ мкКл/см² (cs^+).

Таблица 7

Параметры плотного слоя и адсорбции ионов на гранях монокристалла висмута

Ион/растворитель	Грань	$\ln \rho_{q=0}$	$B, \text{ нм}^2/\text{ион}$	$K_{O2}, \text{ мкКл}/\text{см}^2$	$K_{I2}, \text{ мкКл}/\text{см}^2$	$\frac{x_2-x_1}{x_2}$
cs^+/C_2H_5OH	(III)	-3,4	2,3	8,1	39	0,21
	(OII)	-2,5	1,6	8,5	44	0,19
	(2II)	-4,3	4,5	7,9	30	0,26
Γ^-/H_2O	(III)	8,2	3,7	28	57	0,49
	(OII)	9,3	2,5	26	45	0,58
	(2II)	8,9	3,0	25,5	48	0,53
Cl^-/H_2O	(III)	3,2	3,4	29,6	130	0,23
	(OII)	3,0	1,6	31,6	150	0,21
	(2II)	3,1	2,8	33,2	145	0,23
Cl^-/C_2H_5OH	(III)	2,6	7,7	14,8	29	0,51
	(OII)	3,6	4,1	19,0	66	0,29
	(2II)	4,3	5,0	19,7	88	0,22

Из таблицы видно, что все параметры адсорбции и плотно-

го слоя в среде этанола на разных гранях различаются намного больше, чем в воде. Сильно отличающиеся значения B , K_{O_2} , K_{I_2} и $(x_2 - x_1)/x_2$ на отдельных гранях в этаноле судят о том, что расстояния x_2 для различных граней заметно отличаются. Это следует считать результатом изменения ориентации несимметричных молекул этанола при переходе от одной грани на другую. Такое же изменение ориентации более симметричных молекул воды относительно слабо влияет на расстояние x_2 . Как следует из таблицы, наиболее общей для всех ионов является закономерное понижение параметра B в ряду граней (III) > (2II) > (OII). Влияние индекса грани на другие параметры зависит как от природы иона, так и растворителя. Таким образом, установление общих закономерностей зависимости характеристик адсорбции от индекса грани, а также сравнение результатов на моно- и поликристаллических висмутовых электродах требует дальнейших исследований.

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что большинство установленных на висмутовом электроде основных закономерностей по адсорбции ионов может быть интерпретировано исходя из представлений классической теории двойного слоя в рамках модели Грэма-Парсонса. Однако, как показано в данном сборнике (стр. 73), накопленные на висмуте экспериментальные данные служат надежной основой для развития новых подходов к обработке экспериментальных результатов и разработки новых представлений о строении двойного электрического слоя при наличии ионной адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. Hurwitz H.D. J. Electroanalyt. Chem., 1965, v. 10, p. 35.
2. Dutkiewicz E., Parsons R. J. Electroanalyt. Chem., 1966, v. 11, p. 100.
3. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Иванова Р.В., Салве М.А. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 1262.
4. Grahame D.C., Parsons R. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1291.
5. De Levie R. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 185 C.
6. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. J. Electroanalyt. Chem., 1974, v. 51, p. 179.
7. Damaskin B., Palm U., Väärtnöu M. J. Electroanalyt. Chem., 1976, v. 70, p. 103.
8. Вяертнуу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 561.
9. Palm U., Väärtnöu M., Salve M. J. Electroanalyt. Chem.,

- 1978, v. 86, p. 35.
10. Вязртнгу М.Г., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1731.
 11. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с. 313.
 12. Пальм У.В., Вязртнгу М.Г., Салве М.А., Юриадо Э.К. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1454.
 13. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 221.
 14. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1603.
 15. Parker A.J. Electrochim. Acta, 1976, v. 21, p. 671.
 16. Martin D., Nauthal H.G. Dimethylsulfoxid, Berlin, Academic-Verlag, 1971.
 17. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1747.
 18. Levi M.D., Shlerakov A.V., Damaskin B.B., Bagotskaya I.A. J. Electroanal. Chem., 1982, v. 138, p. 1.
 19. Измайлов Н.А. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 2415.
 20. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И., Дяткина С.Л., Салве М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 97.
 21. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1211.
 22. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. Итоги науки и техники. Серия электрохимии, т. 12, М.: ВИНТИ, 1977, с. 99.
 23. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1597.
 24. Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1567.
 25. Петъярв Э.К., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с. 1584.
 26. Юриадо Э., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 441, с. 66.
 27. Петъярв Э., Янисоо Р., Пальм У. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 44.
 28. Gutmann V. Electrochim. Acta, 1976, v. 21, p. 661.
 29. Пальм У.В., Вязртнгу М.Г., Салве М.А. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 310.
 30. Анни К.Л., Вязртнгу М.Г., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 14; Анни К.Л., Вязртнгу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1986, т. 22, с.
 31. Пальм У.В., Пярноя М.П. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1599.

Поступила 25/IX 1986 г.

REGULARITIES OF INORGANIC IONS ADSORPTION
ON BISMUTH ELECTRODE IN VARIOUS SOLVENTS

U.Palm, M.Väärtnõu, M.Salve, K.Anni,
E.Jüriado, M.Pärnoja, K.Lust

S u m m a r y

In recent years the adsorption of halogenide and SCN^- anions and alkali metal cations was studied on the poly- and monocrystalline surfaces of the bismuth electrodes from aqueous, alcoholic and some aprotic solvents, the results of which are reviewed in this paper. The variation of the adsorption and inner layer parameters with the electrode charge, electrolyte concentration, ion and solvent nature were analyzed on the basis of the classical double layer theory. It is demonstrated that the extent of the specific adsorption of various ions in solvents studied and the adsorption parameters found are mainly due to the ion-metal and ion-solvent interactions.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУРЬЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

В.Паст, Р.Пуллеритс, М.Молдау

Кафедра неорганической химии

Лаборатория электрохимии

Приведен обзор работ, проведенных в ТГУ по изучению строения двойного электрического слоя и адсорбции на сурьмяном электроде. Методом измерения импеданса определены точки нулевого заряда сурьмяного электрода в разбавленных водных и метанольных растворах, изучена адсорбция ионов тетраалкиламмония и иода, а также ряда нормальных алифатических и многоатомных спиртов. Приведены значения адсорбционных параметров изученных соединений и сопоставлены с соответствующими данными висмутового и ртутного электродов. Более сильная адсорбция на сурьме по сравнению с висмутом объясняется меньшей гидрофильностью сурьмяного электрода.

В течение многих лет сурьма как материал электрода представляла интерес только в связи с применением ее в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом определении рН. Потенциал сурьмяного электрода E является функцией от активности ионов водорода a_{H^+} , что объясняется существованием равновесия



В равновесии участвует оксид сурьмы Sb_4O_6 , возникающий на поверхности электрода под действием кислорода воздуха. Если активность H_2O в разбавленных водных растворах считать равной единице, равновесный потенциал сурьмяного электрода выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} , \quad (I)$$

где стандартный потенциал $E^0 = 0,150$ В при температуре $25^\circ C / I$.

Более подробное рассмотрение некоторых равновесных свойств сурьмяного электрода /2/ представляет интерес в связи с истолкованием результатов кинетических измерений, а также измерений дифференциальной емкости в той области потен-

циалов, где сурьмяный электрод выходит за рамки идеальной поляризуемости и возникает связанная с протеканием электрохимических процессов псевдоемкость.

Известно, что концентрация простых Sb^{3+} -ионов в водных растворах чрезвычайно низка. Поэтому равновесный потенциал сурьмы по отношению к ионам Sb^{3+} не известен. Определение растворимости Sb_4O_6 в широкой области pH показывает /3,4/, что растворенная сурьма со степенью окисления III, имеется в сильнокислых растворах, главным образом, в виде ионов SbO^+ , а в щелочной среде в виде ионов $[Sb(OH)_4]^-$ или SbO_2^- . В интервале pH от 2 до 10,4 сурьма находится в растворе в молекулярной форме Sb_4O_6 или Sb_2O_3 . В концентрированных растворах HCl содержатся комплексные ионы, например $[SbCl_4]^-$, $[SbCl_5]^{2-}$ и др.

Возникающий на сурьмяном катоде при электролизе воды стибин SbH_3 является термодинамически нестабильным. Равновесный потенциал системы $Sb-SbH_3$ не подчиняется экспериментальному определению, но его величину можно рассчитать из термодинамических свойств стибина.

В таблице I приведены ряд равновесных реакций сурьмы в водных растворах и соответствующие значения стандартных потенциалов, определенные экспериментально или вычисленные термодинамически /2/.

Таблица I

Равновесная реакция	Стандартный потенциал, В
$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_3$	-0,510
$SbO^+ + 2H^+ + 3e = Sb + H_2O$	0,2040
$Sb_4O_6 + 12H^+ + 12e = 4Sb + 6H_2O$	0,1504
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	-0,6389
$[SbCl_4]^- + 3e = Sb + 4Cl^-$	0,170

Самые надежные данные о структуре двойного электрического слоя и адсорбции ионов и молекул на твердых электродах можно получать с помощью измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E /5/. В качестве исследуемого электрода нами применялся шарообразный твердый электрод, изготовленный из сурьмы марки Су-0000 при оплавлении в атмосфере сухого инертного газа по ранее разработанной методике /6,7/. С точки зрения истолкования результатов измерений дифференциальной емкости важно подчеркнуть, что применяемые нами электроды имели зеркальную поверхность, на ко-

торой протекание электрохимических реакций кинетически заторможено. Следует подчеркнуть, что поверхность исследуемого электрода является поликристаллической, кристаллическая топография которой не установлена. В силу энергетической неоднородности поверхности такого электрода адсорбционные параметры, рассчитанные из экспериментальных данных могут оказаться кажущимися /8,9/.

Измерения дифференциальной емкости сурьмяного электрода, выполненные в Тартуском государственном университете начиная с 1968 года показали, что на сурьме можно измерить дифференциальную емкость двойного электрического слоя в определенном интервале потенциалов при практическом отсутствии фарадеевских процессов /10-12/. Следует отметить, что кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода оказались по форме совершенно похожими на соответствующие C, E -кривые, измеренные на жидком ртутном и твердом висмутовом электродах. Благодаря применению электродов с весьма гладкой поверхностью зависимость измеряемой величины C от частоты переменного тока в децимолярных растворах электролита в интервале частот от 200 до 5000 Гц получалась незначительной (меньше чем 5 %).

В согласии с данными, опубликованными в работе /8/, на C, E -кривых сурьмяного электрода имеется при потенциале $-0,41 \text{ В}^{\#}$ четко выраженный минимум, обусловленный диффузностью двойного электрического слоя на сурьме. На рис. I видно, что характеристики минимума не изменяются при повышении частоты переменного тока, потенциал минимума не зависит, а глубина минимума существенно зависит от концентрации раствора /13/. Было показано, что потенциал минимума соответствует потенциалу нулевого заряда $E_{q=0}$ сурьмы.

При измерении C, E -кривых в метанольных растворах HClO_4 обнаружено появление минимума емкости по мере разбавления раствора. Значение потенциала минимума $-0,26 \pm 0,025 \text{ В}$ можно считать равным $E_{q=0}$ сурьмяного электрода в метанольной среде. По численному значению сдвиг $E_{q=0}$ при переходе от метанольного к водному раствору практически одинаков для сурьмяного, висмутового и ртутного электродов, из чего следует, что в среде метанола молекулы CH_3OH имеют одинаковую ориентацию на поверхности названных электродов.

Возможности для исследования данным методом сурьмяного электрода в области положительных зарядов поверхности ограни-

[#] В дальнейшем все потенциалы в настоящей работе даны относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.).

чены вследствие начала окисления металла. В водных растворах равновесный потенциал окисления сурьмы по данным таблицы I лишь на $\sim 0,1$ В положительнее $E_{q=0}$ (при $pH=3$ равновесный потенциал системы Sb_4O_6/Sb равняется $-0,27$ В).

На катодной ветви C, E -кривой, измеренной в кислом водном растворе, имеется максимум, обусловленный протеканием на электроде фарадеевского процесса (по-видимому, разряда ионов водорода) (рис. I). Максимум понижается при повышении частоты переменного тока, а при частоте $2,1$ кГц максимум уже не наблюдается. Уменьшение концентрации H^+ -ионов в растворе вызывает смещение потенциала максимума в сторону отрицательных значений E и снижение соответствующего фарадеевского тока, а при достаточно низкой концентрации кислоты в растворе сульфата калия на сурьме можно измерить двойнослойные значения емкости при высоких катодных потенциалах до $-1,4$ В. Имея это в виду изучение адсорбции ионов и поверхностно-активных молекул на сурьмяном электроде проводили в слегка подкисленном растворе K_2SO_4 . Для уменьшения подщелачивания приэлектродного слоя раствора измерения проводились от анодных к катодным потенциалам.

Измерение зависимости C_0 от E в растворах фона, состоящих из $0,05$ М K_2SO_4 и $0,00025$ М H_2SO_4 показало, что по форме C, E -кривые на сурьме мало отличаются от соответствующих кривых на висмуте, но величина C_0 сурьмяного электрода при всех измеренных потенциалах в среднем на 20% меньше дифференциальной емкости висмутового электрода (рис. 2) $/I4/$. Более низкий уровень емкости на сурьме вполне стабилен. Понижение емкости C_0 может быть объяснено, если учесть, что концентрация свободных носителей тока в сурьме меньше по сравнению с типичными металлами $/I5/$. Поэтому в поверхностном слое металлической фазы может образоваться дополнительный двойной слой, что должно в определенной степени сказываться на величинах измеряемой емкости. Из C, E -кривых, измеренных в присутствии сульфатов тетраметил- (ТМАС), тетраэтил- (ТЭАС) и тетрабутиламмония (ТБАС), также видно $/I4/$ различие в значениях емкости висмутового и сурьмяного электродов, которое уменьшается при повышении концентрации и молекулярной массы органического вещества в растворе.

На рис. 2 приведены кривые зависимости заряда поверхности электродов в растворе фона q_0 от E . Из рисунка видно, что скорость накопления зарядов на поверхности висмута при сдвиге E от $E_{q=0}$ в отрицательную сторону превышает скорость из-

менения q_0 в случае сурьмы. По этой причине q_0 - E -кривые для этих металлов сближаются по мере роста отрицательного значения E .

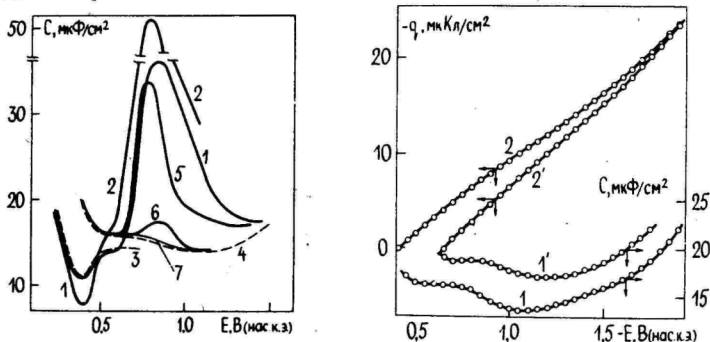


Рис.1. Кривые дифференциальной емкости Sb -электрода в растворах H_2SO_4 (1 - 0,0005; 2,3 - 0,001 М) и в растворах $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4 - $x=0,00025$; 5,6,7 - $x=0,002$). Частота переменного тока 210 (кривые 1,2,5), 1000 (4,6) и 2100 Гц (3,7).

Рис.2. Кривые дифференциальной емкости и заряда поверхности сурьмяного (1,2) и висмутового (1',2') электродов в растворе $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,00025 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при частоте 1,0 кГц.

На сурьме интервал потенциалов, в котором происходит адсорбция ионов тетраалкиламмония (TAA^+), заметно шире соответствующего интервала E в случае висмутового электрода /14/. В то же время резкий подъем катодной ветви кривой емкости, чему отвечает десорбция органического вещества, начинается на обоих электродах при практически одинаковых потенциалах, и, следовательно, при одинаковых q (если иметь в виду ход q_0 - E -кривых на рис.2 при высоких катодных E).

Низкая скорость роста отрицательного заряда сурьмы при сдвиге E в отрицательную сторону была проверена независимым методом /16/, который заключается в определении величины q по зависимости потенциала десорбции $E_{\text{дес}}$ органического вещества от концентрации поверхностно-неактивного электролита фона с /17/. Эти измерения проводились в подкисленных растворах NaF , NaClO_4 и K_2SO_4 , содержащих камфару. При низких и умеренных концентрациях фона, согласно теории электрока-

пиллярности, наклон $E_{\text{дес}}$, $\lg c$ -кривой составляет 0,058 В. Увеличение концентрации K_2SO_4 приводит к расширению интервала потенциалов адсорбции камфары, что находится в согласии с представлением о сильном высаливающем эффекте. Концентрация однозарядных ионов фона в экстремуме $E_{\text{дес}}$, $\lg c$ -кривой на сурьме равняется $c_{\text{экс}} = 0,31 \text{ M}$, что дает в соответствии с теорией /16/ заряд поверхности электрода при $E = E_{\text{дес}}$ ($q < 0$) $q_0 = -13,9 \text{ мкКл/см}^2$. Заряд электрода, соответствующий данному потенциалу $E_{\text{дес}}$ найден также графическим интегрированием C, E -кривой, измеренной в 0,31 M растворе фона. Величина заряда электрода, найденная интегрированием C, E -кривой от потенциала нулевого заряда сурьмы, равняется $-14,5 \text{ мкКл/см}^2$. При использовании методики расчета /18/, учитывающей поликристаллическое состояние поверхности, разница в величинах q_0 Sb-электрода, определенных по теории /16/ и по численному интегрировании C, E -кривой, уменьшается до 0,1 мкКл/см². Относительно хорошее согласие между величинами заряда поверхности электрода, определенными двумя независимыми методами, является доказательством надежности полученных нами относительно низких значений C и точности определения $E_{q=0}$ сурьмы.

Для изучения закономерностей адсорбции ионов иода на сурьмяном электроде использовали метод Гурвица-Парсонса-Дуткевича. Измерение C проводилось в смешанных растворах KI и $KClO_4$ переменного состава, при общей концентрации электролита 0,1 M. При варьировании доли поверхностно-активного электролита получили серию C, E -кривых, которые совпадали с кривой фона при высоких катодных потенциалах. Для количественного определения характеристик адсорбции Γ^- на сурьме применялась вириальная изотерма

$$F_v = \ln \beta_v + 2B_v q_1^- \quad (2)$$

В уравнении β_v - постоянная адсорбционного равновесия, B_v - второй вириальный коэффициент и q_1^- - заряд специфически адсорбированных ионов. На рис.3 видно, что зависимость величины F_v от q_1^- в соответствии с уравнением (2) может быть представлена прямыми линиями со средним значением углового коэффициента $B_v = 6,3 \text{ нм}^2/\text{ион}$.

Были найдены для интегральной емкости плотного слоя $K_{O_2} = 23 \text{ мкФ/см}^2$, а для пространства между внутренней (расстояние от поверхности x_1) и внешней (x_2) плоскостями Гельмгольца $K_{\Gamma 2} = 23 \text{ мкФ/см}^2$, а для отношения $(x_2 - x_1)/x_2 = 0,58$. Сравнение полученных результатов с соответствующими данными для висмута

/22, 23/ свидетельствует о существовании различий в свойствах плотного слоя при адсорбции Γ^- на этих электродах. Эти различия могут быть объяснены более прочной адсорбцией Γ^- на сурьме, чем на висмуте. При более сильной адсорбции анионов происходит уменьшение значений x_1 , чему соответствует рост отношения $(x_2 - x_1)/x_2$. Можно считать, что уменьшение расстояния адсорбированных ионов Γ^- от поверхности сурьмы (x_1) приводит к ослаблению нейтрализующего действия катионов в двойном слое на взаимное отталкивание анионов. Рост отталкивательного взаимодействия специфически адсорбированных анионов Γ^- при переходе от висмута к сурьме подтверждается соответствующим изменением значения B . Сопоставление данных для сурьмы с соответствующими результатами на висмуте /22/ свидетельствует о том, что поверхностная активность Γ^- на сурьме, в среднем, в 1,5 раза выше, чем на висмуте. Такое различие в адсорбционных свойствах двух твердых электродов объяснено /19/ меньшей гидрофильностью сурьмы по сравнению с висмутом.

Изучение строения двойного электрического слоя на сурьмяном электроде в катион-активных системах было проведено в присутствии ионов TAA^+ /14/. Явления, характерные для процесса адсорбции поверхностно-активных катионов, проявляются предпочтительно в разбавленных растворах ТМАС и ТЭАС, где происходит смещение минимума C, E -кривых сурьмяного электрода в положительную сторону. Адсорбция катионов уменьшает диффузность двойного слоя, чем обусловлен рост емкости вблизи $E_{q=0}$. При адсорбции катионов TAA^+ на сурьме в растворе фона проявляются явления, характерные адсорбции нейтральных молекул, уже при малых концентрациях добавки c в растворе (10^{-4} - 10^{-7} М).

В таблице 2 приведены данные, характеризующие поверхностную активность ионов TAA^+ на сурьме и висмуте ($c_{0,5}$ - концентрация адсорбата, соответствующая степени заполнения поверхности органическим веществом $\Theta=50\%$) и взаимодействие между частицами адсорбата на поверхности (a_M - аттракционная постоянная при потенциале максимальной адсорбции).

Из данных табл. 2 следует, что ионы тетраалкиламмония несколько активнее адсорбируются на поверхности сурьмы, чем на висмуте. При адсорбции TMA^+ и $TЭА^+$ преобладающими являются силы отталкивания между частицами адсорбата. При переходе к катионам $TБА^+$ отталкивательное взаимодействие между ионами становится слабым ($a_M \sim 0$), а при наличии в адсорбционном слое анионов Γ^- проявляется притягательное взаимодействие ($a > 0$).

Таблица 2

Электрод	Поверхностно-активное вещество	$c_{0,5}$	a_M
Висмут	ТМАС	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-0,4
	ТЭАС	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-0,5
	ТБАС	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0
Сурьма	ТМАС	$5,7 \cdot 10^{-3}$	-0,5
	ТЭАС	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-1,0
	ТБАС	$6,5 \cdot 10^{-6}$	-0,1
	ТБАИ	$9,5 \cdot 10^{-7}$	0,4

В присутствии ионов Γ^- значительно повышается поверхностная активность катионов TBA^+ на сурьме. Увеличением притягательного взаимодействия в адсорбционном слое сурьмяного электрода при переходе от аниона SO_4^{2-} к иону Γ^- можно объяснить появление пиков адсорбции-десорбции при $c=0,001 \text{ M}$, в то же время как в сульфатном фоне эти пики даже при высоких концентрациях отсутствуют /14/.

По данным измерения дифференциальной емкости на сурьмяном электроде в подкисленных растворах K_2SO_4 с добавками алифатических спиртов /24/ были рассчитаны значения следующих адсорбционных параметров: a_M , $c_{0,5}$, C' - предельное значение емкости при максимальном заполнении поверхности адсорбированными частицами, V_0 - константа адсорбционного равновесия, ΔG_A° - стандартная свободная энергия адсорбции и $\Delta(\Delta G_A^\circ)$ - изменение стандартной свободной энергии адсорбции спиртов при удлинении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу. В таблице 3 приведены сравнительные значения параметров ряда спиртов (от CH_3OH до $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$) для сурьмы /24/, висмута /25,26/ и ртути /27,28/.

Полученные нами данные указывают на общее сходство адсорбционного поведения алифатических спиртов на границах раздела Hg /раствор, Vl /раствор и Sb /раствор. Ориентировочное определение значения адсорбционного скачка потенциала E_M при $\Theta=1$ показало, что при адсорбции алифатических спиртов на Sb E_M положителен и по величине несколько меньше, чем соответствующее значение E_M на Vl . Адсорбция изученных соединений на сурьме, как на ртути и висмуте, обусловлена, в основном, выталкиванием углеводородной цепи из раствора на границу раздела. Численные значения C' на Hg , Vl и Sb практически оди-

наковы, если адсорбатом является высший спирт ($n=6$ и 7), однако в случае первых членов гомологического ряда спиртов ($n=1$ и 2) C' на сурьме меньше, чем на Вi или Hg. Аналогичное различие наблюдалось и при адсорбции ионов тетраалкиламмония на сурьме и висмуте.

Таблица 3

n	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg
	a_M			$C', \text{ мкФ/см}^2$			$V_0, \text{ л/моль}$		
1	0,70	0,78	-	6,8	8,6	-	0,13	0,15	-
2	0,76	0,92	0,80	6,0	6,6	6,4	0,50	0,42	0,46
3	0,88	1,10	1,11	4,8	5,4	4,85	2,42	1,64	3,00
4	0,88	1,18	1,28	4,5	4,8	4,80	9,87	6,9	11,2
5	0,92	1,32	1,48	4,4	4,2	4,20	44,3	31,6	39,9
6	0,92	1,40	1,68	3,8	3,8	3,85	199	136	154
7	0,93	1,50	-	3,2	3,3	-	998	570	-
	$-\Delta G_{\Delta}^0, \text{ кДж/моль}$			$\Delta(\Delta G_{\Delta}^0), \text{ кДж/моль}$			$C_{0,5}, \text{ моль/л}$		
1	4,86	5,23	-				3,7	3,9	
2	8,08	7,78	8,03	3,22	2,55	-	0,93	0,87	
3	11,81	11,09	12,76	3,73	3,31	4,73	0,170	0,195	
4	15,32	14,69	16,03	3,51	3,60	3,27	0,042	0,043	
5	19,04	18,46	19,09	3,72	3,77	3,06	0,0090	0,0095	
6	22,73	22,15	22,56	3,69	3,64	3,47	0,0020	0,0021	
7	26,54	25,66	-	3,81	3,51	-	0,000395	0,00046	

Известно, что даже при предельном заполнении поверхности электрода органическими молекулами в адсорбционном слое присутствует некоторое количество молекул воды [29]. Поэтому при сопоставлении величин емкости C' на различных металлах необходимо учитывать и величину емкости в растворе фона, которая на висмуте больше, чем на сурьме. Роль молекул воды в адсорбционном слое, по-видимому, уменьшается при увеличении молекулярной массы адсорбата.

Следует обратить внимание на относительно малую зависимость a_M на сурьмяном электроде от длины углеводородного радикала. Если для первых членов изучаемого ряда спиртов значения a_M у всех трех металлов близки, то в случае последующих членов ряда ($n=4-7$) a_M на сурьме значительно меньше, чем на висмуте, а на висмуте оно в свою очередь ниже, чем на рту-

ти. Возможно, что пониженные значения a_m на сурьме по сравнению с висмутом и другими твердыми металлами обусловлены меньшей гидрофильностью сурьмы. При изучении адсорбции катионов TAA^+ отмечалось, что поверхностная активность органических катионов на сурьме выше по сравнению с висмутом /14/. Из данных таблицы 3 следует, что адсорбционная активность изученных алифатических спиртов (за исключением C_2H_5OH) на сурьмяном электроде также несколько выше, чем на висмутовом электроде.

Мерой различия взаимодействия воды и адсорбата с сурьмой и висмутом служит изменение ΔG_A° при переходе от Vl к Sb . Для высших членов гомологического ряда спиртов ($n=3-7$), у которых взаимодействие с поверхностью электрода осуществляется только через углеводородный радикал, указанное изменение ΔG_A° не зависит от длины углеводородной цепи и составляет $0,63-0,83$ кДж/моль. В случае первых членов ряда ($n=1$ и 2) изменение ΔG_A° при переходе от Vl к Sb значительно меньше или имеет даже обратный знак (CH_3OH). Последнее обстоятельство связано с усилением специфического взаимодействия висмута с функциональной группой спирта при уменьшении длины углеводородной цепи /25/. Такое взаимодействие в случае сурьмы, по-видимому, мало выражено.

По мере удлинения углеводородного радикала поверхностная активность спирта на сурьме закономерно растет. Прирост стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^\circ$ при удлинении радикала на CH_2 -группу составляет постоянную величину $3,55-3,76$ кДж/моль, что хорошо соответствует результатам изучения адсорбции спиртов на ртути /27/ и висмуте /35,26/.

Для выяснения различий в адсорбционном поведении органических соединений на висмутовом и сурьмяном электродах нами были сопоставлены на этих электродах закономерности адсорбции алифатических спиртов с одинаковой длиной углеводородной цепи, но с возрастающим числом гидроксильных групп (n -пропиловый спирт, пропантриол) и с одинаковым числом функциональных групп, но с разной длиной цепи (этандиол, 1,3-бутандиол) /29/. Данные, характеризующие адсорбцию изученных многоатомных спиртов, приведены в таблице 4.

Из данных таблиц 3 и 4 следует, что одноатомные спирты и 1,3-бутандиол несколько активнее адсорбируются на поверхности сурьмы, чем на висмуте. В то же время адсорбционная активность этандиола и пропантриола на сурьмяном электроде ниже, чем на висмутовом. На обоих металлах поверхностная активность на границе раздела металл/раствор убывает при увеличении числа

полярных групп и при уменьшении длины углеводородной цепи в молекуле спирта.

Таблица 4

Спирт	$C', \text{мкФ/см}^2$		a_0		$V_0, \text{л/моль}$	
	Sb	В1	Sb	В1	Sb	В1
Этандиол	13,1	12,8	0,50	0,63	0,24	0,19
Пропантриол	13,0	12,3	0,52	0,60	0,99	0,72
1,3-Бутандиол	9,9	10,1	0,55	0,60	4,12	6,86
	$C_{0,5}, \text{моль/л}$		$\Delta G_A^\circ, \text{кДж/моль}$		$\Delta(\Delta G_A^\circ), \text{кДж/моль}$	
Этандиол	2,5	2,8	6,31	5,74	0,57	
Пропантриол	0,60	0,76	9,75	8,98	0,77	
1,3-Бутандиол	0,14	0,08	13,23	14,47	-1,24	

Сделанные выше выводы подтверждаются данными снижения поверхностной энергии, обусловленного адсорбцией органических молекул на границе В1/раствор и Sb/раствор. На рис. 4 представлены изотермы двумерного давления на незаряженной поверхности сурьмяного и висмутового электродов в растворах с добавками некоторых одноатомных и изученных нами многоатомных спиртов /29/.

При объяснении полученных результатов следует учесть, что адсорбция органических соединений из водных растворов на таких металлах, как В1 и Sb происходит в результате выжимания молекул органического соединения из раствора на границу раздела металл/раствор и вытеснения необходимого количества молекул воды с поверхности металла в раствор. Величина ΔG_A° при адсорбции органического соединения на электродах является по существу, разностью стандартных энергий Гиббса при адсорбции органического соединения на свободной поверхности электрода $\Delta G_{\text{орг}}^\circ$ и адсорбции молекул воды на электроде $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ /28/.

$$\Delta G_A^\circ = \Delta G_{\text{орг}}^\circ - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (3)$$

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

Одноатомные спирты адсорбируются несколько активнее на сурьме, чем на висмуте, но поверхностная активность спиртов

растет при увеличении числа углеводородных атомов в молекуле спирта одинаково в случае В1 и Вb. Для высших спиртов ($n=3-7$) разница в величинах ΔG_A^0 на В1 и Вb постоянна, и составляет, в среднем, 0,7 кДж/моль. Это явление было объяснено большим значением $\Delta G_{H_2O}^0$ для В1 по сравнению с сурьмой. Для низших спиртов ($n=1-2$) разница в величинах ΔG_A^0 на В1 и Вb меньше, что является, по-видимому, результатом взаимодействия металла с ОН-группой в молекуле спирта, которое на В1 сильнее чем на Вb.

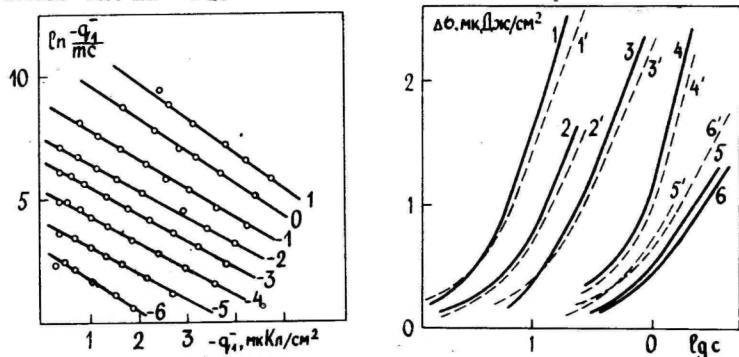


Рис.3. Зависимость k_n от q_1^- для системы $O, I \times M KI+(I-x)$. $0,05 M KClO_4$ при различных зарядах (указаны цифры у прямых).

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

Вывод о более плоской ориентации адсорбированных на электродах молекул многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными спиртами подтверждается приведенными в таблице 4 относительно высокими значениями C' , а также малыми величинами постоянной a_0 в случае многоатомных спиртов. В результате более плоской ориентации увеличивается площадь, и, следовательно, растет величина ΔG_{H_2O} в уравнении (3). С другой стороны, энергия взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью электрода также увеличивается при увеличении числа ОН-групп в молекуле спирта. Оба эффекта сильнее выражены в случае висмутового электрода. Возможное предположение о

существовании более сильной адсорбции изученных соединений на сурьмяном электроде, обусловленной специфическим взаимодействием адсорбата с поверхностью сурьмы, не подтвердилось результатами изучения адсорбции тиомочевины на сурьмяном электроде /30/.

Результаты исследования адсорбции различных компонентов на сурьме расширяют представления о влиянии природы металла на свойства межфазной границы электрод/раствор электролита. В данных измерениях проявляются специфические свойства сурьмы как полуметалла, так же как ее меньшая гидрофильность по сравнению с другими исследованными материалами электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Васильев В.П., Шорохова В.И., Кованова С.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 185; 1973, т.9, с. 1006.
2. Past V. Antimony in "Standard Potentials in Aqueous Solutions", Chapter 7 IV, New York and Basel, Marcel Dekker, Inc., 1985, p.172.
3. Schumann R. J.Amer.Chem.Soc., 1924, v. 46, p. 52.
4. Pitman A.L., Pourbaix M., Zoubov N. de J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 594.
5. Leikis D.I., Rybalka K.V., Sevastyanov E.S. J.Electroanal. Chem., 1973, v. 46, p. 161.
6. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 604.
7. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1968, вып. 219, с. 63.
8. Алумаа А.Р., Луст Э.И., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1582.
9. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Луст Э.И. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 385.
10. Паст В.Э., Пальм У.В., Пальте К.А., Пуллеритс Р.Я., Хага М.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с. II4.
11. Хага М.Э., Паст В.Э. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 618.
12. Хага М., Паст В. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 47.
13. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 257.

14. Пуллеритс Р., Молдау М., Паст В. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 44I, с. 20.
15. Кузьменко П.П., Новиков Н.Н., Горидько Н.Я. В сб.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, с. 24I.
16. Дамаскин Б.Б., Батраков В.В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 140.
17. Пуллеритс Р.Я., Ярвет Ю.И.-Х., Молдау М.Э., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы всесоюзного симпозиума. Тарту, 1978, с. 202.
18. Палтусова Н.А., Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1249.
19. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с. 293.
20. Hurwitz A.D. J. Electroanal. Chem., 1965, v. 10, p. 35.
21. Dutkiewitz E., Parsons R. J. Electroanal. Chem., 1966, v. 11, p. 100.
22. Сальве М., Инно С., Пальм У. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 53.
23. Колек К.А., Сальве М.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1533.
24. Пуллеритс Р., Молдау М., Паст В. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1978, вып. 44I, с. 30.
25. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 728; 1969, т.5, с. 886, 1009.
26. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с. 487.
27. Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Рыбалка Л.Е. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 146, 927.
28. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах, М.: Наука, 1968.
29. Молдау М., Паст В., Пуллеритс Р. Учен.зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 142.
30. Пуллеритс Р.Я., Паст В.Э., Молдау М.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 267.

Поступила 3/Х 1986 г.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANTIMONY ELECTRODE

V.Past, R.Pullerits, M.Moldau

S u m m a r y

The results of the investigations of electrical double layer and adsorption on antimony electrode made at Tartu State University are reviewed. Zero charge potentials of antimony electrode in the diluted aqueous and methanolic solutions were determined. Adsorption of tetraalkylammonium cations, iodide anions, normal aliphatic alcohols and polyalcohols was studied by the impedance method. On the basis of the Frumkin-Damaskin adsorption theory the parameters characterizing the adsorption of aliphatic alcohols on antimony were calculated from the differential capacitance data at the potential of maximum adsorption. The surface activity of the compounds studied on the antimony electrode was somewhat higher than on bismuth. The peculiarities of the adsorption activity of antimony can be explained by weaker hydrophilicity of antimony electrode.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В ИССЛЕДОВАНИЯХ
СТРОЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ВИСМУТ-ВОДА

Т.Сильк, Т.Рауд
Лаборатория электрохимии

Обсуждены основные результаты, полученные в лаборатории электрохимии ТГУ с помощью эллипсометрии при исследовании границ раздела граней монокристалла висмута с воздухом и с раствором электролита. Показано, что оптические постоянные, определенные в воздухе для различных кристаллографических плоскостей, не совпадают и определены закономерности роста слоя окисла в воздухе. В растворе 0,1 М H_2SO_4 определены оптические постоянные для грани (111) и показана их зависимость от способа подготовки электрода. На примере синхронных емкостных и оптических измерений в растворах с добавками циклогексанола показано хорошее согласие между результатами использованных методов. Сделан вывод, что циклогексанол адсорбируется на поверхности базисной грани висмута, в основном, физически.

Объектом исследований в электрохимии является в подавляющем большинстве случаев нанометровая область пространства на границе электрода с раствором электролита. Молекулярной структурой и взаимодействиями поверхности электрода с частицами в растворе определяются основные закономерности электрохимической кинетики и адсорбции молекул и ионов как на жидких так и твердых металлических электродах. В лаборатории электрохимии занимаются уже более 20 лет исследованием двойного электрического слоя на висмутовом электроде, являющемся уникальным металлом с точки ряда электрохимических свойств.

Все основные закономерности строения двойного электрического слоя и адсорбции разных ионов и молекул на висмутовом электроде установлены классическим методом измерения дифференциальной емкости $/I/$. Однако, как во всех случаях, когда мы имеем дело с границей соприкосновения твердой и жидкой фаз, большое значение имеет состояние поверхности твердой фазы, но метод дифференциальной емкости дает об этом нам мало

информации, и при этом лишь косвенную. Мы можем судить только об изменении величины фактора шероховатости и оценить силу и характер адсорбционного взаимодействия с помощью некоторых постоянных уравнения изотерм адсорбции. Для более полного понимания природы всех явлений на межфазной границе электрод-раствор необходимо получить прямую информацию о состоянии поверхности, о динамике ее изменения одновременно с измерениями дифференциальной емкости. Одной возможностью повышения информативности исследований является применение оптических измерений, которые обладают рядом преимуществ: непосредственная возможность слежения за быстрыми изменениями молекулярной структуры, высокая чувствительность и точность. Исторически первым оптическим методом, применяемым в электрохимии, было определение изменения состояния поляризации света, отраженного от электрода /2/, т.е. эллисометрия. Эллисометрия позволяет определить параметры сверхтонких (до субмолекулярных) слоев на подложке, следить за их ростом или исчезновением и сделать выводы об их составе. Измеряемыми величинами в эллисометрии являются два так называемые поляризационные углы Δ и Ψ , экспериментальное определение которых легко осуществимо как вручную, так и с помощью автоматических приборов. Необходимо, однако, отметить сложность и громоздкость математической обработки результатов измерений в реальных системах, представляющих интерес для электрохимиков. В частности, нас интересуют параметры (толщина и комплексный показатель преломления) присутствующей на поверхности электрода пленки, которая может быть либо адсорбционного происхождения, либо результатом окисления поверхности металла. Кроме того, на определяемые величины Δ и Ψ влияет шероховатость поверхности. Необходимо подчеркнуть, что обязательной предпосылкой получения достоверных результатов является тщательное полирование поверхности образца до зеркального блеска.

Основное уравнение эллисометрии имеет в общем случае очень простой вид /3/

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (I)$$

где Δ - фазовый сдвиг при отражении между p - и s -компонентами электрического вектора электромагнитной волны, Ψ - отношение амплитуд p - и s -компонентов, ρ - относительный коэффициент отражения. Выражение для ρ является сложной функцией комплексной переменной от параметров исследуемой системы и

условий проведения эксперимента (длина волны света, угол падения света на образец, оптические свойства раствора). Таким образом, при проведении эллипсометрических исследований необходимо решить следующие задачи: а) выбрать модель или модели отражающей системы, соответствующая наиболее полно к конкретному объекту и вычислить значения величины ρ для этих моделей при заданных параметрах; б) определить экспериментально значения углов Δ и ψ (следовательно и ρ); в) сопоставить вычисленные и экспериментальные значения ρ при одних и тех же значениях параметров модели и исследуемого объекта. Выполнение всех этих расчетов требует применения ЭВМ в силу очень большого объема итеративных вычислений.

Электрохимиками применены различные варианты эллипсометрического метода, главным образом для исследования коррозионно-электрохимических проблем /3,4/. Имеется лишь несколько работ, в которых эллипсометрическим способом изучена адсорбция ионов /5/ и органических молекул /6-8/. Из этих работ наибольший интерес представляет работа Парсонса /6/, в которой исследована адсорбция изомеров кинолина на ртути и показана зависимость параметра Δ от ориентации молекул на поверхности электрода.

Эллипсометрические измерения проведены нами с помощью установки, состоящей из эллипсометра L-119 и вращающего анализатора L-118 BA фирмы "Гертнер" (США), состыкованного с управляющим микрокомпьютером HP-85P фирмы "Хьюлетт-Паккард". Эта установка позволяла определить интенсивность отраженного от электрода света через каждые 5° поворота анализатора, скорость вращения последнего составляет 120 оборота в минуту. Источником света служил гелий-неоновый лазер с выходной мощностью 5 мВт и длиной рабочей волны 632,8 нм. Поляризационные углы Δ и ψ , а также характеристики электрода и присутствующего на его поверхности слоя рассчитались с помощью модифицированной нами стандартной программы GP1ATM фирмы "Гертнер". Модификация состояла в дополнении программы для проведения в автоматическом режиме серийных измерений с последующей статистической обработкой. Средняя погрешность определения эллипсометрических углов (по одной серии из 10-25 измерений) не превышала $0,01^\circ$ для Δ и $0,005^\circ$ для ψ . Дифференциальная емкость измерялась с помощью моста переменного тока P502I, потенциал электрода поддерживался потенциостатом OH-404/A фирмы "Раделкис". Используемая частота переменного тока была 210 Гц, исследуемый интервал потенциа-

лов E от $-1,6$ до 0 В по отношению к нас. каломельному электроду. Угол падения лазерного луча на поверхность электрода равнялся $63,5^\circ$ в случае измерений в электролите, а для воздуха находился в интервале от 60 до 70 градусов.

Первой работой была составление программ для ЭВМ для выполнения расчетов определения оптических параметров в случае простейших моделей: "подложка-среда" и "подложка-однородная пленка-среда". Основой программ мы взяли программу Лосера-Ларсона /9/, которая является упрощенной модификацией известной работы МакКракена /10/ и позволяет определить оптические характеристики чистой подложки по измеренным Δ и ψ , толщину пленки при известных величинах остальных параметров, характеристики пленки (толщину и оптические постоянные) по серии Δ, ψ -измерений и Δ, ψ -номограмму для заданного набора постоянных. Минимизируемой функцией является величина

$$S = [(\Delta_{\text{эксп}} - \Delta_{\text{теор}})^2 + (\psi_{\text{эксп}} - \psi_{\text{теор}})^2]^{1/2}. \quad (2)$$

Первыми объектами исследования служили образцы различных граней монокристалла висмута высокой чистоты в воздухе. В литературе имеется весьма мало данных об оптических постоянных N_i в воздухе и в вакууме, а сведения о соответствующих величинах в растворах отсутствуют. Исследованию подвергались грани висмута с кристаллографическими индексами (III), (011) и (211). Подготовка поверхности заключалась в электрохимическом полировании в насыщенном растворе KI с добавками соляной кислоты, в результате получена зеркальная поверхность хорошего качества. Грань (III) была получена также скальванием монокристалла при температуре жидкого азота. Эллипсометрические углы Δ и ψ измерялись вручную по двухзонной методике при 5 различных углах падения в интервале $60-70^\circ$. Погрешность отчетов азимутов поляризатора и анализатора была $\pm 0,01^\circ$. Рассчитанные величины комплексного показателя преломления $N = n - ik$ представлены в таблице I.

Согласно нашим измерениям коэффициент преломления n зависит как от индекса грани так и от способа подготовки поверхности, а коэффициент поглощения k можно считать независимым от кристаллографического индекса. В литературе высказано предположение /11/, что такие изменения в состоянии поверхности, как число и природа дефектов решетки и ретикулярная плотность атомов влияют предпочтительно на величину реального составляющего показателя преломления. Исходя из

стандартизации подготовки электродов, можно предположить, что основной причиной расхождения в величинах n служат различия в значениях ретикулярной плотности. Что же касается несовпадения в величинах n для электрополированной и сколотой грани (III), то тут следует считать причиной характер и число дефектов решетки, присутствующих на поверхности.

Таблица I

Оптические постоянные для различных граней висмута

Плоскость	n	k	Ретикулярная плотность, см ⁻²
(III)	$2,17 \pm 0,13$	$4,56 \pm 0,11$	$5,6 \cdot 10^{14}$
(III) скал.	$1,85 \pm 0,04$	$4,45 \pm 0,01$	$5,6 \cdot 10^{14}$
(0II)	$3,00 \pm 0,20$	$4,41 \pm 0,02$	$6,4 \cdot 10^{14}$
(2II)	$2,59 \pm 0,06$	$4,55 \pm 0,06$	$7,4 \cdot 10^{14}$

Следующим этапом исследования было определение кинетики окисления граней (0II) и (III) в воздухе по временной зависимости эллипсометрических углов Δ и ψ . Обнаружено, что угол Δ заметно уменьшается при почти неизменном ψ (рис. I). Это связано, по всей вероятности, с ростом кислородсодержащего адсорбционного слоя на поверхности. Нами рассчитаны как толщина, так и показатель преломления пленки по модели "подложка-однородная пленка-среда". На основе зависимости толщины пленки от времени проанализированы 6 моделей роста пленки: логарифмическая, обратная логарифмическая, линейная, параболическая и сочетания последней с линейной и логарифмической. Статистической обработкой показано, что рост пленки можно описать либо параболическим законом, либо сочетанием параболического и логарифмического законов (коэффициент корреляции $r > 0,99$), что характерно для многих металлов /12/. Эти результаты были доложены и на нескольких совещаниях как в нашей стране так и за рубежом /13-15/.

Следующим этапом применения эллипсометрии было исследование границы раздела висмут-раствор индифферентного электролита с целью дальнейших синхронных измерений емкости двойного электрического слоя и определений оптических характеристик межфазной границы. Измерения проведены в растворе H_2SO_4 различной концентрации. Обнаружено, что при всех исследованных концентрациях фонового электролита параметр Δ увеличивается, а ψ уменьшается при сдвиге потенциала в анодную сто-

рону (рис.2). Такое поведение эллипсометрических углов можно связать с влиянием электрического поля на оптические свойства металла через поверхностную концентрацию носителей заряда. Заметное влияние концентрации фона, т.е. степени диффузности двойного электрического слоя на характер Δ , E - и ψ , E -зависимости не было обнаружено. Если потенциал электрода сдвинут в область $E > -0,6$ В, то обнаружено небольшое уменьшение параметра Δ , который переходит в резкий спад при $E > -0,2$ В.

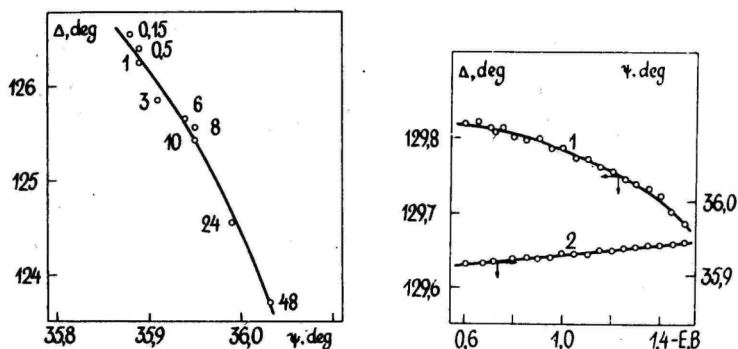


Рис.1. Изменение поляризационных углов Δ и ψ во времени для грани (III) висмута в воздухе. Цифры у точках соответствуют времени в часах после полирования.

Рис.2. Δ , E - (1) и ψ , E -зависимости (2) в растворе фона 0,1 М Na_2SO_4 .

Такое поведение связано с изменением поверхностного состояния висмута, вызванным началом посадки кислородсодержащих частиц в интервале E от $-0,6$ до $-0,2$ В и образованием уже утолщающегося во времени слоя окисла при $E > -0,2$ В. Если циклировать потенциал электрода в области $-1,5 < E < -0,6$ В, то комплексный показатель преломления висмута сохраняет в первом приближении постоянное значение. Определенные нами величины оптических постоянных висмута для грани (III) имеют следующие значения: $n = 2,25 \pm 0,11$, $k = 4,56 \pm 0,15$. Отличающиеся от значений, определенных для границы раздела висмут-воздух величин, можно связывать, по-видимому, с некоторыми различиями в строении пограничного слоя висмута. На это указывает и некоторое медленное изменение оптических характеристик (уменьшение Δ)

висмута после погружения электрода в раствор под катодным потенциалом; длительность изменений доходит до 120 минут. Одной причиной может быть образование своеобразной пленки кислородсодержащих частиц из слоя взаимодействующих с поверхностью молекул воды. Если же циклирование провести таким образом, что поверхность подвергается окислению-восстановлению, то достичь первоначальных величин оптических постоянных уже не представляется возможным. Проведенные нами модельные расчеты показали /16/, что это можно объяснить изменением рельефа (шероховатости) поверхности монокристалла. В связи с этим интересно отметить, что эллипсометрия является более чувствительным к изменениям фактора шероховатости на атомном уровне по сравнению с измерениями дифференциальной емкости электрода.

Исследование возможностей применения эллипсометрии при исследовании адсорбции органических соединений проведено нами на примере циклогексанола (ЦГ). Концентрация ЦГ варьировалась в пределах от 0,0005 до 0,05 М. Смена раствора с добавками ЦГ проводили от менее концентрированных растворов в сторону более концентрированных. В ходе смены раствора пропускали через ячейку 5-6-кратный объем предварительно насыщенного водородом раствора. В этих опытах обнаружен неожиданный факт, что смена раствора фона даже на раствор с 0,0005 М содержанием ЦГ обуславливает изменения оптических характеристик границы раздела электрод-раствор при таких потенциалах, где, согласно емкостным измерениям, не наблюдается адсорбции ЦГ. Изменения касаются, в основном, параметра Δ , который уменьшается во времени после смены концентрации ЦГ в растворе. Новое, стабильное во времени значение Δ , и соответствующее состояние поверхности достигается в течение примерно 30 минут. В то же время дифференциальная емкость C двойного электрического слоя остается неизменной. При изменении потенциала электрода в присутствии ЦГ на Δ, E -зависимости появляется скачок в сторону уменьшения Δ при тех же значениях E , где на C, E -кривой наблюдается адсорбционный пик (рис.3). Заметное уменьшение Δ свидетельствует об образовании на поверхности слоя адсорбированных молекул. Некоторые результаты расчетов параметров адсорбционной пленки приведены в таблице 2.

В результате обработки экспериментальных данных на ЭЭМ обнаружено, что адсорбционная пленка ЦГ на поверхности висмута имеет принципиально отличающееся от объемного значения показатель преломления - в большинстве случаев требуется при трактовке результатов учитывать и мнимое составляющее, вели-

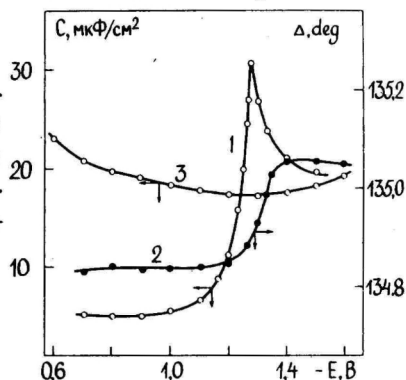
Таблица 2

Зависимость дифференциальной емкости и параметров адсорбционной пленки ЦГ при концентрации 0,02 М от потенциала электрода

-E, В	Δ	ψ	C, мкФ/см ²	θ	d, нм
I,40	I34,090	35,184	21,25	0,04	-
I,35	I34,068	35,181	22,94	0,08	0,1
I,30	I34,040	35,177	26,84	0,38	0,2
I,25	I33,950	35,177	19,72	0,55	0,5
I,20	I33,918	35,176	11,30	0,66	0,5
I,15	I33,899	35,172	7,80	0,78	0,6
I,10	I33,887	35,174	6,58	0,82	0,7
I,05	I33,881	35,172	5,93	0,86	0,6
0,95	I33,875	35,174	5,32	0,91	0,7
0,85	I33,864	35,172	5,22	0,92	0,7

чина которой находится в пределах $0,03 < k < 0,13$. Учитывая, что объемное значение показателя преломления для ЦГ равно 1,4648, появление отличающейся от нуля значения и может указывать на

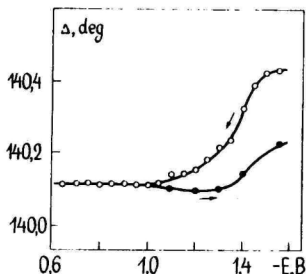
Рис.3. Сопоставление C, E- (1) и Δ , E-зависимостей (2) для грани (III) в растворе 0,1 М Na_2SO_4 + 0,01 М ЦГ. Кривая 3 - C, E-зависимость в растворе фона.



некоторое электронное взаимодействие между ЦГ и поверхностью висмута, которое в принципе может привести к необратимым изменениям оптических свойств поверхности. Приведенные в таблице 2 толщины адсорбционного слоя d соответствуют величине реальной части показателя преломления 1,45. Изменение последнего в пределах от 1,40 до 1,50 практически в величинах d не сказывается. Вычисленные толщины адсорбционного слоя находят

ся в хорошем согласии с размерами молекул ЦГ с учетом изменения степени заполнения Θ с потенциалом. Эллипсометрические измерения при различных концентрациях ЦГ выявили любопытное явление. Оказалось, что если концентрация ЦГ в растворе превышает 0,01 М, то Δ , E-кривые становятся необратимыми (рис. 4).

Рис. 4. Δ , E-зависимость в растворе 0,1 М Na_2SO_4 + 0,05 М ЦГ. Стрелками показано направление изменения потенциала.



Уменьшение Δ означало бы лишь частичную десорбцию ЦГ с поверхности висмута, однако, C, E-кривые являются обратимыми во всей исследованной области концентраций ЦГ. Причиной такого эффекта может служить пока невыясненное действие адсорбированных молекул ЦГ на поверхность электрода, приводящее к необратимым изменениям в поверхностном слое висмута. Судя по знаку изменения параметра ψ /3/ о природе адсорбции ЦГ, то в области максимальной адсорбции она является, в основном, физической.

Подытоживая полученные нами результаты, можно сказать, что наблюдается хорошее согласие между емкостными и оптическими измерениями структуры двойного электрического слоя в области потенциалов максимальной адсорбции. Кроме того, эллипсометрические исследования дают качественно новую информацию о сложных взаимодействиях между поверхностью электрода и адсорбированными частицами и позволяют следить за изменением свойств поверхности, которые недоступны в методе измерения дифференциальной емкости электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. Итоги науки, Серия Электрохимия, 1977, т. 12, с.99.
2. Tronstadt L. *Z.phys.Chemie*, 1929, В.192, S. 241.
3. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет, М.: Мир, 1981, 583 с.
4. Сильк Т.Х., Пальм У.В. Эллипсометрия - метод исследования

- ния физико-химических процессов на поверхности твердых тел. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции. Новосибирск, 1981.
5. Paik W.K., Genshaw M.A., Bockris J.O'M. *J. Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 4266.
 6. Humphreys M.W., Parsons R. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1977, v. 82, p. 369.
 7. Kunimatsu K., Parsons R. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1979, v. 100, p. 335.
 8. Ханова Л.А., Жучкова Н.А., Кудрявцева З.К. *Электрохимия*, 1983, т. 19, с. 710.
 9. Loser R.W., Larson D.T. RFP-1392, Rocky Flats Division, The Dow Chemical Comp., 1968, 35 p.
 10. McCrackin F.L. NBS Technical Note 479, April 1969, 79 p.
 11. Schultz L.G., Tankerlini F.R. *J. of Opt.Soc.Amer.*, 1954, v. 44, p. 362.
 12. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1961, ч.1, 1963, ч.2.
 13. Пальм У.В., Сильк Т.Х., Рауд Т.А. Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбционных слоях и пленках. Тезисы докладов международной конференции, Телави, 1984, с.307.
 14. Palm U., Silk T. European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis V", Abstracts, Crakow, 1984, p.118.
 15. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. Эллипсометрия - метод исследования физико-химических процессов на поверхности твердых тел. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции, Новосибирск, 1985.
 16. Сильк Т.Х., Рауд Т.А., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 296.

Поступила 26/IX 1986 г.

APPLICATION OF ELLIPSOMETRY FOR STUDY OF THE INTERFACE
OF BISMUTH WITH AIR AND AQUEOUS SOLUTION

T.Silk, T.Raud

S u m m a r y

The properties of the interface of bismuth with air and aqueous solutions on different single crystal planes of high purity Bi were studied ellipsometrically. It was shown that the differences in the optical constants for electro-polished planes $(1\bar{1}\bar{1})$, $(01\bar{1})$ and $(2\bar{1}\bar{1})$ considerably depended on the parameters of the plane. The relationship of the growth of oxide layer on the (111) and $(01\bar{1})$ planes in the air was established. The simultaneous measurements of the differential capacity and ellipsometric parameters in the absence and presence of various concentrations of cyclohexanol showed satisfactory agreement between the results of both methods in the adsorption studies. Some discrepancy between the results of the both set of measurements at the higher negative electrode potentials are probably due to the crystallographic effects caused by adsorption of organic molecules.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК КИСЛОРОДА

Т.Тенно

Кафедра неорганической химии

Рассматриваются энергетические представления диффузионных процессов амперометрического датчика типа Кларка. Приведены основные уравнения.

Амперометрический датчик кислорода предельно-диффузионного типа известен как датчик Кларка /1/. Выходной сигнал такого датчика характеризуется зависимостью скорости электрохимических процессов от характеристик диффузионного слоя в нем. Основным конструкционным элементом диффузионного слоя датчика является мембрана, отделяющая внутренний объем датчика от исследуемой среды. Наличие мембраны существенно снижает воздействие ряда факторов исследуемой среды на измерительные процессы датчика, что определяет широкое применение амперометрического датчика для измерения кислорода в жидкой и газовой средах.

Различные авторы для амперометрического датчика кислорода предложили ряд модификаций, отличающихся материалом индикаторного электрода - катода, составом раствора электролита и способом поддержания потенциала, которые обеспечивают в своей совокупности реакцию восстановления кислорода (I) с формированием тока во внешней цепи /2,3/.



Наибольшее применение нашли амперометрические датчики кислорода с внутренней поляризацией, т.н. гальванические датчики, в которых необходимый потенциал E_K для восстановления кислорода формируется с помощью вспомогательного электрода (анода) по уравнению

$$E_K = E_a + I \cdot R_H , \quad (2)$$

где E_a - потенциал анода; I - ток датчика; R_H - сопротивление внешней цепи датчика.

На кафедре неорганической химии и в Лаборатории электрохимии Тартуского государственного университета проводятся

исследования амперометрического датчика гальванического типа с 1966 г. /4,5/. В настоящей работе приводятся основные результаты исследований стационарных процессов указанного датчика за истекший период.

Скорость восстановления кислорода в датчике предельно-диффузионного типа определяется плотностью потока диффузии кислорода, выраженной уравнением (3), полученным на основании первого закона Фика для случая измерений в газовой среде

$$q = \frac{P}{l} R T c_g, \quad (3)$$

где q — плотность потока диффузии; P — проницаемость диффузионного слоя; l — толщина диффузионного слоя; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; c_g — концентрация кислорода в газовой среде.

В случае измерений в жидкой среде уравнение (3) имеет вид /6-9/

$$q = \frac{P}{l} K_H c_s, \quad (4)$$

где K_H — коэффициент Генри; c_s — концентрация кислорода в жидкой среде.

Выходной ток датчика I формируется из электронов процесса восстановления кислорода по реакции (I) и связан с плотностью потока диффузии уравнением

$$I = n F A q, \quad (5)$$

где n — число электронов в реакции (I); F — число Фарадея, A — площадь диффузионного слоя. На основании уравнений (3)–(5) выражение тока датчика для измерений кислорода в газовой и жидкой средах соответственно имеет следующий вид

$$I = n F A \frac{P}{l} R T c_g \quad (6)$$

$$I = n F A \frac{P}{l} K_H c_s. \quad (7)$$

При данной температуре в данной среде ток I датчика линейно зависит от концентрации кислорода в исследуемой среде согласно уравнений (6) и (7). В случае равновесия системы газовой и жидкой сред по содержанию кислорода токи датчика равны в обеих средах. В пределах применимости уравнения состояния идеального газа (т.е. при умеренно низких давлениях до 10^2 кПа) получено следующее соотношение

$$R T c_g = K_H c_s. \quad (8)$$

Произведения RTc_g и $K_H c_s$ имеют размерность плотности энергии ($\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}$) и могут рассматриваться как унифицированный для всех сред параметр эффективной концентрации кислорода c_e . Коэффициенты RT и K_H отражают различное физическое состояние кислорода в газовой и жидкой средах.

При равновесном состоянии гетерогенной системы нескольких разнородных исследуемых сред эффективная концентрация кислорода c_e имеет одинаковое значение во всех средах. На основе изложенного можно считать, что ток амперометрического датчика кислорода предельно-диффузионного типа определяется эффективной концентрацией кислорода c_e в данной среде при данной температуре следующим образом

$$I = nFA \frac{D}{l} c_e \quad (9)$$

Физическое содержание параметра эффективной концентрации требует более подробного рассмотрения. Произведение RT можно рассматривать как кинетическую энергию одного моля кислорода в газовой среде, в энергетическом аспекте произведение RT связано со средней кинетической энергией молекул кислорода E_K уравнением

$$RT = \frac{3}{2} N_A \bar{E}_K \quad (10)$$

где N_A — число Авогадро.

В газовой среде $c_e = RTc_g$ и является плотностью средней кинетической энергии кислорода. При этом c_g определяет количество молей газа в единице объема. В случае жидкой (или полимерной) среды $c_e = K_H c_s$. Если рассматривать раствор как идеальный газ, где можно пренебречь взаимодействием между молекулами, то $RT = K_H$ и $c_g = c_s$. В реальных растворах, где существует межмолекулярное взаимодействие, средняя кинетическая энергия молекул кислорода, растворенного в данной среде, зависит от энергии взаимодействия молекул в растворе. Изменение кинетической энергии моля кислорода ΔE_K при переходе из газовой фазы в жидкую выражается

$$\Delta E_K = K_H - RT \quad (11)$$

Поскольку K_H для воды больше, чем произведение RT , то средняя кинетическая энергия I моля кислорода в воде больше, чем в газовой среде. При переходе от чистого растворителя к растворам с повышением концентрации электролита в растворе растворимость газа уменьшается, что соответствует увеличению K_H , т.е. кинетическая энергия моля кислорода увеличивается с повышением концентрации электролита в растворе. При этом эффек-

тивная концентрация остается неизменной ($c_g = K_H c_s$) и в соответствии с уравнением (9) ток датчика в случае равновесного распределения газа между газовой фазой и жидкостью также не изменяется при переносе его из одной фазы в другую. Аналогично, при равновесном распределении кислорода между газовой и жидкой (органической, полимерной) средами кинетическая энергия моля кислорода в общем случае имеет различные значения, обратные аналитической концентрации кислорода c_s ($K_H = c_g/c_s$).

Использование коэффициентов Генри K_H в качестве константы равновесного распределения требует применения различных по размерности единиц измерения содержания кислорода: единицы давления ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$) — для газовой среды и единицы концентрации ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$) — для жидкой (и полимерной) среды. Целесообразно применение безразмерной константы равновесного распределения K , определяемой выражением, полученным из уравнения (8)

$$K = c_g/c_s = K_H/RT. \quad (12)$$

Безразмерный коэффициент распределения K в качестве единого базового стандартного состояния использует газовую фазу, аналогично коэффициенту Генри K_H . В отличие от K_H , свойство безразмерности константы K позволяет применить для измерения аналитической концентрации кислорода во всех средах общую единицу измерения $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Коэффициент Генри K_H может быть выражен через изменение парциальной стандартной энергии Гиббса $\Delta \bar{G}^0$ или через изменение энтальпии $\Delta \bar{H}^0$ при переходе моля кислорода из газовой среды в жидкую уравнением

$$K_H = K_H^0 \exp(\Delta \bar{G}^0/RT) = q \exp(\Delta \bar{H}^0/RT), \quad (13)$$

где K_H^0 — коэффициент согласования размерности; q — коэффициент, определяемый энтропией растворения $\Delta \bar{S}^0$.

Парциальная стандартная энергия в данной системе при данных условиях не зависит от концентрации кислорода и от того, как она выражена. $\Delta \bar{G}^0$ зависит только от различия в количестве энергии молекул кислорода в двух состояниях: в данном и газовом. Поэтому в пределах применимости закона Генри K_H характеризует физическое состояние растворения кислорода в любой данной фазе гетерогенной системы как в случае их равновесия, так и при неравновесии. При этом равновесное распределение кислорода является частным случаем по

отношению к общему случаю произвольного распределения. Единой базой оценки состояния растворения кислорода в данной среде является газовая фаза, равновесная с данной. Такой критерий оценки состояния растворения дает также однозначное определение равновесного распределения кислорода между любыми двумя фазами гетерогенной системы через соотношение коэффициентов Генри для этих сред.

Произведение $K_H c_s$ можно рассматривать также как активность кислорода a в жидкой (или полимерной) среде, отнесенную также к единому исходному состоянию — к газовой фазе по уравнению

$$a = \gamma \cdot \gamma_0 c_s, \quad (14)$$

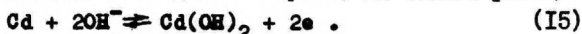
где γ — концентрационный коэффициент активности; γ_0 — нулевой коэффициент активности, характеризующий изменение энергии вещества при переходе его от единого стандартного состояния к бесконечно разбавленному водному раствору /10/. γ_0 не зависит от концентрации, а только от различий в энергии кислорода в стандартном состоянии и в бесконечно разбавленном водном растворе. γ характеризует изменение состояния вещества в данном растворителе в связи с изменением его концентрации от данной до $c \rightarrow 0$. В рассматриваемом случае растворимость кислорода достаточно низка, $\gamma = 1$ и значение коэффициента γ_0 совпадает со значением K_H . Такое представление активности отличается от представления, применяемого в работах /11, 12/ по электрохимическому определению кислорода в растворах электролитов. Для четкого разделения понятия концентрационной активности от произведения $K_H c$ был введен ранее уже в литературе использованный термин эффективной концентрации.

Исходные уравнения (3) и (4) предполагают, что на внешней границе диффузионного слоя датчика действует стационарная эффективная концентрация кислорода c_e , а на внутренней границе концентрация кислорода предельно мала. Последнее условие обеспечивается достаточно большой скоростью электрохимической реакции (I).

Ранее для проведения реакции (I) с высокой скоростью применялись Au, Ag и Pt в качестве материала для катода амперометрического датчика кислорода предельно-диффузионного типа. Использование драгоценных металлов препятствует широкому внедрению амперометрических датчиков кислорода в народное хозяйство. В связи с этим нами выполнено исследование по использованию в качестве материала катода недорогих

металлов. Нами была показана возможность применения для указанной цели Ni, Fe, Cu и сплава NiCr/I3-I5/. Для этих материалов были получены зависимости тока I от потенциала катода E_K датчика кислорода с хорошо выраженным интервалом предельно-диффузионного тока.

Необходимое по уравнению (2) значение потенциала анода E_a формируется электрохимической реакцией на поверхности анода (выполненного из Cd в данном случае) на основе реакции



Электроны, освобождающиеся в реакции, образуют во внешней цепи датчика его выходной ток I и поступают на катод, где расходятся в реакции восстановления кислорода. Показано, что процесс (15) на аноде идет в условиях малого отклонения от равновесного состояния при соизмеримых значениях тока датчика I и тока обмена анода I_{a0}.

Было установлено значительное влияние слоя раствора электролита между мембраной и катодом датчика. Для учета этого влияния использовано уравнение двойного диффузионного слоя датчика кислорода /16,17/

$$I = nFA(l_s/P_s + l_m/P_m)^{-1}c_0, \quad (16)$$

где l_s, l_m - толщина слоя раствора электролита и мембраны, соответственно; P_s, P_m - проницаемость раствора электролита и мембраны, соответственно.

На основании уравнения (16) было получено для погрешности I, обусловленной нестабильностью толщины l_s /17,18/

$$\delta I_s = \frac{\Delta l_s}{l_s + l_m P_s / P_m}, \quad (17)$$

где δI_s - погрешность I по нестабильности l_s; Δl_s - нестабильность l_s.

На выходной сигнал датчика оказывает влияние перемешивание исследуемой среды на установившееся значение I. В связи с этим было предложено уточнение уравнения (17), учитывающее влияние диффузионного слоя исследуемой среды на внешней поверхности двойного диффузионного слоя датчика /19/

$$I = nFA(l_s/P_s + l_m/P_m + l_H/P_H), \quad (18)$$

где l_H - толщина диффузионного слоя исследуемой среды; P_H - проницаемость исследуемой среды.

На основе энергетических представлений диффузионных процессов амперометрического датчика кислорода можно уравнению (18) придать вид /20/

$$\Delta C_{H_2} + \Delta C_{M_2} + \Delta C_{S_2} = C_e, \quad (19)$$

где ΔC_{H_2} , ΔC_{M_2} , ΔC_{S_2} — изменения эффективной концентрации кислорода C_e в диффузионных слоях среды, мембраны и раствора электролита, соответственно. Изменения ΔC_e в уравнении (19) выражаются в общем виде

$$\Delta C_e = q \frac{1}{r}, \quad (20)$$

где $q = I/nFA$.

Изложенные энергетические представления диффузионных процессов амперометрического датчика кислорода облегчают их математический анализ. Введение общей энергетической единицы измерения в виде эффективной концентрации C_e позволяет создать единую метрологическую базу измерений содержания кислорода в различных фазах. Использование параметра C_e соответствует физическому содержанию измерительного процесса датчика. Введение безразмерного коэффициента распределения K упрощает оценку обмена кислородом между фазами гетерогенной системы.

Изложенные энергетические представления могут быть использованы и в более общем случае распределения газового компонента в фазах гетерогенной системы как в равновесном, так и в неравновесном состоянии в пределах действия законов идеального газа.

Л и т е р а т у р а

1. Clark L.C., Wolf R.C., Granger D., Taylor Z. J.Appl.Physiol., 1953, v. 6, p. 189.
2. Mancy K.H., Okun D.A., Reilley C.M. J.Electroanalyt.Chem. 1962, v. 4, p. 65.
3. Hitchman M.L. Measurements of Dissolved Oxygen, New York ed. by John Willey & Sons, 1978, p. 34.
4. Раудсепп И., Тенно Т., Марвет Р., Паст В. Тезисы докладов Всесоюзной научно-техн.конф. по охране поверхностных и подземных вод от загрязнения, Таллин, 1967, с.168.
5. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т. Учен.зап.Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, с. 94.
6. Тенно Т.Т., Раудсепп И.Я., Паст В.Э. Третья всесоюзная конф. по аналитич. химии. Тезисы докладов, Минск, 1979, ч. I, с. 33.
7. Паст В.Э., Тенно Т.Т., Бергманн К.И. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1094.

8. Тенно Т., Раудсепп И., Паст В. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1984, вып. 682, с.72.
9. Тенно Т.Т., Сокол Л.Д. Метрологическое обеспечение измерений для контроля окружающей среды. Тезисы докладов международного симпозиума. Ленинград, 1981, с.144.
10. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов, М.: Химия, 1976, с.21.
11. Langmuir I.S., Allik F. Polarogr.Soc., 1961, v.7, p. 63.
12. Конник Э.И., Кузмин А.А. Ж.аналит.химии, 1963, т.24, с.1571.
13. Паст В.Э., Кейс Х.Э., Тенно Т.Т. Тезисы докладов пятого всесоюзного совещания по электрохимии, М., 1974, с.421.
14. Тенно Т.Т., Паст В.Э., Раудсепп И.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.310.
15. Камдрон И., Паст В., Раудсепп И., Тенно Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1976, вып. 378, с.115.
16. Тенно Т.Т., Бергманн К.И., Раудсепп И.Я., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах V, Материалы всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 251.
17. Антон А.Э., Машерин А.А., Тенно Т.Т. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI, Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.9.
18. Машерин А.А., Коорито А.Я., Тенно Т.Т. Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1986, вып. 743, с.77.
19. Тенно Т.Т., Винне А.А., Паст В.Э. Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды. Тезисы докладов респ. конференции, Тарту, 1986, с. 69.
20. Тенно Т.Т. Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды. Тезисы докладов респ. конференции, Тарту, 1986, с.65.

Поступила 8/X 1986 г.

AMPEROMETRIC OXYGEN SENSOR

T.Tenno

S u m m a r y

The characteristics on an amperometric sensor of the electroactive gaseous component in heterogeneous systems are analyzed thermodynamically. The possibility of the description of the functioning of the electrochemical sensor in terms of energy units (J/m^3) of a certain mass of gas, instead of its mass units, is discussed. The energy density can be regarded as an universal quantity for the measurement of the oxygen content in the different regions of the heterogeneous system by an amperometric sensor. The approach developed enables to unify the metrological basis of the gas content measurements both in the gaseous and liquid phases.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ
ТОКА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

А. Тюр, В. Лосдмаа

Кафедра неорганической химии

Приведен обзор работ, проведенных в ТГУ по исследованию анодных материалов из сплавов алюминия и магния, MnO_2 -катодов и Al/MnO_2 -элементов. Измерения проведены в водных, водно-неводных и неводных растворах электролитов различного состава. Показано, что при выборе подходящих сплава, состава раствора электролита и ингибиторов коррозии анода можно составить Al/MnO_2 -элементы, которые вполне сравнимы с Zn/MnO_2 -элементами. Основными трудностями при работе названных элементов являются питтинговая коррозия анода и отрицательный разностный эффект.

Алюминий и магний являются перспективными анодными материалами химических источников тока (ХИТ). Они имеют достаточно отрицательные значения стандартных потенциалов, высокую энергоемкость, являются дешевыми и доступными. По ряду характеристик они превосходят традиционный анодный материал цинк, что наглядно видно из следующей таблицы.

Таблица

Энергетические характеристики активных металлов

Ме-талл	Станд.по-тенциал, В	Электро-хим.эк-вивалент, г/А.ч	Теор.удель-ная энергия, Вт.ч/кг	Кларки металлов в земной коре, г/т	Зап.электро-хим. энергия в земной коре, Вт.ч. 10^{18}
Mg	-2,36	0,45	5216	18700	2731000
Al	-1,66	0,34	4946	80500	11148600
Zn	-0,76	1,22	623	83	1447

Анодные материалы на основе алюминия и магния применялись, например, в резервных элементах, сухих элементах с MnO_2 катодом и в элементах с неводным апротонным раствори-

телем. Анализ проблем применения Al и Mg в качестве анодного материала приведен в работах /1,2/.

Сложность применения Al и Mg в качестве анодного материала ХИТ связана в первую очередь с тем, что их поверхность при всех реально достигаемых условиях покрыта пассивирующим слоем. Существование этого слоя ведет к смещению стационарного потенциала значительно положительнее равновесного, торможению скорости анодного растворения и появлению отрицательного разностного эффекта (ОРЭ). Для уменьшения пассивирующего действия поверхностного слоя вместо чистых металлов применяют сплавы, а в состав электролита вводят агрессивные ионы и комплексообразователи. С другой стороны, пассивирующий слой не защищает металлы полностью от коррозии, что ограничивает срок хранения элементов и обуславливает применение ингибиторов коррозии.

Первый патент на марганцево-алюминиевый элемент выдан уже в 1893 году, а широкое исследование этих элементов в мире началось после 1951 года /3-6/. В Советском Союзе проблемами исследования и применения анодных материалов на основе сплавов алюминия и магния занимается Всесоюзный научно-исследовательский проектно-конструкторский и технологический институт (ВНИИИ) /6/, в сотрудничестве с которым начиная с 1973 г. ведутся исследовательские работы в ТГУ.

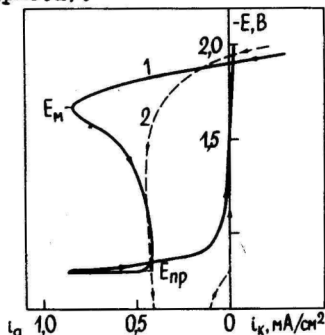
Работы, проведенные с 1973 до 1979 г. были в основном связаны с исследованием электрохимических свойств алюминия, сплава Al+0,2 % Mg и магния в 0,5 М растворе NaCl. Проводились коррозионные исследования, измерения значений потенциалов и снятие гальваностатических и потенциодинамических поляризационных кривых в широкой области потенциалов. Для выяснения влияния различных факторов были проведены измерения при ряде концентраций NaCl, в растворах бромидов, сульфатов, иодидов, в буферных растворах и в водно-неводных растворах. Основные результаты работ приведены в работах /7-9/.

Результаты исследований показали, что значения потенциалов неполяризованных электродов в 0,5 М растворе NaCl по отношению к насыщенному каломельному электроду равны -1,10 - -1,36 В (Al), -1,60 - -1,62 В (Al+0,2 вес.% Mg) и -1,60 - -1,61 В (Mg). При этом значение потенциала алюминия крайне чувствительно к изменению условий опыта.

Для выяснения роли органических растворителей в водно-неводной среде были проведены измерения в растворах, содержащих 20, 40, 60 и 80 об.% метанола, этанола, диметилформамида

и ацетона, соответственно. Добавление органических растворителей уменьшило скорость коррозии электродов, что особенно наглядно выразилось на анодных потенциодинамических i, E -кривых, где подавлен ток максимума и потенциал пробоя смещен к менее отрицательным значениям (рис.1).

Рис.1. Потенциодинамические кривые алюминия в 0,1 М растворе NaCl с содержанием этанола: 1 - 20; 2 - 80 об.%; $v = 80$ мВ/с.



Пассивирующее действие этанола и ацетона оказалось более сильным, чем метанола и ДМФ. Полученный результат трудно объяснить на основе характерных констант растворителей (полярность, донорно-акцепторное число), так как этанол и ацетон должны сольватировать слабее остальных растворителей Cl^- . Несольватированный Cl^- должен вызывать энергичное разрушение окисного слоя на поверхности, что, однако, не наблюдается. Влияние этанола и ацетона объясняется сильной специфической хемосорбцией и вероятным образованием металлоорганического поверхностного соединения. Адсорбированные органические растворители совместно с поверхностными соединениями, наверно, блокируют поры окисной пленки на поверхности алюминия и гидрофобизируют электроды. Подавление анодного тока более активного сплава алюминия со ртутью сильнее и увеличивается в большинстве случаев линейно с повышением концентрации органического растворителя.

С 1979 г. ведутся работы по исследованию ряда сплавов алюминия и магния в более концентрированных (~3 М) растворах электролитов с целью выяснить возможности применения их в качестве анодного материала сухих элементов с катодом на основе MnO_2 . Наряду с этим был исследован активный сплав Mg-Hg в безводных апротонных диполярных растворителях. Основные результаты исследований по электродным материалам в водных и водно-неводных растворах опубликованы в работах /10-14/. Были выяснены более подходящие комбинации сплавов и растворов электролитов для марганцево-алюминиевых элементов.

Были исследованы семь сплавов алюминия, содержащих в качестве добавок Hg, Sn, Mn, Mg, Zn и Ga от 0,1 до 7 вес. % в различных комбинациях. Используемые растворы были примерно трехмолярными по отношению к Cl^- и содержали в основном хлориды аммония, цинка и кальция. В ходе работы к растворам прибавляли 20 или 40 об. % этанола или 20 % пропанола, а также небольшие количества ингибиторов коррозии (хромат аммония, некоторые амины и борная кислота).

Были проведены длительные (до 3 мес.) коррозионные испытания по убыли веса и короткие (от 0,5 до 2 часа) измерения определения объема выделившегося водорода как в случае неполяризованных, так и аноднополяризованных электродов. Значения потенциалов неполяризованных электродов были в пределах от $-1,09$ до $-0,93$ В и сместились при анодной плотности тока 10 mA/cm^2 максимально на $0,1$ В в положительную сторону. Потенциал алюминиевого электрода (AB-000) в этом случае смещается даже на $0,3$ В. Скорости коррозии (выделения водорода) неполяризованных электродов были порядка $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ и увеличились линейно с ростом плотности анодного тока i_a , что иллюстрируется на рис. 2.

Выяснилось, что значения потенциалов и скорости коррозии активных Al-Hg сплавов сильно различаются в электролитах, содержащих $ZnCl_2$ (электролиты сухих элементов) или NaCl (электролиты типа морской воды). В растворах, содержащих 5 % $ZnCl_2$, значения потенциалов были на $0,4-0,5$ В менее отрицательными и скорости коррозии на 2-3 порядка ниже, чем в растворах, где $ZnCl_2$ был заменен NaCl. Влияние цинка в составе сплава, однако, незначительно.

Из сказанного следует, что Zn^{2+} в растворе и добавка Zn в сплав оказывают различное влияние на электрохимические свойства сплава алюминия со ртутью. Так как цинк менее активен, чем алюминий, и растворяется в ртути лучше, то можно предположить некоторое контактное осаждение цинка из раствора на поверхности сплава. Об этом свидетельствуют и значения потенциалов сплавов в цинксодержащих растворах, которые являются близкими к значению потенциала цинкового электрода и амальгамы цинка.

Зависимость электрохимических свойств исследуемого сплава от содержания Zn^{2+} в растворе и практическая независимость от pH раствора подтверждается результатами опытов в $0,5$ М растворах хлоридов цинка и натрия. Значение потенциала сплава в $0,5$ М растворе $ZnCl_2$ (pH=5,8) было $-1,066$ В, в $0,5$ М

растворе NaCl (рН=6,25) -I,676 В. Концентрация цинка на поверхности электрода, по-видимому, мало зависит от примеси цинка в сплаве.

Для торможения коррозии алюминиевых анодов целесообразными оказывались добавки ингибиторов и органических растворителей в электролите Al/MnO₂-элементов. Однако имеются данные о том, что эти добавки отрицательно влияют на MnO₂-катод. Для выяснения этих зависимостей было предпринято исследование катодных материалов производственных элементов 373 "Орион М" и "Марс".

Стационарные потенциалы E_c прессованных MnO₂-электродов, приготовленных из смеси "Орион", стабилизировались при значении потенциала 450-490 мВ. Несколько заниженное значение E_c было получено в электролите, содержащем хромат аммония.

Катодные поляризационные кривые на MnO₂-электродах снимались в ряде растворов в пределах плотностей тока от 0,01 до 10 мА/см² видимой поверхности. Все регистрируемые кривые характеризуются довольно большим различием в значениях E_c до и после катодной поляризации. Выдерживание электродов без тока в течение 30-60 мин между снятием кривых вызывало сдвиг E_c в сторону начального значения.

Такое изменение потенциала можно связать с различием состава поверхностного слоя MnO₂-зерна от состава в глубине зерна вследствие замедленности перехода протона. Во времени составы на поверхности и в объеме одного зерна выравниваются и значение E_c в какой-то мере приближается к начальному.

Исследуемые электроды практически не поляризовались во всех исследуемых растворах до плотности катодного тока 3 мА/см². Полученные результаты позволяют сделать вывод, что исследованные катодные смеси на основе MnO₂ относительно мало чувствительны к изменениям состава раствора электролита и к добавлению ингибиторов (хромат аммония и этанол). Добавка моноэтаноламина увеличивает значительно поляризуемость MnO₂-электрода, что можно связать с затруднением диффузии участвующих в реакции частиц адсорбированными молекулами амина. Катодная смесь элемента "Орион", содержащая в основном активную электролитическую MnO₂, оказалась при работе элементов более эффективной, чем смесь элемента "Марс".

На основе результатов исследования катодного и анодного материалов и растворов электролита марганцево-алюминиевого элемента были собраны два типа опытных элементов: сухие эле-

менты и элементы с обновляющимся электролитом, конструкции которых описаны в работе /14/. В качестве анодного материала использовались алюминиевые сплавы следующего состава:

1) Al + 0,2 % Sn + 5 % Mg; 2) Al + 0,5 % Sn + 7 % Zn; 3) Al + 0,2 % Hg + 1 % Zn + 5 % Mg; 4) Al + 0,2 % Hg + 5 % Mg. Катодом служили материалы элементов "Орион-373" и "Марс", растворы электролитов были примерно 3-молярными по отношению к хлоридам.

Исследования проводились в растворах электролитов, в которых анодные сплавы имели относительно высокую коррозионную стойкость, отрицательные значения потенциалов и низкие значения отрицательного разностного эффекта. В роли ингибиторов использовались $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, H_3BO_3 , NaNO_3 и моноэтанол-амин (МЭА). Ряд опытов был проведен в водно-этанольных растворах электролитов, которые содержали 20 или 40 об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

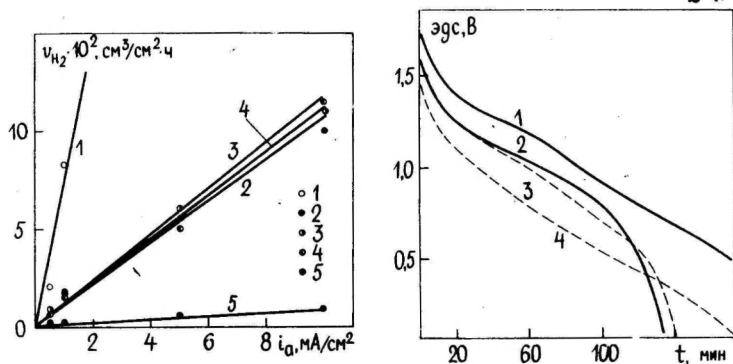


Рис.2. Зависимости скорости выделения водорода от плотности анодного тока на алюминиевых сплавах, содержащих: 1 - 0,2 % Sn+5 % Mg; 2 - 0,5 % Sn+7 % Zn; 3 - 0,5 % Sn+0,2 % Mn; 4 - 7 % Zn+0,5 % Sn+0,2 % Mn и 5 - 0,2 % Hg+6 % Mg, состав электролита: 15 % NH_4Cl +5 % ZnCl_2 +I % $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

Рис.3. Кривые разрядки элементов с обновляющимся электролитом: 1 - Al+0,2 % Hg+I % Zn+5 % Mg | 10% NaNO_3 +5% AlCl_3 +I % $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ | MnO_2 ; 2 - Al+0,2 % Hg+I % Zn+5 % Mg | 15 % NH_4Cl +5 % ZnCl_2 +I % $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ +20 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | MnO_2 ; 3 - Zn | 3,8 % NH_4Cl +4 % ZnCl_2 +27 % CaCl_2 | MnO_2 ; 4 - Al+0,2 % Sn+5 % Mg | 3,8 % NH_4Cl +4 % ZnCl_2 +27 % CaCl_2 | MnO_2 , MnO_2 -электрод изготовлен из смеси элемента "Марс", ток разрядки 15 мА.

Испытание опытных элементов, собранных на базе алюми-

вых сплавов, катодных смесей "Ориона" или "Марса" и электродов различного состава, показало, что главную роль в характеристиках элемента играет материал анода (скорость коррозии Al-сплавов). Скорость коррозии неполяризованных сплавов была $10^{-3}-10^{-4}$ мл.см⁻².ч⁻¹ а при плотности анодного тока 10 мА/см² - уже $10^{-1}-10^{-2}$ мл.см⁻².ч⁻¹. Измеренные в течение 30-50 суток значения эдс элементов свидетельствуют о том, что высокие начальные значения эдс (даже до 2,1 В), свойственные элементам с ртутьсодержащими анодами, в ряде систем быстро снижаются при хранении элементов. Коррозия сплава вызывает повышение величины рН раствора, из-за выделения водорода элементы набухают, образовавшийся гидроксид алюминия повышает внутреннее сопротивление элемента. Сплавы Al-Hg могут применяться в качестве анодного материала только в элементах с водно-этанольными растворами электролита, но, к сожалению, и в этих случаях наблюдалась питтинговая коррозия сплава.

Если материалом анода служили сплавы 1 и 2 вышеприведенного состава, то были получены заниженные, однако более устойчивые во времени значения эдс. Полученные результаты позволяют предпочесть комбинации:

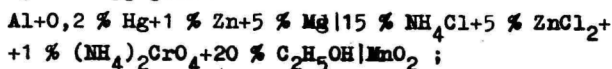
- а) сплав $1|3,8\% \text{NH}_4\text{Cl}+4\% \text{ZnCl}_2+27\% \text{CaCl}_2|\text{MnO}_2$ ("Орион");
- б) сплав $2|10\% \text{NaNO}_3+5\% \text{AlCl}_3+1\% (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4|\text{MnO}_2$ ("Орион")

Динамика изменения эдс этих элементов характеризуется по следующему:

Время	1 мин	1 ч	1 сут	5 сут	30 сут
эдс (В)					
а)	1,805	1,702	1,636	1,615	1,560
б)	1,780	1,794	1,810	1,824	1,740

При разборке этих элементов наблюдалась только незначительная равномерная коррозия сплава.

Кривые разрядки элементов с обновляющимся электролитом, регистрируемые через 3 ч после сборки элементов, представлены на рис.3. Кривая 3 характеризует процесс разрядки производственного Zn/MnO₂-элемента. Если бы удалось предотвратить коррозию сплава алюминий-ртуть в нитрат- и хроматсодержащим водном растворе электролита, то реализовалась бы кривая разрядки 1 и после хранения элемента. Очевидно, в действительности с серийно выпускаемыми Zn/MnO₂-элементами могут конкурировать системы



$Al+0,2 \% Sn+5 \% Mg|3,8 \% NH_4Cl+4 \% ZnCl_2+27 \% CaCl_2|MnO_2$,
из-за низкой скорости коррозии анодных сплавов в этих растворах.

Исследования Mg и Mg-Hg сплава были проведены в I M растворе $LiClO_4$ в пропиленкарбонате, ацетонитриле и диметилформамиде. Из опытов следует, что значения потенциалов сильно зависят от степени очистки растворителей. Сплав Mg-Hg может более успешно использоваться в качестве анода ХИТ в ацетонитриле или в диметилформамиде с 0,2 М добавкой CCl_4 .

Л и т е р а т у р а

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М. Энергоиздат, 1981, 360 с.
2. Tajama S. J. Power Sources, 1984, v.11, p. 155.
3. Glicksman R. J. Electrochem. Soc., 1959, v.106, p. 457.
4. Vasu K.I. J. of the Institute of Engineers, 1972, v.53, p.16.
5. Belitskus V. J. Electrochem. Soc., 1972, v.119, p. 295.
6. Беркман Е.А., Иванов Е.Т., Петрова Г.М., Пospelов А.Б., Чулков Б.В., Бадсуков В.А. Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1975, вып. 10, с.391.
7. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Тезисы докладов IX Пермской конференции по защите металлов от коррозии, Пермь, 1976, с.17.
8. Loodmaa V., Tiiir A. International Soc. of Electrochem., 29th Meeting, Extended Abstracts, Part II, Budapest, 1978, p.1006.
9. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Сб. работ по химическим источникам тока, Л.: Энергия, 1980, вып. 14, с.71.
10. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А., Скромкуль А.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.223.
11. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Сб. работ по химическим источникам тока, Л.: Энергия, 1983, с. 75.
12. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII, Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 195.
13. Тийр А.А., Весман Г.Х., Лоодмаа В.Р. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с. 325.
14. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А., Калласте К.Л. Ж. прикл. химии, 1985, т. 58, с. 1473.

Поступила 29/IX 1986 г.

BATTERY ANODES FROM ALLOYS OF ALUMINIUM AND MAGNESIUM

A. Tüür, V. Loodmaa

S u m m a r y

The main results obtained at Tartu State University by studying of the anodic materials made from the special alloys of Al and Mg, of MnO_2 -cathodes and of Al- MnO_2 dry cells are reviewed. The measurements have been carried out in the aqueous, aqueous-organic and organic solutions of some electrolytes. The results showed that by use of the certain alloys, solutions and inhibitors of corrosion it was possible to construct such Al- MnO_2 -batteries, the characteristics of which were comparable with those ones of the Zn- MnO_2 -batteries. The most difficult problem in the case of the Al- MnO_2 -cells is the pitting corrosion of anodes.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СРЕДСТВ АНАЛИЗА
КИСЛОРОДА В ВОДЕ

К.Хеллат, А.Маширин, Л.Ней, Т.Тенно

Кафедра неорганической химии

В работе рассматриваются проблемы методики насыщения воды кислородом воздуха и таблицы равновесных концентраций кислорода, используемые в качестве метрологической базы для поверки и калибровки анализаторов кислорода.

В литературе имеется ряд таблиц равновесных концентраций кислорода c_0 в дистиллированной воде /I-I4/. В таблице I приведена краткая сводка таблиц насыщения, которые используются в качестве стандартных и справочных данных.

Достоверность приведенных данных насыщения основана на воспроизведении в лабораторных условиях природного равновесного состояния в системе атмосфера-гидросфера. Для использования таблицы насыщения в метрологических целях следует установить, соответствует ли данное лабораторное равновесие природному и воспроизводимо ли оно в конкретных лабораторных условиях. С точки зрения метрологического обеспечения данное равновесие может отличаться от природного, но обязательно должно быть воспроизводимым.

Достоверность данных таблиц насыщения в общем случае можно оценить их погрешность по трем ее основным составляющим: 1) погрешность воспроизведения процесса насыщения воды кислородом до равновесного состояния; 2) погрешность контрольного метода измерения равновесной концентрации кислорода в воде; 3) погрешность математической обработки полученных экспериментальных данных.

I. Насыщение среды

Значение c_0 не имеет погрешности по интенсивности перемешивания среды /7, I4/ и по тому, с какого (перенасыщенного или недонасыщенного) состояния происходит достижение равновесия /I4/. Время достижения равновесия больше для ус-

тановки: медленного перемешивания /14/, а также при предельном перенасыщенном состоянии /7/. Некоторые установки интенсивного перемешивания дают воспроизводимое перенасыщение, что может быть обусловлено размерами пузырьков насыщающего воздуха. Диаметр пузырьков менее 1 мм вызывает перенасыщение до 1 % /4/.

Таблица I

Насыщение кислорода в воде

Год опубликования	1909	1955	1960	1970	1980
Авторы	Фокс	Трусдейл и др.	Эльмор и Хайс	Вайс	Бензон и Краузе
Эксп. данные и таблица	/2,3/	/4/	/5/	/7,9,10/	/12,13/
Использование	/25,26/	/28,29/	/22-24/	/16-18/	/19-21/
$t^{\circ}\text{C} \backslash c_{\text{O}}$	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л [*]	мг/л
0	14,62	14,16	14,65	14,60	14,62
5	12,80	12,37	12,79	12,76	12,77
10	11,39	10,92	11,27	11,28	11,29
15	10,15	9,76	10,03	10,08	10,08
20	9,17	8,84	9,02	9,08	9,09
25	8,38	8,11	8,18	8,25	8,26
30	7,63	7,53	7,44	7,54	7,56
35	7,10	7,04	-	6,93	6,95
40	6,60	6,59	-	6,41	6,41

* Данные пересчитаны с мл/л на мг/л умножением на коэффициент 1,4291 /19/.

Равновесная концентрация растворенного в воде кислорода определяется температурой воды и параметрами насыщающего воздуха (состав, давление, температура и влажность). Погрешность поддержания и измерения всех перечисленных физических параметров определяет погрешность воспроизведения процесса насыщения. Погрешность таблиц насыщения находится в пределах от 0,03 до 0,05 мг/л (0,3-0,5 %), в том числе погрешность контрольного метода 0,01 мг/л (0,1 %).

2. Измерение равновесной концентрации кислорода в воде

Большинство авторов известных таблиц насыщения в качестве контрольного метода измерения c_0 в воде использовало лодометрическое определение по методу Винклера /1,4-9,14/. По мнению авторов, систематические погрешности при проведении контрольных измерений методом Винклера являются главным источником различий между табличными данными. Погрешность модификации метода Винклера /7,15/, широко используемой в качестве контрольной /6,8,9/, находится в пределах $\pm 0,1\%$.

На основе физических методов измерения концентрации O_2 получены таблицы Фокса /3/ и Бензона-Краузе /12,13/.

Сравнение таблиц насыщения, полученных с применением метода Винклера, и известных таблиц, полученных с применением физических методов измерения концентрации O_2 /1,6-8/, показало, что различия между табличными значениями находятся в пределах погрешностей по обоим методам измерения.

3. Математическая обработка данных

Обработка данных эксперимента производилась по функциям (1) /2,4,5,14/, (2) /7,9,10/, (3) /12,13/ и (4) /19/.

$$c_0 = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3, \quad (1)$$

$$\ln c_0 = a + b(100/T) + c \cdot \ln(T/100) + d(T/100), \quad (2)$$

$$\ln c_0 = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^{-3} + e \cdot T^{-4}, \quad (3)$$

$$\ln c_0 = a + b \cdot \ln(T+c), \quad (4)$$

где c_0 - расчетное значение равновесной концентрации; t, T - температура воды по Цельсию и Кельвину, соответственно; a, b, c, d, e - константы. Использование функций (2) и (3) можно обосновать их экспоненциальной формой, соответствующей физическому содержанию состояния насыщения. Различия расчетных данных c_0 , полученных по разным функциям, незначительны (до 0,1 %).

В настоящее время можно считать, что по воспроизведению природного равновесия содержания молекулярного кислорода самыми достоверными являются таблицы Вайса /10/ и Бензона-Краузе /12,13/. Таблица Вайса в 1973 г. легла в основу международных океанографических таблиц ИЮЕСКО /16/, которые в Советском Союзе используются в системе океанологии и гидро-

метеорологии /17,18/. Данные Бензона-Краузе в 1984 г. опубликованы в международном стандарте ИСО /21/, а также рекомендованы для использования в лимнологии /19/ и для вычисления c_0 при калибровке измерителей растворенного кислорода /20/.

В производственных условиях для метрологических целей таблицы равновесных концентраций кислорода применяют в сочетании с различными установками насыщения (используют простые установки интенсивного перемешивания с быстрым достижением равновесия). В статье /36/ указывается на погрешности при использовании литературных табличных данных для производственных установок насыщения.

В статье /34/ сделана оценка погрешности приготовления поверочных растворов для анализаторов кислорода по погрешности содержания кислорода в поверочной газовой смеси. В аттестате на методику приготовления поверочных растворов /35/ рассматривается погрешность метода насыщения воды газовыми смесями при температуре $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Недостатками данной работы являются отсутствие учета некоторых влияющих параметров на достижение равновесия, использование таблицы Эльмора и Хайса без метрологического обоснования и расчет суммарной погрешности по всем составляющим относительной погрешности без учета характера их влияния на равновесную концентрацию кислорода.

Международный стандарт ИСО по определению растворенного в воде кислорода электрохимическими методами /21/ предусматривает приготовление калибровочных и поверочных растворов, где концентрацию кислорода надо измерять иодометрическим методом Винклера /30/. Таким образом, состояние равновесия в лабораторных условиях контролируется методом Винклера; данные погрешностей не определены, разрешается использование таблицы Бензона-Краузе. В этом положении ИСО и изложен основной принцип использования любых таблиц насыщения, опубликованных в мировой литературе - пока по контрольным измерениям не установлено воспроизведение табличных равновесных концентраций кислорода в воде в конкретных условиях насыщения, нельзя пользоваться таблицей в качестве метрологической базы для анализаторов кислорода. Механическое использование случайной таблицы насыщения при калибровке анализаторов приводит к увеличению погрешности прибора в рабочих условиях и к искажению результатов измерения. Подробный анализ накопления погрешности в таких условиях изложен в работе /33/.

Исходя из вышеизложенного, в Тартуском государственном университете проводилось исследование процесса насыщения воды кислородом воздуха с целью установления и контроля параметров, определяющих достижение воспроизводимых c_0 в воде с заданной погрешностью. В результате проведенных исследований была разработана и аттестована методика насыщения воды кислородом воздуха и таблица значений равновесных концентраций кислорода, предназначенные для метрологического обеспечения анализаторов кислорода класса точности 4,0.

В наших исследованиях было предложено определение предельной погрешности воспроизведения равновесной концентрации кислорода $\Delta c_{\text{восп}}$ по следующей формуле

$$\Delta c_{\text{восп}} = \Delta c_t + \Delta c_p + \Delta c_{t, \text{возд}} + \Delta c_{p_x} + \Delta c_{\%} + \Delta c_w, \quad (5)$$

где соответствующие предельные абсолютные погрешности, обусловленные влиянием и измерением физических параметров, обозначены: Δc_t - от температуры воды; Δc_p - от давления воздуха; $\Delta c_{t, \text{возд}}$ - от температуры воздуха; Δc_{p_x} - от влажности воздуха; $\Delta c_{\%}$ - от содержания кислорода в воздухе; Δc_w - от контрольного метода.

Расчетные формулы для составляющих погрешностей имеют вид

$$\Delta c_a = \Delta a \cdot (\partial c_0 / \partial a), \quad (6)$$

где Δc_a - составляющая погрешность; $(\partial c_0 / \partial a)$ - изменение равновесной концентрации кислорода от единичного изменения влияющего параметра; Δa - предельное значение нестабильности, погрешности измерения или отклонения влияющего параметра во время насыщения.

С целью обеспечения исследований по воспроизведению процесса насыщения достоверными контрольными измерениями концентрации кислорода необходимой точности нами была разработана и аттестована модификация метода Винклера с предельной абсолютной погрешностью измерения $\Delta c_{\text{изм}} \leq 0,05$ мг/л. Подробное описание данной модификации и расчет погрешности изложены в аттестате на метод Винклера /31/.

При использовании табличных значений насыщения в метрологических целях погрешность значений c_0 (Δc_0) определяется по формуле

$$\Delta c_0 = \Delta c_{\text{восп}} + \Delta c_{\text{обр}}, \quad (7)$$

где $\Delta c_{\text{восп}}$ - погрешность воспроизведения c_0 ; $\Delta c_{\text{обр}}$ - погрешность математической обработки и табуляции эксперимен-

тальных данных.

В таблице 2 изложены результаты теоретического расчета отдельных абсолютных погрешностей по влияющим параметрам, по контрольным измерениям и математической обработке, а также суммарная погрешность табличных значений, для температур в интервале от 0 до 35°C. Из таблицы 2 видно, что при указанных Δa суммарная относительная погрешность воспроизведения c_0 находится в пределах 1,5 %.

Для проверки теоретических расчетов проведена экспериментальная работа по изучению влияния параметров насыщения на c_0 . Для насыщения воды кислородом воздуха аттестованы две равноценные установки. Первая из них состоит из ультратермостата, наполненного дистиллированной водой, и специально приспособления для регулирования и контроля параметров насыщающего воздуха. Погрешность стабилизации температуры в ультратермостате в пределах $\pm 0,02^\circ\text{C}$ (использованы термостаты ГДР типа У-10 и У-15). Во второй установке вместо ультратермостата можно употреблять термостат любого типа (с температурной стабильностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$), в которой помещается специальный сосуд с дистиллированной водой (объем 1-2 л). В первой установке барботирование воздуха через воду производится насосом ультратермостата, во второй установке используют дополнительный насос - аэратор. Воздух из атмосферы поступает в воду через приспособление, обеспечивающее воздух 100 %-ной влажности и с температурой выше температуры водной среды на 1-20°C. Содержание кислорода в атмосферном воздухе не контролируется. Время достижения равновесия при любых начальных концентрациях кислорода в исходной воде аттестовано нормой в 2 часа, за которое атмосферное давление не должно изменяться более чем на 0,05 кПа. В конце насыщения измеряется температура воды в термостате с погрешностью не более $\pm 0,05^\circ\text{C}$ (термометр ТР-1) и атмосферное давление с погрешностью не более $\pm 0,2$ кПа (барометр БАНМ-1). Контрольное измерение равновесной концентрации кислорода производилось аттестованным методом Винклера /31/.

Экспериментальное определение зависимости равновесной концентрации кислорода c_0 от температуры t насыщаемой воды произведено в следующих условиях: температура насыщаемой воды $t=0-40^\circ\text{C}$; давление атмосферного воздуха $p=98,0-102,1$ кПа; число точек температуры $n=39$.

Данные измерений были приведены к номинальному давлению $p_H=101,325$ кПа с учетом давления насыщенных водяных па-

Таблица 2

Расчетные данные составляющих погрешности методики получения
равновесных концентраций кислорода ТТУ (1982 г.)

Физиче- ские пара- метры	Воды		Воздуха			Контрольный метод измере- ния конц-ии O ₂	Математическ. обработка табуляции	Абсолютная погрешность равновесных значений	Таблица насыщения ТТУ	Относитель- ная погреш- ность равно- весных зна- чений
	Темпера- тура	Давле- ние	Темпера- тура	Влаж- ность	Содержание кислорода					
Пред. изменение Δa	0,07°C	0,2 кПа	20°C	7 %	0,075 % объемн.					
t, °C	Δc_t , мг/л	Δc_p мг/л	$\Delta c_{t \text{ возд}}$ мг/л	$\Delta c_{p \alpha}$ мг/л	$\Delta c_{\%}$ мг/л	Δc_w , мг/л	$\Delta c_{\text{обр}}$, мг/л	c_o , мг/л	c_o , мг/л	δc_o , мг/л
0	0,0287	0,0289	0,0103	0,0062	0,0521	0,012	0,005	0,143	14,61	0,98
5	0,0235	0,0254	0,0084	0,0077	0,0458	0,012	0,005	0,129	12,77	1,01
10	0,0192	0,0226	0,0069	0,0097	0,0404	0,012	0,005	0,116	11,29	1,03
15	0,0156	0,0202	0,0056	0,0120	0,0361	0,012	0,005	0,107	10,09	1,06
20	0,0129	0,0183	0,0046	0,0149	0,0325	0,012	0,005	0,100	9,09	1,10
25	0,0110	0,0168	0,0039	0,0189	0,0296	0,012	0,005	0,097	8,25	1,18
30	0,0099	0,0156	0,0035	0,0230	0,0271	0,012	0,005	0,097	7,54	1,29
35	0,0096	0,0146	0,0034	0,0285	0,0250	0,012	0,005	0,099	6,94	1,43

ров при температуре насыщаемой воды по формуле

$$c_H = c_{\text{изм}}(p_H - p_\alpha)/(p - p_\alpha) \quad , \quad (10)$$

где c_H - равновесная концентрация кислорода при номинальном давлении p_H и температуре t ; $c_{\text{изм}}$ - равновесная концентрация кислорода при давлении p , измеренная методом Винклера; p - атмосферное давление воздуха; p_α - давление насыщенных водяных паров при температуре воды.

Для получения таблицы равновесных концентраций кислорода в воде экспериментальные данные обработаны на ЭВМ по программе пошаговой регрессии с применением функций (I)-(4), предложенных в литературе, а также по экспоненциальной функции

$$c_0 = a \cdot \exp[b/(c + T)] \quad , \quad (11)$$

близкой к общим уравнениям термодинамики процесса растворения.

Сравнение полученных таблиц насыщения показало преимущество функции (II), так как экспериментальные данные имеют меньшую остаточную дисперсию относительно этой функции. Также выяснилось, что таблицы насыщения, полученные по различным формам обработки, имеют различия в табличных значениях даже при равных среднеквадратичных отклонениях. Максимальные различия достигают до 0,055 мг/л при температуре 0°C, в основной части таблиц ($t > 5^\circ\text{C}$) различия не превышают 0,02 мг/л. Экспериментальные исследования показали, что предложенная методика насыщения и таблица равновесных значений концентрации кислорода имеют предельную суммарную погрешность получения поверочных растворов для анализаторов кислорода не более 1,5 % /32/.

Л и т е р а т у р а

1. Winkler L.W. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1889, B.22, S.1764.
2. Fox C.J. J. Trans. Faraday Soc., 1909, v. 5, p. 68.
3. Whipple G.C., Whipple M.C. J. Amer. Chem. Soc., 1911, v. 33, p. 362.
4. Truesdale G.A., Downing A.L., Lowden G.F., J. Appl. Chem. 1955, v. 5, p. 53.
5. Elmore H.L., Hayes T.W. J. San. Eng. Div., 1960, v. 86, p. 41.
6. Montgomery A.C., Thom H.S., Cockburn A. J. Appl. Chem., 1964, v. 14, p. 280.
7. Carpenter J.H. Limnol. Oceanogr., 1966, v. 11, p. 264.

8. Green E.J., Carritt D.E. *J.Mar.Res.*, 1967, v.25, p.140.
9. Murray C.N., Riley J.P. *Deep-Sea Res.*, 1969, v.16, p.311.
10. Weiss R.F. *Deep-Sea Res.*, 1970, v. 17, p. 721.
11. Landine R.C. *Water and Sewage Works*, 1971, v.118, p.242.
12. Benson B.B., Krause D.Jr., Peterson M.A. *J. Solution Chem.* 1979, v. 8, p. 655.
13. Benson B.B., Krause D.Jr. *Limnol.oceanogr.*, 1980, v. 25, p. 662.
14. Tanaka Y., Uchiyama H., Saito H. *Bull NRLM*, 1981, v.30, p.22.
15. Carpenter J.H., *Limnol.Oceanogr.*, 1965, v.10, p.141.
16. *International Oceanographic Tables. National Institute of Oceanography of Great Britain and UNESCO. Wormley, 1973.*
17. *Океанографические таблицы. Ленинград: Гидрометеоздат, 1975, изд.4, с. 286.*
18. *Таблицы растворимости кислорода в морской воде. Ленинград: Гидрометеоздат, 1976, с. 6.*
19. Mortimer C.H. *Mitt Int. Ver. Limnol.*, 1981, v. 22, p.1.
20. *Polarographic Oxygen Sensors. Ed. by Gnaiger E. and Forster H. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1983 370 p.*
21. *International Stand. ISO 5814-84. Water Quality Determination of Dissolved Oxygen. Electrochem. Probe Method. Ed. I, 1984, 8 p.*
22. *Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. СЭВ. М., 1977, ч. I, кн. I, с. 207.*
23. *Унифицированные методы анализа вод СССР. Ленинград: Гидрометеоздат, 1978, 144 с.*
24. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды, Киев: Наукова думка, 1981, с. 87.*
25. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed. 13, 1971, p. 474.*
26. *Interocean Systems, Inc. Catalog, 1977, p.133.*
27. *Mejane J.V., Debailleul M., Lecerf J. Industries alimentaires et agricoles, 1973, v.90, p.719.*
28. *Japanese Industrial Standard, K0102, 1974.*
29. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, 9 Lief. Weinheim: Verlag Chemie, Gmb H., 1981.*
30. *International Standard ISO 5813-83*
31. *Аттестат на методику иодометрического определения содержания кислорода в воде по Винклеру, Тарту, 1982, 15 с.*
32. *Аттестат на методику получения равновесных значений кон-*

- центрации кислорода в воде. Тарту, 1982, 17 с.
33. Nösel K. *Wasser, Luft und Betrieb*, 1978, В. 22, S. 176.
 34. Куликова Л.И., Чернин Я.М. Метрология и точные измерения, 1976, с. 8.
 35. Аттестат на методику приготовления поверочных растворов заданного состава растворенного кислорода и установку для поверки анализаторов и первичных преобразователей концентрации растворенного кислорода, ХМ, 707.002. ПМ, 1980, с. 13.
 36. *Chemistry and physics of aqueous gas solutions*. Electrochem. Soc. Inc. Princeton, New York, 1975, p. 373.

Поступила 10/Х 1986 г.

STANDARD METHOD FOR CONTROL OF
DISSOLVED OXYGEN ANALYZERS

K.Hellat, A.Mashirin, L.Nei, T.Tenno

S u m m a r y

The differences of the oxygen solubility data obtained by various authors in the period 1960-1980 remain in the limits of 1.6 per cent. The main criterion for use of the solubility values as a standard for the calibration of oxygen analyzer is the reproducibility degree of these values. At Tartu State University a standardization method was elaborated to reproduce the oxygen equilibrium concentrations in the temperature range 0°-35°C with total error less than 1.5 per cent. The method enables to calibrate the oxygen analyzers with the accuracy of 4 per cent.

СОДЕРЖАНИЕ

У.Пальм. Развитие электрохимических исследований в Тартуском государственном университете	3
U.Palm. Development of the Electrochemical Investigations at Tartu State University. Summary	21
В.Паст. Исследование кинетики электродных процессов в Тартуском государственном университете	22
V.Past. Investigation of the Kinetics of Electrode Processes at Tartu State University. Summary	33
Ю.Тамм, Л.Тамм, П.Варес. Перенапряжение водорода на никеле, кобальте и железе в кислотных растворах.	34
J.Tamm, L.Tamm, P.Vares. Hydrogen Overvoltage on Nickel, Cobalt and Iron in Acid Solutions. Summary.	44
А.Алумаа, У.Паст. Анализ изотермы адсорбции органических соединений на энергетически неоднородной поверхности электрода	45
A.Alumaа, U.Past. Analysis of Adsorption Isotherms of Organic Compounds for Energetically Heterogeneous Electrode Surface. Summary	55
А.Алумаа, У.Паст, У.Пальм. Адсорбция ароматических соединений на висмуте из протонных растворителей	56
A.Alumaа, U.Past, U.Palm. Adsorption of Aromatic Compounds on Bismuth from Aprotic Solvents. Summary.	72
Б.Дамаскин, У.Пальм, К.Анни, М.Вяэртну, М.Салве. Компьютерное моделирование при сопоставлении теории ионной адсорбции на границе электрод/раствор	73
B.Damaskin, U.Palm, K.Anni, M.Väärtnou, M.Salve. Comparison of the Ionic Adsorption Theories for Electrode/Solution Interface by Computer Simulation. Summary	93
Х.Кейс, А.Прукс, Ю.Эрлих. Разработка электрохимических датчиков для определения концентрации загрязняющих окружающую среду газов	94
H.Keis, A.Pruks, J.Shrlich. Development of Electrochemical Sensors for Concentration Measurement of Gases Pollutioning Environment. Summary	104

Э.Дуст, У.Палм. Адсорбция циклогексанола, третичного бутилового спирта и бутилацетата на поликристаллической поверхности висмутовых электродов.	105
E.Just, U.Palm. Adsorption of Cyclohexanol, Butyl Acetate and Tertiary Butyl Alcohol on Polycrystalline Model Surface of Bismuth. Summary.	123
У.Палм, М.Вяертину, М.Салве, К.Анни, Э.Юриадо, М.Пярноя, К.Дуст. Закономерности адсорбции неорганических ионов на висмутовом электроде в различных растворителях.	125
U.Palm, M.Viirtinu, M.Salve, K.Anni, E.Juriado, M.Pärnoja, K.Just. Regularities of Inorganic Ions Adsorption on Bismuth Electrode in Various Solvents. Summary	139
В.Паст, Р.Пуллерицс, М.Молдау. Электрохимические свойства сурьмяного электрода.	140
V.Past, R.Fullerits, M.Moldau. Electrochemical Properties of Antimony Electrode. Summary	154
Т.Сильк, Т.Рауд. Применение эллипсометрического метода в исследованиях строения границы раздела висмут-вода	155
T.Silk, T.Raud. Application of Ellipsometry for Study of the Interface of Bismuth with Air and Aqueous Solution. Summary.	165
Т.Тенно. Амперометрический датчик кислорода	166
T.Tenno. Amperometric Oxygen Sensor. Summary.	174
А.Тийр, В.Людмаа. Анодные материалы химических источников тока на основе алюминия и магния.	175
A.Tiir, V.Loodmaa. Battery Anodes from Alloys of Aluminium and Magnesium. Summary.	183
К.Хеллат, А.Маширин, Л.Ней, Т.Тенно. Метрологическое обеспечение средств анализа кислорода в воде	184
K.Hellat, A.Mashirin, L.Nei, T.Tenno. Standard Method for Control of Dissolved Oxygen Analyzers. Summary	193

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 757.
ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И АДСОРЦИИ НА
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.
Труды по химии.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Линксоля, 18.
Ответственный редактор У. Палым.
Корректор А. Тейр.
Подписано к печати 18.12.1986.
MB 10899.
Формат 60x90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 11,87. Печатных листов 12,25.
Тираж 300.
Заказ № 1118.
Цена 1 руб. 80 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.