



**ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ
VI**

ТАРТУ 1981

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ЭССР
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

VI

Тезисы докладов всесоюзного симпозиума
29 июня - 01 июля 1981 г.

ТАРТУ 1981

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА СПЛАВОВ ВИСМУТ-СУРЬМА

Р.А.Алексеева, М.И.Шуганова, В.А.Кузнецов

Уральский государственный университет им. А.М.Горького

Зависимость потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) от состава твердых сплавов висмут-сурьма впервые была исследована А.Б.Килимником и А.Л.Ротиняном /1, 2/. Однако электроды в их работах, возможно, не вполне отвечали свойствам идеально поляризуемых. Наблюдалась значительная частотная зависимость емкости, форма кривых дифференциальной емкости не вполне соответствовала теории двойного электрического слоя /3-5/.

В настоящей работе приводятся результаты исследования п.н.з. твердых сплавов Bi-Sb. Зависимость п.н.з. от состава твердых сплавов сопоставляется с такой же зависимостью для жидких сплавов.

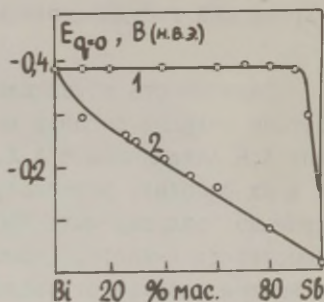
П.н.з. твердых сплавов определялись методом дифференциальной емкости по стандартной методике /4, 5/. Способ подготовки электродов к исследованиям описан в работе /6/. Для гомогенизации электроды отжигались в течение 70 часов при температурах, близких к температуре линии солидуса соответствующих сплавов. Емкость двойного электрического слоя измеряли с помощью моста переменного тока Р-568 в интервале частот 210-2100 Гц. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все измерения выполнены при температуре 25⁰С. Электролитом служили растворы KF различной концентрации.

Были сняты кривые дифференциальной емкости на чистом висмуте и сплавах, содержащих от 1 до 95% мас. сурьмы. Все кривые имеют хорошо выраженный минимум, глубина которого возрастает с разбавлением раствора. Положение потенциала минимума кривых дифференциальной емкости не зависит от концентрации электролита и частоты переменного тока. Установлено, что дисперсия емкости не превышала 7-10% при изменении частоты переменного тока от 210 до 2100 Гц. Токи поляризации при потенциалах, близких к потенциалу минимума кривых, были незначительными и не превышали 30 мкА/см². Совокупность полученных данных дает основание считать, что по-

тенциалы минимума емкости соответствуют п.н.з. металлов и сплавов.

П.н.з. жидких сплавов измерены электрокапиллярным методом при температуре 700°C в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl .

Рис. Зависимость п.н.з. сплавов висмут-сурьма от состава сплавов: 1— твердый сплав; 2 — жидкий сплав.



Зависимость п.н.з. твердых сплавов Bi-Sb от состава сплавов представлена на рисунке (кривая 1). Как видно, в широком интервале составов п.н.з. твердых сплавов Bi-Sb совпадают с п.н.з. чистого висмута или близки к нему. Так, для сплава, содержащего 90% мас. Sb , п.н.з. положительнее п.н.з. Bi всего на 0,04 В. Лишь в области составов, близких к чистой сурьме, п.н.з. сплавов резко смещаются в положительную сторону. Полученные нами результаты качественно аналогичны данным работ /1, 2/, но количественно отличаются. По нашим данным п.н.з. Bi равен $-0,39$ В относительно нормального водородного электрода (н.в.э.), что хорошо согласуется с литературными данными /5/. П.н.з. Sb составляет $-0,25$ В относительно н.в.э. /7/.

Зависимость п.н.з. жидких сплавов Bi-Sb от состава изображается кривой 2. Поскольку значения п.н.з., полученные в водном растворе и расплаве, непосредственно несопоставимы, п.н.з. Bi в этих средах совмещены условно, а кривая 2 передает не абсолютные значения п.н.з., а лишь их изменения при изменении состава сплава. Как видно из рисунка, зависимость п.н.з. от состава жидких сплавов качественно отличается от аналогичной зависимости для твердых сплавов.

Таким образом, зависимость п.н.з. для сплавов Bi-Sb оказывается такой же, как и для других сплавов /2, 8, 9/, хотя данный сплав в твердом состоянии представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Логично было предположить, что

зависимость п.н.з. от состава для этого сплава будет отличаться от зависимости для других сплавов, являющихся эвтектическими смесями /6/ или совокупностью твердых растворов /10/. Следовательно, независимо от типа диаграммы состояния, п.н.з. твердого сплава в широкой области составов остаются близки к п.н.з. компонента, имеющего более отрицательное значение п.н.з.

Л и т е р а т у р а

1. А.Б.Килимник, Автореферат канд. диссертации, Л., 1970.
2. А.Б.Килимник, А.Л.Ротинян, Ж.прикл.химии, 45, 1109 (1972).
3. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
4. D.Leikis, V.Panin, K.Ribalka, J.Electroanalyt.Chem., 40, 9 (1972).
5. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, Электрохимия, 2, 604 (1966).
6. М.И.Шуганова, Г.В.Бирюкова, В.А.Кузнецов, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.334.
7. М.Э.Хага, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 618 (1969).
8. Ю.Кукк, Ж.Клавилье, Электрохимия, 13, 841 (1977).
9. М.И.Шуганова, Р.А.Алексеева, В.А.Кузнецов, Электрохимия, 16, 924 (1980).
10. А.Л.Ротинян, А.Б.Килимник, Ж.прикл.химии, 44, 673 (1971).

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА БАЗИСНОЙ ГРАНИ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА В СРЕДЕ ЭТАНОЛА

К.Л.Анни, Ю.Й.Эрлих, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

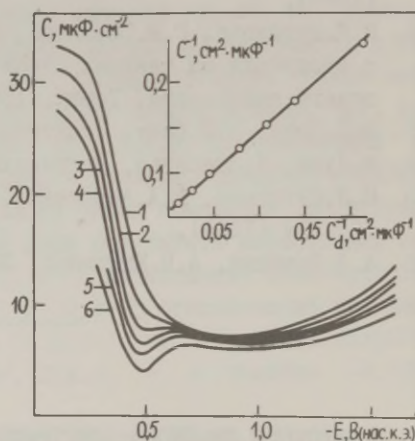
Данные о строении двойного слоя для монокристаллических электродов в неводной среде в литературе отсутствуют. Целью данной работы было изучение строения двойного слоя на базисной грани (III) монокристалла висмута в среде этанола.

Исследуемый цилиндрический электрод был изготовлен из

монокристалла висмута марки "ос.ч.". Грань (III) является торцом цилиндра. Боковые поверхности цилиндрического электрода были изолированы по методике работ /1, 2/. Поверхность базисной грани перед измерением была полирована электрохимически по разработанной нами специальной методике. Малейшие отклонения в методике подготовки поверхности грани (III) монокристалла привели к сильному искажению полученных результатов.

Зависимость дифференциальной емкости C от потенциала электрода E была измерена с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 210 Гц. Потенциалы исследуемого электрода измерены по отношению к водному насыщенному каломельному электроду. Безводный этанол для приготовления растворов был получен путем двукратной фракционной перегонки 96% этанола над CaO . LiClO_4 марки "ос.ч." был дважды перекристаллизован из безводного этанола.

Рис. Кривые дифференциальной емкости грани (III) монокристалла висмута в растворах LiClO_4 в этаноле: 1 - 0,1; 2 - 0,03; 3 - 0,01; 4 - 0,0052; 5 - 0,0032; 6 - 0,0013 М. Зависимость C^{-1} от C_d^{-1} при $q = 0$.



На рисунке приведены C, E -кривые базисной грани (III) монокристалла висмута в среде этанола при различных концентрациях LiClO_4 . Они имеют в анодной области потенциалов характерный для висмута в этанольных растворах LiClO_4 горб /3/. В остальном форма приведенных C, E -кривых мало отличается от соответствующих кривых, полученных для монокристалла висмута в водных растворах KF /1, 2/ и оплавленного каплевидного электрода в водных /4/, этанольных /3/, метанольных /5/ и бутанольных /6/ растворах поверхностно-неактивных

электролитов. Несколько пониженные значения емкости в $1,3 \cdot 10^{-3}$ М растворе LiClO_4 (кривая 6) в катодной области кривой, по-видимому, связаны с краевыми эффектами в сильно разбавленных растворах.

Как видно из рисунка, на С,Е-кривых базисной грани (III) монокристалла висмута образуется, аналогично электроду с оплавленной поверхностью /3/, при концентрациях LiClO_4 $c \leq 0,01$ М хорошо выраженный минимум. Минимум емкости закономерно углубляется при уменьшении концентрации электролита и потенциал его при $c \leq 5,2 \cdot 10^{-3}$ М практически не зависит от концентрации LiClO_4 в растворе. В отличие от оплавленного электрода, в случае которого минимум в $0,01$ М растворе LiClO_4 является относительно глубоким /3/, на грани (III) монокристалла висмута в том же растворе он выражен слабее. Такая же тенденция отмечена при сопоставлении данных базисной грани (III) и висмутового электрода с оплавленной поверхностью в водных растворах поверхностно-неактивного электролита /1/. По-видимому, это обусловлено различной геометрией каплевидного и монокристаллического электродов, т.е. возможным влиянием краевых эффектов в последнем случае. Вполне обосновано считать, что минимум емкости на С,Е-кривых грани (III) монокристалла висмута обусловлен диффузностью двойного электрического слоя при потенциале нулевого заряда $E_{q=0}$. $E_{q=0}$ базисной грани (III) в среде этанола составляет $-0,48 \pm 0,01$ В (водный нас.к.э.) с точностью до неизвестного жидкостного скачка потенциала на границе этанола с водой. Найденное нами значение $E_{q=0}$ грани (III) в этаноле на $0,03$ В отрицательнее, чем оплавленного каплевидного висмутового электрода в том же растворе /6/. Примерно такая же разница в значениях $E_{q=0}$ установлена в случае поликристалла и грани (III) висмута в водной среде /1, 2, 7/. При переходе от водных растворов к этанолу как для грани (III) монокристалла висмута, так и в случае поликристаллического оплавленного висмутового электрода сдвиг $E_{q=0}$ висмута в сторону положительных потенциалов составляет $0,17-0,18$ В. По ориентировочной оценке это на $0,02-0,03$ В меньше, чем получено на ртутном электроде /8/. Можно считать, что переходом от воды к этиловому спирту при $E_{q=0}$ на грани (III) монокристалла висмута и на ртутном электроде изменение энергии взаимодействия молекул растворителя с металлом отличается мало.

На рисунке приведена также зависимость C^{-1} от обратной емкости диффузного слоя C_D при $E_{q=0}$ в растворах различной концентрации $LiClO_4$ в этаноле. Как видно из рисунка, зависимость C^{-1} от C_D^{-1} является линейной с близким к единице угловым коэффициентом (обратное значение тангенса угла наклона составляет 1,05–1,1). Этот результат говорит о том, что теория диффузного слоя в общих чертах применима для количественного описания строения двойного слоя на грани (III) монокристалла висмута в среде этанола, а специфическая адсорбция ионов Li^+ и ClO_4^- при $E_{q=0}$ является незначительной. Значение емкости плотного слоя C_G при $E_{q=0}$, полученное на основе зависимости C^{-1} от C_D^{-1} , составляет 17.5 мкФ/см^2 и практически совпадает с соответствующим результатом для каплевидного электрода ($17,3 \text{ мкФ/см}^2 / 3/$). При высоких положительных зарядах наблюдается некоторый разброс значений C_G с концентрацией, что указывает на небольшую специфическую адсорбцию ионов ClO_4^- при $q > 0$.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, М.П.Пярная, Н.Б.Григорьев, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 1130 (1974).
2. У.В.Пальм, М.П.Пярная, М.А.Сальве, Электрохимия, 13, 873 (1977).
3. У.В.Пальм, М.Г.Вяэртнуу, Э.К.Петъярв, Электрохимия, 11, 1849 (1975).
4. К.Пальтс, У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.235, 57 (1969).
5. Э.К.Петъярв, К.А.Кольк, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 100 (1972).
6. М.Г.Вяэртнуу, У.В.Пальм, Электрохимия, 15, 591 (1979).
7. В.Э.Паст, У.В.Пальм, К.А.Пальтс, Р.Я.Пуллеритс, М.Э.Хага, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах I. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с.114.
8. Р.С.Майзлиш, И.П.Твердовский, А.Н.Фрумкин, Ж.физ.химии, 28, 87 (1954).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ДВОЙНОГО ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА ГАЗОВОГО КОМПОНЕНТА

А.Э.Антон, А.А.Маширин, Т.Т.Тенно

Тартуский государственный университет

Надежность систем контроля и регулирования газового компонента среды, основанных на применении амперометрических датчиков, существенно зависит от стабильности датчиков. Стабильность последних определяется постоянством параметров тех конструктивных элементов, которые обеспечивают пропорциональность выходного тока датчика концентрации измеряемого газового компонента. К этим конструктивным элементам прежде всего относится двойной диффузионный слой мембрана-электролит, постоянство параметров которого преимущественно определяет стабильность амперометрического датчика. В данной работе рассматривается соотношение параметров отдельных слоев двойного диффузионного слоя мембраны и электролита, оказывающих различное влияние на стабильность амперометрического датчика.

На основе термодинамического анализа показано /1/, что при достаточно малой толщине слоя электролита выходной ток датчика I определяется уравнением

$$I = nF(A_1/l_1)P_1K_H \cdot c \quad , \quad (1)$$

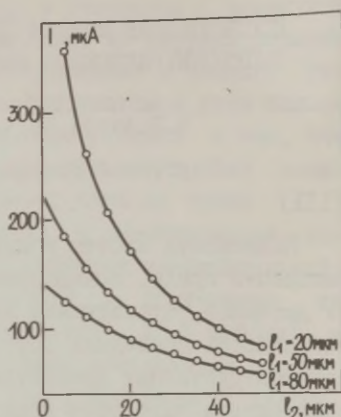
где n - число электронов в элементарном акте, F - число Фарадея, A_1 - поверхность мембраны, l_1 - толщина мембраны, P_1 - коэффициент проницаемости мембраны, K_H - коэффициент Генри, c - концентрация газового компонента в жидкой среде.

При соизмеримости параметров слоя электролита с параметрами слоя мембраны уравнение выходного тока датчика приобретает вид /2/

$$I = nF(l_1/P_1A_1 + l_2/P_2A_2)^{-1}K_H \cdot c \quad , \quad (2)$$

где l_2 - толщина слоя электролита, P_2 - коэффициент проницаемости электролита, A_2 - поверхность слоя электролита. Выражения l_1/P_1A_1 и l_2/P_2A_2 могут быть охарактеризованы, как сопротивления проницаемости слоев мембраны и электролита.

Рис. Зависимость тока датчика I от толщины мембраны l_1 и электролитного слоя l_2 .



Сопротивление проницаемости слоя электролита менее стабильно, чем сопротивление проницаемости мембраны. Это связано с изменениями толщины слоя электролита l_2 , определяемой формой промежутка между эластичной мембраной и катодом датчика. Вид функции тока датчика (рисунок) от толщины мембраны l_1 и электролита l_2 показывает, что увеличение толщины мембраны снижает зависимость тока датчика от толщины слоя электролита. Таким образом, увеличение сопротивления проницаемости мембраны, пропорционального l_1 , повышает стабильность тока датчика при данной нестабильности сопротивления проницаемости слоя электролита, пропорционального l_2 . Зависимость тока датчика от сопротивлений проницаемости отдельных слоев двойного диффузионного слоя оценивается первой производной от функции (2) по сопротивлению проницаемости слоя электролита, которая в данном частном случае (при $A_1 = A_2 = A = \text{const}$, $P_1 = \text{const}$, $P_2 = \text{const}$, $l_1 = \text{const}$ и переменной l_2) имеет вид

$$\frac{dI}{d(l_2/P_2 A_2)} = -I(l_1 + l_2 P_1/P_2)^{-1} \quad (3)$$

Относительное значение отклонения тока датчика $\Delta I/I$, обусловленное нестабильностью сопротивления проницаемости слоя электролита определяется по формуле, полученной на основании уравнения (3)

$$\frac{\Delta I}{I} = -\Delta l_2 / (l_1 + l_2 P_1/P_2)^{-1} \quad (4)$$

где Δl_2 — значение нестабильности толщины слоя электролита, обуславливающее соответствующую нестабильность сопротивления проницаемости слоя электролита.

Изложенный метод исследования модели двойного диффузионного слоя амперометрического датчика газового компонента по соотношению параметров проницаемости отдельных слоев мембраны применим также для анализа температурной и некоторых других характеристик амперометрического датчика газового компонента среды.

Л и т е р а т у р а

1. Т.Т.Тенно, В.Э.Паст, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УІ. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.328.
2. Т.Т.Тенно, К.И.Бергман, И.Я.Раудсепп, В.Э.Паст, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.251.

ИЗМЕРЕНИЕ ВОЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛОВ РТУТИ И АМАЛЬГАМ ИНДИЯ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

Л.И.Антропов, Ю.С.Герасименко, И.Ф.Хирх-Ялан

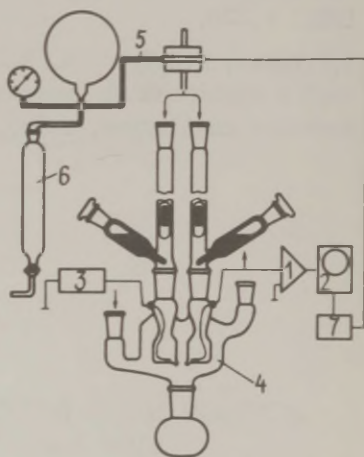
Киевский политехнический институт

В настоящее время существует ряд методов для измерения Вольта-потенциалов металлов. В большинстве из них измерения проводят на заранее подготовленных металлических поверхностях. Использование различными исследователями глубокого вакуума или инертной атмосферы высокой чистоты не позволяет

получать надежных значений измеряемых величин. Различие данных для одного металла на десятки и сотни милливольт затрудняет их использование в электрохимии /1-4/. Целью настоящей работы являлось применение импульсного метода /5/ для измерения Вольта-потенциалов жидких металлов и изучение влияния условий проведения эксперимента на получаемые результаты.

В основе контактного метода измерения Вольта-потенциалов лежит усовершенствованный /6/ конденсаторный метод, в котором исследуемые металлы вместо сближения до определенного зазора приводятся в контакт друг с другом. Для получения надежных данных измерение проводится на свежесформированных поверхностях жидких металлов в атмосфере инертного газа. В качестве объектов исследования были выбраны 5 % ат. и 20 % ат. амальгамы индия.

Рис. Установка для измерения Вольта-потенциалов жидких металлов: 1 - измеритель тока, 2 - регистратор, 3 - потенциометр, 4 - ячейка, 5 - система выдавливания металлов, 6 - колонка для очистки газов, 7 - блок управления установкой.



Установка для измерения Вольта-потенциалов жидких металлов (рис.) состояла из измерителя тока 1 с регистратором 2 (запоминающий осциллограф С8-13), потенциометра 3, ячейки 4, системы приведения в контакт жидких металлов 5, колонки очистки газов 6 и блока управления установкой 7.

Работа на установке заключалась в следующем. Жидкие металлы ртуть и амальгама индия в ампулах помещались в ячейку и вскрывались после создания в ней инертной атмосферы. Давлением инертного газа жидкие металлы выдавливались из капилляров до контакта. На осциллографе регистрировалась ве-

личина тока в момент перед контактом в зависимости от напряжения на потенциометре. По значениям тока и компенсирующего напряжения строился график, из которого определялось напряжение компенсации при нулевом токе в измерительной цепи. Эта величина соответствовала Вольта-потенциалу. Чувствительность измерительной цепи составляла $1 \cdot 10^{-8}$ А/В, точность измерения Вольта-потенциалов равна $\pm 0,01$ В. В измерениях использовалась ртуть марки Р-00000 и индий марки In-00000. В качестве инертной атмосферы главным образом применялся очищенный аргон марки "А". Полученные значения Вольта-потенциалов для ртути с 5 % ат. и 20 % ат. амальгам индия составляли 0,038 В и 0,135 В, соответственно.

Исследовалось влияние содержания кислорода в инертной атмосфере на измеряемую величину Вольта-потенциала для ртути и 5 % ат. амальгамы индия. Кислород дозированно вводился в очищенный аргон в следующих концентрациях: 10^{-5} % об., 10^{-3} % об., 10^{-1} % об. и 20 % об. Оказалось, что заметное изменение Вольта-потенциала (увеличение на 0,02 В) наблюдается при концентрации кислорода $1 \cdot 10^{-1}$ % об. и при концентрации 20 % об. увеличивается до 0,4 В. Измерение Вольта-потенциала (для ртути и 20 % ат. амальгамы индия) проводилось и в атмосфере очищенного водорода. Замена атмосферы аргона на водородную не изменила в пределах точности измерения значения Вольта-потенциала.

Данный метод позволяет получать воспроизводимые значения Вольта-потенциалов жидких металлов на свежесформированных поверхностях в инертной атмосфере обычной чистоты.

Л и т е р а т у р а

1. Л.И.Антропов, Приведенная или ϕ -шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций, Л., Изд-во "Знание", 1965.
2. Л.И.Антропов, Защита металлов, 5, 619 (1973).
3. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М., Изд-во "Наука", 1979, с.177.
4. S.Trasatti, Advances in Electrochem. and Electrochem.Eng., 10, 213 (1977).
5. Ю.С.Герасименко, И.Ф.Хирх-Ялан, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.39.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СКОРОСТЬ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ
НЕЙТРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Б.Н.Афанасьев, Л.М.Кузякова

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

В рамках модели /I/ для константы скорости электрохимического процесса k_0 справедливо уравнение

$$k_0 = k_0^e k_1^\theta / (k_2^\theta + k_0^e) \quad (1)$$

где $k_1^\theta = k_1 (1 - \theta)^{\gamma_1} \exp(-\Delta G_0^{(1)}/RT)$, (2)

$$k_2^\theta = k_2 \exp(-\Delta G_0^{(2)}/RT) \quad (3)$$

$$k_0^e = k_0^e \exp[(\alpha nF/RT) \Delta \psi_1^0 - 1] \quad (4)$$

Здесь k_1^θ , k_2^θ , k_1 и k_2 - константы скорости стадии проникновения частицы деполяризатора в поверхностный слой и обратного процесса при данном значении θ и при $\theta=0$; $\Delta G_0^{(1)}$ и $\Delta G_0^{(2)}$ - изменение свободных энергий для вышеуказанной стадии; k_0^e - константа скорости стадии переноса электрона при $\theta=0$; θ - степень заполнения поверхности электрода молекулами адсорбата; $\Delta \psi_1^0 - 1$ - изменение локального ψ_1 - потенциала при переходе от $\theta=0$ к $\theta=1$; α - коэффициент переноса. Физический смысл параметра γ_1 рассмотрен ранее /I/.

В частном случае $k_2^\theta \ll k_0^e$ из уравнений (I-4) следует, что

$$k_0 = k_1 (1 - \theta)^{\gamma_1} \exp(-\Delta G_0^{(1)}/RT) \quad (5)$$

При $\theta = \text{const}$, как видно из соотношения (5), константа скорости k_0 , и соответственно плотность тока, не зависит от значения потенциала электрода при условии, что $\Delta G_0^{(1)} = \text{const}$. В этом случае должен наблюдаться "эффект Лошкарева". Причины возрастания тока при дальнейшем сдвиге потенциала обсуждены в работах /I-2/. В другом частном случае, когда I стадия об-

ратима, из уравнений (I-4) следует, что

$$k_{\theta} = k_0 (I - \theta)^{\tau} \exp(-s_1 \theta) \quad (6)$$

$$s_1 \theta = [(\Delta G_{\theta}^{(1)} - \Delta G_{\theta}^{(2)}) - \alpha n F \Delta \Psi_1^{0 \rightarrow \theta}] / RT \quad \text{и} \quad k_0 = k_0^e k_I / k_2. \quad (7)$$

В настоящее время на большом экспериментальном материале показано, что значение параметра r_1 определяется только природой деполяризатора (независимо от природы ПАВ) и наблюдается корреляция между величиной параметра r_1 и размерами аквакомплексов ионов металлов. Эти факты убедительно свидетельствуют в пользу модели, которой соответствуют уравнения (6-7).

Параметр s_1 для реакций электровосстановления двух- или трехзарядных ионов можно рассчитывать по уравнениям /3/

$$s_1 = \Delta G_{\xi} (I - \alpha n / z) / RT \quad \text{или} \quad s_1 = \Delta \Psi_1^{0 \rightarrow 1} F [(z - \alpha n) / RT]. \quad (8)$$

Для вычисления значений $\Delta \Psi_1^{0 \rightarrow 1}$ необходимо знать детальную структуру поверхностного слоя /4/. Для вычисления свободной энергии ΔG_{ξ} в соответствии с уравнением

$$\Delta G_{\xi} = \Delta G_{\xi}^1 + (\Delta G_{\xi}^{\theta=I} - \Delta G_{\xi}^{\theta=0}) + (\Delta G_1^{\theta=I} - \Delta G_1^{\theta=0}) + (\Delta G_2^{\theta=I} - \Delta G_2^{\theta=0}) \quad (9)$$

требуется знание распределения диэлектрической проницаемости в поверхностном слое /2-3/. Здесь и далее приняты те же обозначения, что и в работах /1-3/. Функция $(\Delta G_1^{\theta=I} - \Delta G_1^{\theta=0})$ характеризует изменение взаимодействия иона деполяризатора с его "зеркальным изображением" во внешней плоскости Гельмгольца при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = I$. Величины $\Delta G_2^{\theta=0}$ и $\Delta G_2^{\theta=I}$ - свободные энергии, характеризующие взаимодействие иона деполяризатора с ионами фона во внешней плоскости Гельмгольца. Появление члена $\Delta G_2^{\theta=I} - \Delta G_2^{\theta=0}$ в уравнении (9) обусловлено тем, что уравнение Борна, по которому рассчитывается параметр ΔG_{ξ}^1 , получено для бесконечно разбавленного раствора. В рамках модели Дебая - Онзагера не трудно получить выражение

$$\Delta G^{\theta=I} = (\epsilon_{H_2O} - \bar{\epsilon}_1) (ze)^2 N_A / 16 \pi \epsilon^0 \bar{\epsilon}_1 (\bar{\epsilon}^{0 \rightarrow \alpha_1} + \epsilon_{H_2O}) (a_1 - x_1). \quad (10)$$

Аналогичное уравнение можно записать и для $\Delta G_1^{\theta=0} / RT$. Проведенные нами расчеты показали, что член $\Delta G_1^{\theta=I} - \Delta G_1^{\theta=0}$ слабо зависит от x_I и сравнительно мал по сравнению с ΔG_{ξ}^1 , $\Delta G_{\xi}^{\theta=I}$ и $\Delta G_{\xi}^{\theta=0}$, и поэтому им в первом приближении можно пренебречь. Вычисление параметра $\Delta G_2^{\theta=I} - \Delta G_2^{\theta=0}$ было прове-

дено в рамках "модели ступеньки". Хотя такая модель и является грубо приближенной, расчеты показывают, что этот параметр возрастает с ростом потенциала. Это изменение может быть компенсировано вследствие уменьшения дифференциальной емкости C_0 или C_I с увеличением отрицательного значения потенциала (C_0 и C_I - значения дифференциальной емкости электрода при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, соответственно). Вычисления /2-3/, проведенные в рамках рассмотренной выше модели, также показали, что 1) наблюдается соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями параметра s_1 ; 2) для ионов, центры которых находятся на одном и том же расстоянии x_I от поверхности электрода и которые имеют примерно равные размеры, параметр s_1 пропорционален $z^2(1 - \alpha n/z)$; 3) по мере уменьшения x_I (например, вследствие частичной дегидратации иона деполаризатора) параметр s_1 уменьшается и может принимать высокие отрицательные значения при условии, что $\epsilon_1 = \text{const}$ /3/.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Н.Афанасьев, ДАН СССР, 252, 693 (1980).
2. Б.Н.Афанасьев, Современные аспекты электрохимической кинетики, Тбилиси, Изд-во "Мешниереба", 1980, с.89.
3. Б.Н.Афанасьев, Электрохимия, 17, 32 (1981).
4. И.Ф.Фиштик, В.А.Кириянов, В.С.Крылов, Электрохимия, 16, 850 (1980).

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЛИОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

И.А.Багоцкая, А.В.Шлепаков, В.Г.Бойцов

Институт электрохимии АН СССР

Как известно на sp -металлах рост лиофильности электрода сопровождается заметным увеличением емкости плотной части двойного слоя C_I в области адсорбции растворителя. Это приводит к некоторым особенностям в строении двойного

слоя на лиофильных электродах. Так, из-за высоких значений C_{Γ} можно ожидать, что на лиофильных металлах даже в достаточно концентрированных растворах вклад емкости диффузной части двойного слоя в суммарную емкость электрода окажется значительным. Отсюда вытекает, что величина C_{Γ} в области адсорбции растворителя, в частности при нулевом заряде $q=0$ не может быть определена экспериментально, а только рассчитана по модели Гуи-Чапмена-Грэма. Кроме того, изучение систем с высоким значением C_{Γ} позволяет продвинуть проверку модели Гуи-Чапмена-Грэма в область высоких концентраций. При исследовании строения двойного слоя на Ga в диметилсульфоксиде (ДМСО) в растворах специфически неадсорбирующегося электролита NaClO_4 в широкой области концентраций (от 0,01 до 1 М) было показано, что модель Гуи-Чапмена-Грэма применима к Ga-электроду вплоть до 0,5 М раствора. В 1 М растворе наблюдается отклонение в сторону завышенных значений емкости, что, по видимому, связано с более быстрым уменьшением диффузности двойного слоя, чем это следует по модели Гуи-Чапмена. Рассчитанная по модели величина $C_{\Gamma}^{q=0} = 145 \pm 5$ мкФ/см² и намного превосходит значение $C_{q=0}$ в 0,5 М растворе, равное 66 мкФ/см². В 1 М растворе $C_{q=0} = 86$ мкФ/см².

Полученные результаты заставили пересмотреть оценку величины $C_{\Gamma}^{q=0}$ на Ga в воде. В литературе [1] значение $C_{q=0} = 135$ мкФ/см² в 0,5 М Na_2SO_4 отождествлялось с емкостью плотной части двойного слоя Ga-электрода. Если предположить, что модель Гуи-Чапмена-Грэма применима к Ga в водных растворах Na_2SO_4 (строение двойного слоя на Ga в водных растворах Na_2SO_4 различной концентрации не исследовалось), то рассчитанная по модели величина $C_{\Gamma}^{q=0}$ оказывается равной ~ 250 мкФ/см² и намного превосходит емкость в 0,5 М растворе.

При исследовании строения двойного слоя на Ga в водных растворах NaClO_4 [2] было обнаружено отклонение от модели Гуи-Чапмена-Грэма, которое связывалось либо с нарушением структуры плотной части двойного слоя анионами ClO_4^- , выжимаемыми из объема раствора на границу раздела фаз, либо с увеличением диэлектрической проницаемости ϵ в диффузной части двойного слоя по сравнению с ее объемным значением из-за влияния структуры воды в плотной части двойного слоя на последующие слои воды. В дальнейшем представление о завышенном значении ϵ в диффузном слое на лиофильных метал-

лах получило распространение в литературе /3, 4/. Применимость модели Гуи-Чапмена-Грэма к Ga-электроду в ДМСО, несмотря на значительное специфическое взаимодействие Ga с ДМСО, заставила вернуться к рассмотрению этого вопроса. Сопоставление данных по влиянию анионов ClO_4^- на скачок потенциалов на границах раствор/воздух /5/, раствор/Hg и раствор/Ga /6/ позволяет сделать вывод, что отклонение строения двойного слоя на Ga в водных растворах ClO_4^- от модели Гуи-Чапмена-Грэма связано не с увеличением ϵ , а с нарушением поверхностного слоя молекул воды на Ga анионами ClO_4^- . При увеличении концентрации ClO_4^- скачки потенциала на границах раствор/воздух и раствор/Hg смещаются в отрицательную сторону приблизительно на одну и ту же величину, в то время как на границе раствор/Ga - в положительную. Это свидетельствует о нарушении анионами ClO_4^- структуры поверхностного слоя воды на Ga. Применимость модели Гуи-Чапмена-Грэма к грани (100) монокристалла Ag в растворах неактивного электролита КФ /7/ показывает, что несмотря на высокую гидрофильность серебра, значение ϵ в диффузной части двойного слоя в растворе КФ остается без изменения.

Л и т е р а т у р а

1. A.Frumkin, B.Damaskin, I.Bagotskaya, N.Grigoryev, *Electrochim. Acta*, 12, 75 (1974).
2. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багопкая, *Электрохимия*, 2, 329 (1966).
3. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, *Электрохимия*, 5, 533 (1968).
4. S.Trasatti, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 13. New York, Plenum Press, 1979, p.112.
5. A.Frumkin, *Kolloidzeitschrift*, 35, H5, 340 (1924).
6. I.A.Bagotskaya, A.M.Morozov, N.B.Grigoryev, *Electrochim. Acta*, 13, 873 (1968).
7. T.Vitanov, A.Popov, *Trans. SABST*, 10, 5 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.А.Балашова

Институт электрохимии АН СССР

В современной литературе отсутствуют сведения об адсорбции ионов на платинированной платине из растворов диметилсульфоксида (ДМСО), необходимые для выяснения влияния природы растворителя на структуру двойного электрического слоя. В водных растворах различных солей адсорбционное поведение платинированной платины (Pt/Pt) было изучено очень подробно, что позволяет провести сравнение его с поведением в ДМСО.

В настоящей работе на Pt/Pt в водно-диметилсульфоксидных растворах сульфата натрия, нитратов кадмия и цинка и бромида натрия, а также в растворах этих солей в 100% (12М) ДМСО, изучались процессы адсорбции-десорбции и обмена катионов и анионов методом радиоактивных индикаторов. Концентрация солей была $(2,5-5) \cdot 10^{-3}$ М. В ряде опытов растворы подкислялись H_2SO_4 до концентрации 10^{-3} М. Адсорбция измерялась по радиоактивности электрода без его вынимания из раствора. Электродом служил обратимый водородный платиновый электрод в водных растворах изучаемых солей. Величина истинной поверхности электродов определялась по длине водородной части кривых заряжения в 0,05 М H_2SO_4 . С помощью кривых заряжения было обнаружено влияние предварительного контакта электрода с ДМСО. Чем длительнее был этот контакт и выше концентрация ДМСО, тем меньше было количество адсорбированного водорода и выше потенциал его ионизации. На таких электродах потенциал адсорбции кислорода также был значительно выше. Отмывание электродов в течение многих (до 14) суток в бидистилляте или 0,05 М серной кислоте не приводило к восстановлению адсорбционных свойств электрода, характерных для нее в водных растворах. По этой причине в адсорбционных опытах применялись электроды, не бывшие в контакте с ДМСО. Сначала снимались адсорбционные кривые в водном растворе, далее добавлялся ДМСО до определенной концентрации и вновь снимались адсорбционные кривые. После этого производилась де-

сорбция и обмен. В этих условиях первично адсорбировались ионы раствора, а ДМСО оказывал влияние на уже сформированный двойной электрический слой. В случаях внесения электрода в раствор, уже содержащий ДМСО, конечные результаты остались неизменными. В последнем случае условия адсорбции всех частиц были такими же, как при внесении сухого электрода в раствор соли с 100% ДМСО. Добавки ДМСО в водные растворы вносились в интервале потенциалов (E_p), соответствующих оптимальным условиям адсорбции катионов (-0,2 - 0,0 В) или анионов (0,8 - 1,0 В). Во всех случаях установлено существенное влияние ДМСО на адсорбцию катионов и анионов, а также на прочность связи, образуемой ими с Pt/Pt.

Для водных растворов ДМСО наблюдалось снижение величин адсорбции (Γ) катионов и анионов и ослабление при малых добавках ДМСО (0,1 М) или полное исчезновение зависимости адсорбции от потенциала. Для катионов кадмия и цинка снижение Γ на 40-50% меньше, чем для Na^+ и анионов $H_2PO_4^-$ и Br^- . Благодаря отсутствию зависимости Γ от E_p для кадмия величины адсорбции во всем интервале E_p составляли $5,7 \cdot 10^{-10}$, а для цинка $2,8 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см². В 100% растворах ДМСО величины были больше, но их нельзя отнести к тем же интервалам потенциалов, поскольку за счет межфазного скачка потенциала измеряемый потенциал не соответствовал истинной величине. В ориентировочных опытах было показано, что межфазный скачок составляет 300-350 мВ. Однако, поправка на него не делалась.

При изучении адсорбции анионов добавка ДМСО приводила к снижению Γ и к тем большему, чем выше была концентрация добавки. Небольшая зависимость Γ от E_p наблюдалась лишь при наименьшей ее концентрации (0,1 М). В этом случае Γ_{Br^-} при $E_p = 0,9$ В составляла величину $3 \cdot 10^{-10}$, а $\Gamma_{H_2PO_4^-} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см². В растворе NaBr в 100% ДМСО Γ_{Br^-} было равно лишь $2 \cdot 10^{-11}$ г-экв/см². $\Gamma_{H_2PO_4^-}$ уже при 50% содержании ДМСО равнялось нулю. Из этих данных следует, что природа иона проявляется в процессах адсорбции в присутствии ДМСО.

Результаты опытов по десорбции в бидистилляте и по обмену адсорбированных частиц с исходными ионами растворов показали, что после адсорбции в присутствии ДМСО обнаруживается значительно меньшая скорость этих процессов, свидетельствующая об упрочнении связи адсорбированных частиц с поверхностью. Как показано для бромида натрия, увеличение

длительности контакта с ДМСО приводит к снижению скорости обоих процессов: после 28 часов в этом случае скорость падала до нуля. Такое явление наблюдалось для всех ионов, кроме Na^+ , после адсорбции из 100% ДМСО. Для Na^+ также наблюдалось не характерное при адсорбции из водных растворов сильное упрочнение связи с электродом.

Все полученные результаты свидетельствуют об участии молекул ДМСО и ионов электролитов в образовании поверхностного слоя на электроде. Для катионов, сильно сольватирующихся ДМСО, это участие более значительно, чем для анионов, степень сольватации которых невелика. По-видимому, катионы в растворах, содержащих ДМСО, входят в состав сложных комплексов, обладающих высокой адсорбируемостью на электроде и образующих с ним прочные связи. Кроме таких комплексов на поверхности изучаемого электрода адсорбируется, по-видимому, значительное количество молекул ДМСО. Их адсорбция является практически необратимой специфической адсорбцией, возрастающей со временем и концентрацией.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В.В.Батраков, Н.И.Наумова

Московский технологический институт
легкой промышленности

Кристаллическая структура поверхности может влиять не только на адсорбционные свойства электродов, но и на механизм электрохимических процессов. Авторы работы /1/ пришли к выводу о том, что повышение температуры предварительного отжига поликристаллического железного электрода приводит к изменению механизма анодного растворения (от механизма Хойслера к механизму Бокриса). Однако в работах /2, 3/ было показано, что кроме плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки на электрохимическое поведение железа существенное влияние оказывает текстура поверхности, которая может изменяться при увеличении температуры отжига.

В связи с этим представляет интерес изучить влияние природы кристаллографической грани на анодное поведение монокристалла железа.

Нитевидные монокристаллы железа с боковыми гранями (100) и (111) были выращены путем восстановления паров FeBr_2 в атмосфере водорода /4/. При измерении кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах NaClO_4 ($\text{pH} \approx 2,5$) на монокристаллических электродах были получены характерные минимумы емкости, соответствующие потенциалу нулевого заряда $-0,96 \pm 0,01$ В (нас.к.э.) для грани (100) и $-0,93 \pm 0,01$ В для грани (111).

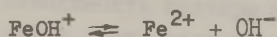
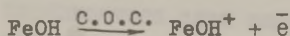
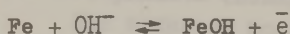
На гранях (100) и (111) были сняты потенциостатические поляризационные $E, \lg i$ -кривые в сернокислых растворах с постоянной ионной силой, но разным значением pH ($1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,9 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,99 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$). Воспроизводимость данных составляла 5–10 мВ. Было измерено по 3 серии кривых на каждой грани при разных значениях pH . После проведения каждой серии $E, \lg i$ -кривых в анодной области потенциалов происходило небольшое увеличение поверхности электрода в результате растравливания. Последний определялся нами следующим образом. Проводились измерения значений дифференциальной емкости при частоте переменного тока 21000 Гц в области потенциалов $-0,60$ + $-0,70$ В до и после проведения анодной поляризации. В указанной области потенциалов емкость двойного слоя на железном электроде практически не зависит от потенциала. Поправочный коэффициент определялся по отношению величины дифференциальной емкости, измеренной повторно, к первоначально измеренной при постоянном потенциале. Изменение потенциала составляло 5–10%. В $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ наблюдалось значительное растравление поверхности электродов. Поэтому в указанном растворе измерения проводились на других образцах.

Изучение анодного поведения проводилось в области активного растворения железа. В то время как между катодными поляризационными кривыми для граней (100) и (111), соответствующим кинетике выделения водорода, не было значительного различия (различие в перенапряжении выделения водорода составило до 30 мВ), ход анодных кривых обнаруживал существенное различие. Величина наклона для граней (100) составила около 0,038 В, а для граней (111) $\sim 0,024$ В.

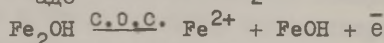
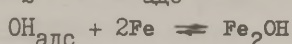
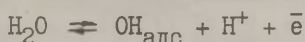
Анализ зависимостей $(\partial E / \partial \lg i)_{\text{pH}}$, $(\partial E / \partial \text{pH})_{a, i}$,

$(\frac{\partial E_{\text{корр}}}{\partial \text{pH}})_a$, $(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \text{pH}})_a$, где a - ионная сила раствора, $E_{\text{корр}}$ - коррозионный потенциал, i_0 - ток саморастворения, показывает, что анодное растворение грани (I00) идет по механизму Бокриса, а грани (III) - по механизму Харлена:

механизм Бокриса



механизм Харлена



Литературные данные для механизмов Бокриса (А), Хойслера (Б), Харлена (В) и наши результаты приведены в таблице.

Таблица

Параметры	Литературные данные			Экспериментальные данные	
	механизм			Грань (I00)	Грань (III)
	А	Б	В		
$(\frac{\partial E}{\partial \lg i_0})_{\text{pH}}$, В	0,039	0,030	0,030	0,038±0,006	0,024±0,006
$(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}})_{a,i}$, В	-0,039	-0,059	-0,030	-0,041	-0,03
$(\frac{\partial E_{\text{корр}}}{\partial \text{pH}})_a$, В	-0,059	-0,070	-0,048	-0,053	-0,04
$(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \text{pH}})_a$	1,00	2,00	1,00	1,10	1,30

Проведенный анализ носит, в некоторой степени, формальный характер, т.к. не учитывает влияние сульфат-ионов на анодный процесс /4/, хотя их концентрация в растворах в вышеуказанных опытах была постоянной. Полученные результаты показывают, что механизм анодного растворения железа в сернокислых растворах зависит от природы кристаллографической грани.

Л и т е р а т у р а

Г. В. Лоренц, Г. Эйхкорн, Труды III Международного конгресса

- по коррозии металлов, М., Изд-во "Мир", т. I, 1968, с. 184.
2. З.А.Иофа, В.В.Батраков, Ю.А.Никифорова, Вестник МГУ, серия "Химия", 6, II (1967).
 3. Ю.А.Батракова, В.В.Батраков, З.А.Иофа, Электрохимия, 7, 1012 (1971).
 4. Г.В.Головина, Г.М.Флорианович, Я.М.Колотыркин, Защита металлов, 2, 41 (1965).
-

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СКОЛОВ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА В ПРОЦЕССЕ ИХ
ОКИСЛЕНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Л.П.Батурова, В.В.Скорчеллетти

Ленинградский политехнический институт
им. М.И.Калинина

Использование потенциогальваностатического метода для исследования состояния поверхности металлов в достаточно инертных средах /I-4/ дает возможность изучать процесс последовательного формирования адсорбционных кислородных слоев на их поверхности. Варьируя ступенчато величину исходного потенциала и определяя количество электричества, затраченное на процесс восстановления кислородного слоя, можно получить изотермы адсорбции, из которых находят число активных мест на поверхности.

На изотермах адсорбции, полученных на поверхностях сколов монокристаллов висмута и сурьмы, зеркально гладкой поверхности индия, поверхности галлия с естественной ограникой, полированных поверхностях меди и золота в щелочных средах при определенных потенциалах наблюдается скачкообразное заполнение поверхности адсорбированным кислородом и возникает ряд плато (ступеней). Заполнение жидкой поверхности Hg и Ga происходит монотонно. Изотермы адсорбции аналогичны изотерме Лэнгмюра и имеют характерные участки насыщения. Если процесс формирования адсорбционного слоя определяется энергетической неоднородностью твердой поверхности, ее рельефом, то любые факторы, способные изменять его, должны влиять на форму изотермы адсорбции. В соответствии с этим предс-

ставляло интерес проследить изменения особенностей рельефа поверхности на число активных мест. Наиболее удобно проводить такие исследования, осуществляя переход от поверхности естественного скола монокристалла висмута, представляющего наиболее простую по строению поверхность, к его обработанной поверхности (полированной, шлифованной).

Как показали исследования /I-4/, время формирования адсорбционного слоя оказывает значительное влияние на воспроизводимость изотерм адсорбции и число активных мест поверхности. Так, если изотермы адсорбции получены последовательно на поверхности одного и того же скола монокристалла висмута при неустановившемся во времени заполнении поверхности, то они заметно отличаются друг от друга. В этом случае наблюдается семейство изотерм, показывающих, что каждый раз меняется число занятых участков поверхности и степень их заполнения.

Однако сам адсорбционно-десорбционный процесс мог приводить к изменению рельефа поверхности скола. В работе установлена независимость степени заполнения поверхности скола висмута от числа повторных заполнений активных мест при определенных потенциалах: $-1,13$; $-0,94$; $-0,73$ В и времени адсорбции, равном 60 с.

Если сопоставить изотермы адсорбции, полученные на одной и той же поверхности скола висмута при установившемся во времени заполнении поверхности, то наблюдается достаточно хорошая их воспроизводимость.

Толщина окисного слоя, образующегося в результате пребывания электродов на воздухе, оказывает значительное влияние на последующее заполнение поверхности адсорбированным кислородом. Для удаления кислородных слоев, образованных на воздухе, электроды предварительно подвергались катодной обработке в течение 15 минут. На изотермах адсорбции, полученных на свежесколотых поверхностях висмута, положительнее $-1,1$ В наблюдается длительная горизонтальная площадка, отвечающая насыщению. Максимальная степень заполнения такой поверхности близка к монослою. Число типов активных участков поверхности 2-3. Увеличение времени выдержки электродов на воздухе приводит к увеличению числа активных мест поверхности скола до 8 и степени заполнения поверхности. Так, максимальная степень заполнения поверхности скола висмута, выдержанной на воздухе 24 часа, составляет $1,88$ монослоя, для

168 часов - 4,12. Такое значительное различие в количестве кислорода, сорбированного поверхностью скола, связано с тем, что при восстановлении кислородного слоя, принесенного из воздуха, происходит покрытие скола дисперсным висмутом. При этом поверхность становится более шероховатой и тем сильнее, чем толще был окисный слой, т.е., чем длительнее была выдержка электрода на воздухе.

Таким образом, кислородная "наследственность" электродов или же применяемая обычно для стандартизации поверхности катодно-анодная обработка образцов может приводить к значительному разрыхлению поверхности. При этом степень разрыхления может оказаться неопределенной величиной.

Адсорбция на полированной поверхности скола в 0,1 М растворе КОН происходит также дискретно. Число активных мест невелико и равно 3. Увеличение времени пребывания электродов на воздухе увеличивает активность поверхности: а) возрастает число активных мест до 7; б) увеличивается степень заполнения поверхности до 2,52 монослоя; в) смещается верхняя граница интервала адсорбции в катодную сторону на 220 мВ.

Если сопоставить изотермы адсорбции, полученные на поверхности скола монокристалла, полированной и шлифованной поверхностях скола, выдержанных на воздухе 168 часов, то несмотря на различный макроскопический характер рельефа исследуемых образцов они практически совпадают. Это указывает на то, что покрытие поверхности дисперсным висмутом приводит к стиранию "биографической" предьстории образцов и выравниванию их электрохимической активности.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Скорчеллетти, А.М.Борщевский, Л.П.Батурова, Защита металлов, 9, 698 (1973).
2. Л.П.Батурова, А.М.Борщевский, В.В.Скорчеллетти, Защита металлов, 10, 319 (1975).
3. Л.П.Батурова, В.В.Скорчеллетти, Ж.прикл.химии, 60, 935 (1978).
4. Л.П.Батурова, В.В.Скорчеллетти, Н.Б.Декельбаум, Ж.прикл. химии, 61, 772 (1979).

ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СУЛЬФОАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ОТ СТРОЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛ

С.М.Белоглазов, В.П.Полудова, Г.С.Белоглазов, З.И.Джафаров

Калининградский государственный университет

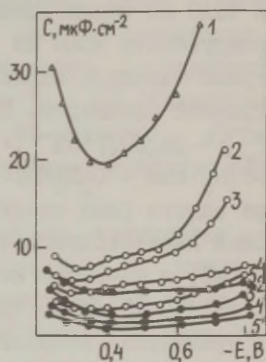
Четвертичные сульфоаммониевые соли (ЧСАС) проявляют высокую ингибирующую эффективность в процессах, протекающих на границе раздела металл-раствор электролита (коррозия и наводороживание стали, электрокристаллизация металлов) /1-3/. Причиной такой эффективности является высокая адсорбируемость ЧСАС на стали. Целью настоящей работы было сравнить адсорбируемость ЧСАС на стальном электроде с некоторыми параметрами молекул, характеризующими распределение в них электронной плотности. Исследованные ЧСАС имели структуру $[X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NR}_3]^+\text{Cl}^-$, где X обозначает -H, -CH₃, -C₁₀H₂₁; R - -C₂H₅ или -C₂H₅OH. Такие вариации структуры молекулы внутри одного ряда соединений позволили применить полуэмпирический квантовохимический метод расчета электронных конфигураций, в качестве которого мы использовали разновидность метода МО ЛКАО, предложенную Гофманом /4/, обоснованность применения которой к нашим молекулам выше, чем метода Хюккеля.

Вычисления выполнены на ЭВМ ЕС10-22. В настоящем сообщении сравнены адсорбируемость молекул с величинами заряда на атомах азота и серы в их основном состоянии, не возмущенном атомами адсорбента (железа, оксида железа).

Адсорбируемость ЧСАС на стали изучали методом измерения емкости двойного электрического слоя с помощью импедансного моста Р-568 на частоте 1 кГц. Электрод из стали У8А (эта сталь применяется нами при исследовании наводороживания в присутствии органических ингибиторов /2, 3/) запрессовывался во фторопластовую втулку и перед измерениями подвергался электрополировке в растворе, не содержащем ПАВ. Электролитом служили растворы на бидистилляте 0,01 N H₂SO₄ и 0,01 N Na₂SO₄, приготовленные из соединений марки "хч". Исследованные ЧСАС подвергали тщательной очистке перекристаллизацией. Перед измерениями через раствор в течение 60 мин пропускали очищенный электролитический водород.

Результаты измерения емкости двойного слоя на стали показывают, что введение алкильного радикала в бензольное кольцо в пара-положение по отношению к замещенной сульфаминогруппе приводит к некоторому усилению адсорбируемости ЧСАС: как видно из рисунка, емкость двойного слоя (при эквивалентной концентрации ЧСАС) понижается сильнее. Адсорбция катионов ЧСАС на стали, по-видимому, происходит не только под действием кулоновских сил на отрицательно заряженной поверхности металла, но и специфических адсорбционных сил, как это следует из хода кривых емкости, обнаруживающих большое понижение емкости (C) при потенциалах (E) незаряженной и положительно заряженной поверхности стали.

Рис. Емкость двойного электрического слоя на стальном электроде в $0,01$ и H_2SO_4 в присутствии бензолсульфотриэтиламмоний хлорида (2-5) и 4-алкилфенилсульфотриэтиламмоний хлорида (2'-5') в концентрациях: 1 - фон; 2 - I; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 5 ммоль/л.



В этом случае введение электронодонорных заместителей в молекулу (в положение X), вызывая подкачку электронной плотности π -электронной системы бензольного кольца и повышая электронную плотность на сульфамидном атоме азота, должно способствовать улучшению ее адсорбируемости на стали. Железо, имеющее вакантные $3d$ -уровни, предоставляет, как известно, хорошие возможности для хемосорбции на нем органических молекул. В нижеследующей таблице приведены заряды на атомах азота и серы для некоторых исследованных ЧСАС, полученные путем квантовохимических расчетов.

Согласно этим данным, паратолилсульфотриэтиламмоний хлорид должен обладать наилучшей специфической адсорбируемостью на стали, что и соответствует данным емкостных измерений. Электроноакцепторный Br понижает электронную плотность π -системы кольца и на сульфамидном азоте, поэтому адсорби-

Таблица

Заместители	X	CH ₃	Br	CH ₃	Br
	R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH
Заселенности атомов	S	5,44	5,83	5,84	5,80
	N	6,86	6,80	6,86	6,78
Заряды на атомах	S	0,56	0,17	0,16	0,20
	N	-1,86	-1,80	-1,86	-1,78

руемость пара-бромпроизводных должна быть ослаблена, что и следует из результатов емкостных измерений. Несколько слабее адсорбируемость ЧСАС, содержащих этильные заместители при амидном азоте, что соответствует результатам расчета.

Л и т е р а т у р а

1. И.М.Оруджева, С.М.Белоглазов, В.П.Полудова и др., Коррозия и защита металлов, вып.1-2, Калининград, Изд-во КГУ, 1974, с.94.
2. С.М.Белоглазов, З.И.Джафаров, В.П.Полудова, Коррозия и защита металлов, вып.3, Калининград, Изд-во КГУ, 1977, с.76.
3. В.П.Полудова, Т.Г.Колчанова, Коррозия и защита металлов, вып.3, Калининград, Изд-во КГУ, 1980, с.102.
4. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев, Теория строения молекул, М., Изд-во "Высшая школа", 1979.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИОКСИНА НА СТЕКЛОГРАФИТЕ

И.М.Бессарабова, О.А.Сонгина

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

В продолжение работ по изучению окисления тиооксина на твердых электродах из различных материалов /1, 2/ мы изучили поведение этого реактива на электроде из стеклографита. Работу проводили методом снятия поляризационных кривых на вращающемся дисковом электроде из стеклографита. Электрод представлял собой торец стержня диаметром 3 мм, запрессованный во фторопластовый стержень. Электрод полировали наждачной бумагой "000", промывали дистиллированной водой и активировали анодно-катодной поляризацией в 1 М серной кислоте, которая заканчивалась выдерживанием электрода при потенциале +0,6 В в течение 5 мин. Кривые снимали на потенциостате типа П-5827 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,2 В/мин. В качестве электрода сравнения использовали Hg/Hg₂I₂-электрод. Опыты проводили в атмосфере азота, фоном служил 1 М раствор H₂SO₄. Скорость вращения дискового электрода ω менялась от 200 до 2000 об/мин. Все измерения выполнены при температуре 25°C. Плотности тока обмена приведены на 1 см² геометрической поверхности.

На стеклографите, также как на платиновом /1/ и золотом /2/ электродах, тиооксин окисляется. В области потенциалов от +1,0 до 1,4 В наблюдается хорошо выраженная площадка предельного тока. Величина предельного тока линейно зависит от концентрации тиооксина и корня квадратного из скорости вращения дискового электрода. Это указывает на то, что предельный ток является диффузионным током. С учетом этого, принимая, как было показано ранее /1/, одноэлектронное окисление, на основании уравнения конвективной диффузии /3/ был вычислен коэффициент диффузии тиооксина ($0,40 \cdot 10^{-5}$ см²/сек).

Токи обмена и коэффициент переноса реакции анодного окисления тиооксина определялись путем анализа в полулогарифмических координатах поляризационных кривых, снятых в растворах с различной концентрацией тиооксина. В таблице

приведены логарифмы плотности тока обмена i_0 и коэффициенты переноса α , полученные экстраполяцией линейных участков поляризационных кривых к равновесному потенциалу.

Таблица

Кинетические параметры анодной реакции окисления
тиооксина на стеклографите

Концентрация тиооксина, М	$\lg i_0$	$1 - \alpha$	α
$2,20 \cdot 10^{-4}$	-4,38	0,22	0,78
$6,60 \cdot 10^{-4}$	-4,12	0,22	0,78
$8,80 \cdot 10^{-4}$	-4,02	0,26	0,74
$1,20 \cdot 10^{-3}$	-3,87	0,24	0,76

Порядок реакции определяли графически по зависимости i от $\sqrt{m}/4$. Результаты показали, что реакция анодного окисления тиооксина на стеклографите является реакцией первого порядка. Для этой реакции была построена зависимость i^{-1} от $m^{-1/2}$. Экстраполируя эту зависимость на $m = \infty$ были получены величины кинетического тока и рассчитаны значения наблюдаемых констант скорости электрохимической реакции при определенном потенциале. Порядок константы скорости ($2 \cdot 10^{-6}$ см/сек) указывает на необратимый характер окисления тиооксина на стеклографите.

Л и т е р а т у р а

1. И.М.Бессарабова, О.А.Сонгина, Известия АН Каз.ССР, серия химическая, 6, 58 (1971).
2. В.А.Захаров, И.М.Бессарабова, О.А.Сонгина, М.А.Тимошкин, Электрохимия, 7, 1215 (1971).
3. Ю.В.Плесков, В.Ю.Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, М., Изд-во "Наука", 1972.
4. А.Н.Фрумкин, Г.А.Тедорадзе, ДАН СССР, 118, 530 (1958).

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ АДСОРБЦИЮ НА ОКИСЛЕННОЙ ПЛАТИНЕ

К.Г.Богословский, Л.А.Миркин
ГИПИ лакокрасочной промышленности

Наличие ряда общих закономерностей в адсорбционном поведении органических соединений различных классов на окисленной платине (близость потенциалов (E) экстремумов θ, E -кривых, корреляция адсорбируемости с заполнением (θ) поверхности электрода различными формами хемосорбированного кислорода (ХК) и др.) использовалось в модельных представлениях о строении двойного электрического слоя (ДЭС) в этих условиях /1/. Ряд полученных в последние годы результатов свидетельствовал, однако, о том, что природа вещества может оказывать существенное влияние на его адсорбцию в области высоких положительных потенциалов (ОВПП) /2, 3/.

В развитие этих исследований в настоящей работе сопоставлены некоторые адсорбционные закономерности в ОВП ряда алифатических спиртов, а также дикарбоновых кислот и их диалкиловых эфиров на гладкой платине в I N водных растворах H_2SO_4 . Выбор соединений определялся их практической значимостью в процессах органического электросинтеза. Степень заполнения поверхности органическим адсорбатом определялась путем измерения потенциодинамических кривых по описанной ранее методике /2/.

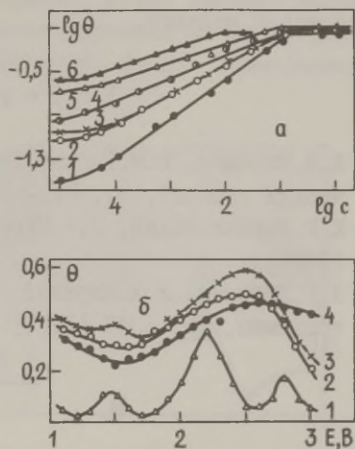
Всем исследованным соединениям свойственны высокие скорости адсорбции - стационарные величины θ достигаются за время $\tau \leq 5$ мин при концентрациях $c = 10^{-5}$ моль/л и выше. Зависимость θ от E для спиртов в общем случае полиэкстремальна, причем количество максимумов и величины $E_{\text{макс}}$ зависят от природы спирта (этанол, например, характеризуется еще одним максимумом при $E = 2,9$ В). Зависимость заполнения от концентрации (рисунок) в широком диапазоне изменения c линейризуется в координатах изотермы Фрейндлиха

$$\theta = kc^{1/n}, \quad (I)$$

причем величина n растет в ряду от этанола к гексанолу от 3,6 до 6,7. Адсорбируемость увеличивается с ростом молеку-

лярной массы спирта. В отличие от диапазона низких потенциалов, в котором адсорбируемость спирта резко падает с уменьшением числа атомов водорода при α -углеродном атоме, в ОВШ адсорбционная активность изо-структур лишь незначительно снижается по сравнению с нормальными гомологами. Это обстоятельство, вероятно, связано с ассоциативным характером хемосорбции спиртов, как это наблюдалось ранее и для других соединений /3/.

Рис. Зависимость степени заполнения поверхности электрода спиртами от их концентрации при $E = 2,6$ В: 1 - изо- C_3H_7OH ; 2 - C_2H_5OH ; 3 - н- C_3H_7OH ; 4 - трет- C_4H_9OH ; 5 - н- C_4H_9OH ; 6 - н- $C_6H_{13}OH$ (а) и влияние потенциала на степень заполнения поверхности электрода: 1 - щавелевой кислотой $c = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 - диэтилмалеинатом; 3 - диэтилфумаратом; 4 - диметилмалеинатом ($c = 0, I_{c_{нас.}}$) (б).



В ряду дикарбоновых кислот и их эфиров (кривая б) также проявляются существенные различия. Если зависимость θ от E для щавелевой кислоты имеет четкую полиэкстремальную форму ($E_{\text{макс}} = 1,4 ; 2,2 ; 2,8$ В), то для диэфиров этилендикарбоновых кислот проявляется лишь один максимум при $E = 2,5 - 2,6$ В, слабо выраженный для диметилмалеината. Все соединения вытесняют с поверхности преимущественно ХК второй формы, однако, в отличие от других веществ, адсорбция которых является необратимой, часть $(H_2C_2O_4)_{\text{адс.}}$, определенная потенциодинамически, адсорбируется обратимо (в согласии с данными Хораньи и сотр. для платинированной платины). Зависимости заполнения электрода щавелевой кислотой от концентрации, зафиксированные как потенциодинамическим, так и радиоизотопным (регистрация прочно связанных частиц) методами, полученные в идентичных условиях /3/, описываются уравнением (1) с одинаковыми величинами $n \approx 2$. Это обстоятельство

свидетельствует об обоснованности интерпретации θ, c -кривых в качестве изотерм адсорбции. Представленные данные согласуются с результатами радиоизотопных измерений в водных средах, а также поляризационных измерений в метанольных растворах соответствующих диалкилкарбонатов.

Таким образом, для создания адекватных моделей двойного электрического слоя в ОВШ помимо трансформации с потенциалом хемосорбционных окисных слоев необходимо учитывать также специфику поверхностных взаимодействий с участием органических молекул.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Миркин, Ю.М.Тюрин, Электросинтез и механизм органических реакций, М., Изд-во "Наука", 1973, с.181.
2. К.Г.Богословский, Л.А.Миркин, Электрохимия, 13, 462 (1977).
3. А.Г.Дубинин, Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, М.Я.Фиошин, Электрохимия, 15, 1337 (1979).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНА В АДсорБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Г.Ю.Боровер, Л.А.Ханова, М.Р.Тарасевич

Институт электрохимии АН СССР

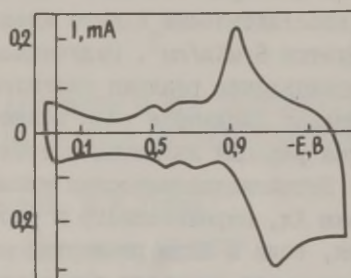
В работах /1, 2/ были найдены две реакции восстановления хлорофилла (Хл) и феофитина (Фн) на электроде. Первая из них протекает при потенциалах около $E_K = -0,6$ В и $E_a = -0,46$ В, вторая при $E_K = -1,18$ и $E_a = -0,9$ В (н.в.э.).

Первая реакция практически обратима и зависит от pH раствора, т.е. восстановление хлорофилла и феофитина идет с потреблением протона. Поскольку эта реакция не наблюдается, если разрушено цикlopentanонное кольцо, то было сделано предположение, что в первой реакции идет восстановление пигмента по карбонильной группе цикlopentanона. Спектры поглощения адсорбированных пигментов, снятые при потенциале этой

реакции, остались постоянными /2/.

Как видно из приведенного рисунка, вторая реакция не вполне обратима. Равновесный окислительно-восстановительный потенциал должен поэтому находиться между катодным и анодным максимумами, то есть около $-1,0$ В. Окислительно-восстановительный потенциал в апротонном растворителе по данным /3/ составляет $-1,2$ В. Учитывая, что состояние адсорбированного Хл и растворенного в апротонном растворителе может быть различным, такое согласие ($-1,2$ В и $-1,0$ В) можно считать удовлетворительным. Таким образом, можно считать весьма вероятным, что вторая реакция восстановления Хл представляет собой одноэлектронное восстановление Хл по порфириновому кольцу.

Рис. Потенциодинамическая кривая хлорофилла, снятая в фосфатном буфере. $v = 24$ В/с, $c_{\text{Хл}} = 7 \cdot 10^{-7}$ М.



Количество электричества, пошедшее на окисление Хл(а), восстановленного по второй реакции, оказалось приблизительно в три раза больше, чем пошедшее на восстановление в первой реакции. Можно было бы предположить, что во второй реакции потребляется три электрона, а не один, как в первой. Это предположение, однако, представляется маловероятным. Из полярографических данных известно /3/, что присоединение второго электрона к молекуле Хл идет при потенциале на $0,4$ В отрицательнее, чем первого. Поэтому трудно предположить, что три электрона присоединяются к молекуле Хл при таком низком потенциале. Кроме того, маловероятно, чтобы такое глубокое восстановление в водном растворе могло происходить без присоединения протона. Следовательно, наиболее вероятным механизмом второй реакции является одноэлектронное восстановление порфиринового кольца.

На основании изложенного можно заключить, что в первой

реакции идет восстановление не всего Хл, а только той его части, которая адсорбирована в ориентации, удобной для восстановления циклопентанона. Как уже отмечалось раньше /1/, количество электричества, требующееся для первой реакции восстановления, сильно зависит от потенциала предварительной выдержки электрода и при циклировании до более отрицательных потенциалов может быть доведено до нуля. Поэтому вполне допустимо предположение, что при наиболее положительном потенциале, который удавалось достичь в наших опытах, нужную ориентацию приобретают только около 1/3 адсорбированных молекул.

Максимальное количество электричества, идущее на вторую реакцию, составляет примерно 5 мКл/см^2 . Расчет, основанный на размерах молекулы Хл, показал, что на одноэлектронное восстановление одного идеально плотного монослоя Хл требуется 6 мКл/см^2 . Полученная нами цифра соответствует восстановлению реально плотного монослоя. Эта величина подтверждает сделанное выше заключение о том, что вторая катодная реакция является одноэлектронной.

Потенциодинамические кривые для электрода с адсорбированным Хл, перенесенного в раствор фона, хорошо воспроизводятся, если в ходе развертки потенциал не превышает $-1,8 \text{ В}$. Однако после выдержки при потенциалах отрицательнее $-1,8 \text{ В}$ наблюдается резкое изменение формы кривой. На кривой исчезают максимумы, а емкость электрода резко увеличивается до 20 мкФ/см^2 , т.е. до емкости, соответствующей чистой поверхности амальгамы. Если этот электрод выдержать несколько минут при потенциале $E = +0,1 \text{ В}$, то на потенциодинамической кривой снова появляется максимум ($E_{\text{к}} = -1,1 \text{ В}$ и $E_{\text{а}} = -0,86 \text{ В}$) и одновременно уменьшается емкость электрода. В данном случае наблюдается десорбция пигмента с электрода, но, поскольку Хл нерастворим в воде, он не уходит далеко от поверхности электрода и при сдвиге потенциала к менее отрицательным значениям снова адсорбируется на электроде. Растекание по поверхности медленное и требуются минуты на восстановление потенциодинамической кривой с максимумами. Подобное явление растекания на поверхности ртути для нерастворимого в воде цетилового спирта наблюдалось Фрумкиным с сотр. /4/.

В основном, как хлорофилл, так и феофитин ведут себя одинаково, благодаря наличию системы сопряженных связей порфирина. Отличия в электрохимии адсорбированных пигментов

незначительны и связаны, по-видимому, с различной способностью Хл и Фн к агрегации.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Ханова, М.Р.Тарасевич, ДАН СССР, 234, 211 (1977).
2. M.R.Tarasevich, L.A.Khanova, G.Yu.Borover, J.Electroanalyt.Chem., 116, 309 (1980).
3. Б.А.Киселев, Ю.Н.Козлов, В.Б.Евстигнеев, Биофизика, 19, 645 (1974).
4. Н.В.Николаева, А.Н.Фрумкин, Э.А.Иофа, Ж.физ.химии, 26, 1326 (1959).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АДАТОМАМИ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ

А.М.Бродский, М.И.Урбах

Институт электрохимии АН СССР

В последние годы значительное внимание было привлечено к теоретическому описанию парных взаимодействий между адсорбированными на металлах атомами и ионами (адатомами). Одной из причин этого является появление прецизионных экспериментальных исследований /1/, в которых была показана возможность непосредственного определения зависимости энергии парного взаимодействия от расстояния между адатомами. Найденные в этих экспериментах зависимости можно непосредственно сопоставлять с теоретическими расчетами без использования статистических или геометрических усреднений, необходимых при рассмотрении таких более сложных явлений как влияние адсорбции на катализ или на электронную эмиссию из металлов. Подобные усреднения значительно снижают степень однозначности выводов об адекватности теории и эксперимента.

В ряде опубликованных в последние годы работ в качестве определяющего рассматривалось электростатическое взаимодействие между адатомами /2/. В этом случае в выражение для энергии взаимодействия явно не входят наблюдаемые в экспе-

риантах зависимости от структуры электронного спектра металла и конкретного вида адатомов. В связи со сказанным ряд авторов обратился к квантово-механическим расчетам взаимодействий адатомов в рамках определенных моделей, основанных, как правило, на различных вариантах теории возмущений /3/. Однако, использование теории возмущений оправдано только в области столь больших расстояний между адатомами, информация о которой, по-видимому, не может быть получена экспериментально /1/.

В настоящей работе указанные трудности обходятся при использовании для расчетов взаимодействий между адатомами метода /4/, основанного на сепарабельном приближении для оператора взаимодействия электронов с адатомами. При этом удается получить аналитические выражения для энергии взаимодействия между адатомами, пригодные для расстояний порядка нескольких периодов решетки, но больших размеров атомов. На таких расстояниях основную роль играет взаимодействие через электроны подложки. В частности показано, что энергия парного взаимодействия между одинаковыми адатомами имеет вид

$$H^{int}(\rho) = (A_1/\rho^{2\alpha-1}) \cdot \sin[2\sqrt{2m(E_0-E_\xi)/\hbar^2}\rho + \psi_1] \cdot \exp[-(2m)^{1/2} \cdot \Gamma/(E_0-E_\xi)^{1/2}\hbar] + (A_2/\rho^{2\alpha+1}) \cdot \sin(2\sqrt{2m|E_\xi|/\hbar^2}\rho + \psi_2). \quad (I)$$

Здесь Γ и E_0 - соответственно, ширина и положение резонансного уровня адатома (заполненного или частично заполненного) относительно уровня Ферми металла, E_ξ положение ближайшей по энергии к уровню адатома особенности в спектре металла (например, границы объемной или поверхностной зоны), ρ - расстояние между адатомами и A_1, A_2, ψ_1, ψ_2 - постоянные, выражающиеся через микроскопические характеристики поверхности и волновые функции атомов. Величина α , задающая степень убывания H^{int} с увеличением ρ , зависит от вида особенности E_ξ и от направления вектора, соединяющего центры адатомов, относительно кристаллографических осей. Например, если верхний заполненный уровень адатома лежит в зоне проводимости металла, то в случае однородной поверхности $\alpha = 2$. Если уровень попадает в поверхностную зону, то $\alpha = 0,5$. Найденные значения α согласуются с результатами экспериментов /1/, в которых изучалась хемосорбция атомов Re на поверхности w.

Входящие в (I) коэффициенты A_1, A_2, ψ_1 и ψ_2 существ-

венным образом зависят от скачка потенциала E , возникающего на границе металл/электролит и приводящего к смещению уровней адатомов. Так, например, при прохождении E через критическое значение $E \approx -E_0|_{E=0}$ закон взаимодействия и заряд адатома резко изменяются. Указанный эффект позволяет объяснить причины наблюдаемых экспериментально развала и, соответственно, образования поверхностных молекул.

Развитая теория позволяет также объяснить величину аттракционной постоянной для случая адсорбции перфтордифенилртути на ртути. В этой системе было экспериментально обнаружено /5/ дальнедействующее аттракционное взаимодействие между адсорбированными частицами. Следует подчеркнуть, что непосредственное взаимодействие молекул перфтордифенилртути не может приводить к притяжению.

Л и т е р а т у р а

1. Т.Т. Tsong, Phys.Rev.Letters, 31, 1207 (1973).
2. В.Е.Кравцов, Физика твердого тела, 21, 1560 (1979).
3. К.Н. Lau, W.Kohn, Surface Sci., 75, 69 (1978).
4. М.И.Урбах, А.М.Бродский, Электрохимия, 16, 1150 (1980).
5. А.Б.Эршлер, В.А.Курмаз, Электрохимия, 12, 1533 (1976).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА И КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ ОРТА В УСЛОВИЯХ ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н.Я.Бунэ, М.Ю.Портнова, В.П.Филатов, В.В.Лосев

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

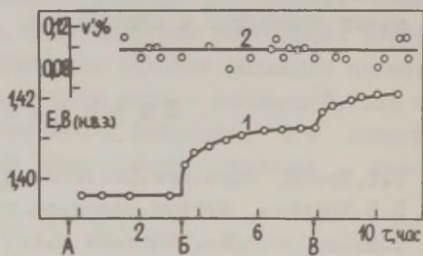
Новомосковский филиал Московского химико-технологического
института им. Д.И.Менделеева

Для оптимизации условий хлорного электролиза в числе прочих факторов необходимо иметь данные о адсорбируемости сульфатов и фосфатов на окисных рутениево-титановых анодах (ОРТА) и их влиянии на каталитическую активность и селек-

тивность этих электродов. Эти данные представляют интерес и с научной точки зрения.

В работе использовали метод поляризационных измерений в сочетании с газохроматографическим определением состава газообразных продуктов электролиза /1/. Электролиз вели в гальваностатическом режиме при 87° на электродах состава $30\% \text{RuO}_2 + 70\% \text{TiO}_2$. При добавлении к хлоридным растворам (5,13 и 4,27 М NaCl) сульфатов (от 0,04 до 0,3 М Na_2SO_4) или фосфатов (от 0,003 до 0,4 М NaH_2PO_4) происходит смещение потенциала анода к более положительным значениям, т.е. эти добавки вызывают торможение процесса выделения хлора.

Рис. Зависимость E (1) и v' (2) от продолжительности поляризации в растворе 4,27 М NaCl (А) и после добавления NaH_2PO_4 Б - 0,003 М; В - 0,01 М. $I = 200 \text{ mA/cm}^2$.



Величина этого смещения возрастает с увеличением концентрации добавляемых солей (рисунок, кривая 1) и в случае фосфата выше, чем для растворов с той же концентрацией сульфата. В присутствии сульфата /2/, а также небольших добавок фосфата (кривая 2) практически не происходит изменения содержания кислорода в выделяющемся газе (v'), а при концентрации фосфата 0,1 М и выше наблюдается увеличение v' примерно в 1,5 раза. Небольшие добавки перхлората (до 0,25 М) к хлоридному раствору не влияют на потенциал и величину v' . Тот факт, что небольшие добавки сульфата и, особенно, фосфата оказывают тормозящее действие на процесс выделения хлора, указывает на преимущественную адсорбцию этих анионов на электродах ОРТА по сравнению с ионами хлора. Отсутствие заметного влияния фосфата и сульфата на v' позволяет заключить, что процесс выделения кислорода из хлоридных растворов тормозится этими анионами практически в такой же степени, как и процесс выделения хлора.

По своей адсорбируемости на ОРТА исследованные анионы располагаются в последовательности: фосфат > сульфат > хло-

рид = перхлорат. Такой же ряд адсорбируемости этих анионов на ОРТА, хотя и в других условиях, был установлен и прямым измерением адсорбции радиометрическим методом /3/.

Судя по предварительным данным, в растворах чистых солей с одной и той же ионной силой и одинаковыми значениями рН скорость выделения кислорода при постоянном потенциале уменьшается в ряду: перхлорат > сульфат > фосфат. Высказано предположение, что различие скоростей выделения кислорода из растворов с различным анионным составом обусловлено различной степенью заполнения поверхности электрода молекулами воды (из которых происходит выделение кислорода) из-за различной адсорбируемости этих анионов. Такое предположение было высказано ранее /4/ для объяснения торможения парциальной скорости выделения кислорода из хлоридных растворов с ростом концентрации хлорида.

На основании полученных данных сделаны некоторые заключения относительно оптимальных условий проведения хлорного электролиза в присутствии в растворе сульфатов и фосфатов.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Я.Бунэ, М.М.Печерский, В.В.Лосев, *Электрохимия*, II, 1382 (1975).
2. Н.Я.Бунэ, М.Ю.Портнова, в.В.Городецкий, М.М.Печерский, В.Б.Янке, В.П.Филатов, А.А.Гаркуша, В.В.Лосев, *Ж. прикл. химии*, 1981.
3. В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, *Электрохимия*, I3, 685 (1977); 14, 577 (1978).
4. Н.Я.Бунэ, Г.А.Шилева, В.В.Лосев, *Электрохимия*, I3, 1540 (1977).

АДСОРБЦИЯ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4¹-ДИПИРИДИЛА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Ф.Варгалюк, И.П.Крайнов, Ю.В.Ковтун, Р.В.Малая
Днепропетровский государственный университет

Производные 4,4¹-дипиридила (виологены) используются в электрохромных индикаторах и поэтому подробное изучение электрохимических свойств этих веществ представляет большой интерес в связи с проблемой целенаправленного синтеза новых эффективных соединений. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования влияния природы заместителей у четвертичных атомов азота катионов 4,4¹-дипиридила на константу скорости переноса электрона (k_s) и потенциал полуволны.

Результаты расчетов для всех исследованных виологенов сведены в таблицу. Измерения были проведены на платиновом электроде в растворе, содержащем 90% диметилформаида и 10% воды с добавкой 0,1 М LiCl и 0,001 М виологена.

Таблица

Заместитель	метил-	гептил-	децил-	фенил-	п-бром- фенил-	п-циан- фенил-
k_s , см·с ⁻¹	0,015	0,013	0,012	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$E_{I/2}$, В (х.с.э.)	-0,39	-0,40	-0,40	-0,20	-0,17	-0,03

Как видно из таблицы, потенциал полуволны закономерно смещается в положительную сторону в следующем ряду заместителей: н-алкил-, фенил-, п-бромфенил-, п-цианфенил-. В такой же последовательности по литературным данным возрастают и электроакцепторные свойства приведенных групп. Так, н-алкильные радикалы характеризуются небольшим положительным индукционным эффектом, тогда как остальные - возрастающим отрицательным индукционным эффектом. Очевидно, смещение $E_{I/2}$ в положительную сторону в рассматриваемом ряду связано с увеличением избыточного положительного заряда у четвертичного азота пиридилиевых колец. Приведенные в таблице данные указывают

также на существенное влияние природы заместителей на кинетические параметры электродных процессов с участием виологенов. Рассмотрение характера изменения k_s позволяет сделать вывод о внешнесферном механизме переноса электронов. Так, замена нормальной цепи заместителя (n-алкил-) на сопряженную (фенил-) при внутрисферном механизме переноса электронов приводила бы к увеличению k_s , а введение таких мостиковых групп, как Br⁻ (p-бромфенил-), давало бы еще больший эффект. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют об обратной зависимости (таблица). Очевидно на поверхности электрода образуется внешнесферный комплекс, включающий собственно катионы виологена, адсорбированные молекулы воды и анионы хлора. При этом расстояние между границей раздела фаз и реакционным центром восстанавливающегося вещества будет складываться из вертикальной проекции линейных размеров заместителей (X) и молекул воды (рисунок).

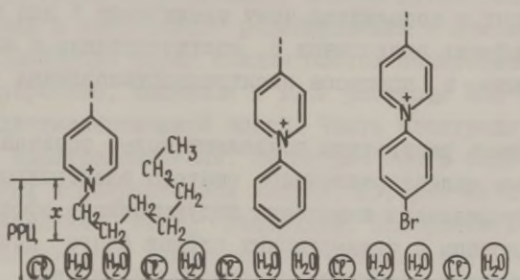


Рис. Модель строения адсорбционного слоя.

Последнее справедливо лишь при вертикальной ориентации адсорбирующихся частиц, на которую указывают результаты емкостных ($C_{\text{мин}} \approx 8 \text{ мкФ/см}^2$) и хронопотенциометрических ($\Gamma_{\text{макс}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$, соответственно $S_{\text{адс. частицы}} \approx 1 \text{ нм}^2$) измерений. Таким образом, изменение расстояния к реакционному центру (PPC) от поверхности электрода будет определяться в основном изменением величины X. Чем больше X, а значит и PPC, тем меньше вероятность переноса электронов и, соответственно, ниже k_s .

Высокие значения k_s для всех n-алкильных производных

обусловлены тем, что атомы углерода в нормальных цепях находятся в sp^3 -гибридном состоянии и при вертикальной ориентации дипиридинного катиона за счет возникающих сил притяжения к электроду между пиридинным циклом и границей раздела фаз остается не более двух $-CH_2-$ групп (рис.). При переходе к фенильному радикалу X возрастает по сравнению с n-алкильным примерно вдвое, что приводит к соответствующему понижению k_s . Характерно, что относительно небольшое увеличение X при переходе от n-алкильных радикалов к p-бромфенильному сопровождается резким уменьшением k_s . В последнем случае наряду с геометрическими размерами заместителей необходимо учесть их электронную плотность и взаимодействие в адсорбционном слое. p-Бромфенильные виологены представляют собой диполи, в которых положительный заряд находится у четвертичного атома азота, а отрицательный — у атома брома. Таким образом, в поверхностном слое отрицательно заряженный конец диполя оказывается у электрода, на котором адсорбированы анионы хлора. Возникающее электростатическое отталкивание приводит к дополнительному увеличению X для p-бромфенил и p-цианфенил виологенов и, соответственно, к значительному понижению k_s процесса электровосстановления этих веществ.

Полученные результаты позволяют более осознанно подойти к проблеме целенаправленного синтеза электрохромных материалов. Посредством изменения индукционного эффекта функциональной группы у четвертичных атомов азота дипиридиновых солей можно в необходимых пределах управлять потенциалом полуволны и, следовательно, порогом срабатывания по напряжению у электрохромных композиций. Обнаруженная взаимосвязь между РПЦ, закономерностями адсорбции и кинетики электровосстановления исследованных виологенов дает возможность регулировать скорость электрохимических процессов с их участием.

Авторы выражают благодарность Ю.М.Ложкареву за участие в обсуждении результатов.

ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ МЕТАЛЛА И СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

П.М.Варес, Ю.К.Тамм

Тартуский государственный университет

Сравнение результатов различных работ показывает, что перенапряжение водорода η на железе весьма значительно зависит от способа подготовки поверхности. Однако в литературе нет систематических исследований по этому вопросу.

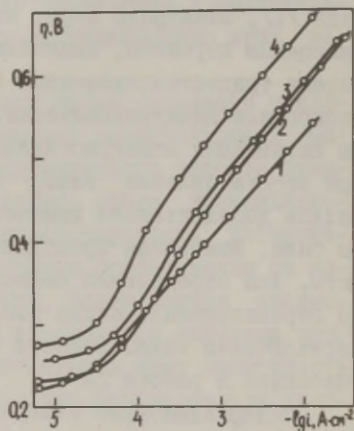
В настоящей работе исследовалось влияние способа подготовки поверхности и условий проведения поляризационных измерений на перенапряжение водорода на железе различной степени чистоты. Исследуемые электроды были изготовлены из железа армко, карбонильного железа и железа высокой чистоты, полученного из карбонильного железа путем многократной зонной плавки и длительного рафинирования в атмосфере водорода /1/. Электроды перед каждым опытом полировали тонким кварцевым порошком, кипятили в 10% растворе КОН и ополаскивали тридистиллированной водой. Часть электродов затем еще полировали электрохимически. Некоторые опыты были выполнены на нитевидных монокристаллах железа, которые были выращены при восстановлении $FeBr_2$ водородом. Поверхность монокристаллов дополнительно химически или механически обработана не была. Измерения проводили в 0,25 М растворе серной кислоты. Для определения емкости электродов снимали кривые спада перенапряжения после выключения внешнего тока и кривые переключения тока. Расчеты емкости проводили по методике, описанной в работе /2/.

Поляризационные измерения показали, что чистота железа оказывает существенное влияние на величину перенапряжения катодного выделения водорода. В случае электродов с механически полированной поверхностью наиболее высокие значения имеет η на карбонильном железе и наименьшее на железе армко. Поляризационная кривая на монокристаллическом электроде с гранью (100) практически совпадает с соответствующей кривой для железа высокой чистоты. В литературе имеются противоречивые сведения о влиянии чистоты железа на перенапряжение водорода, но в некоторых случаях также обнаружено, что

наиболее высокое значение η наблюдается на железе умеренной чистоты.

Определения емкости показали, что в случае всех изученных электродов на кривых зависимости емкости C от η имеется относительно широкий участок с постоянным значением емкости, которую можно считать емкостью двойного слоя. Емкость двойного электрического слоя механически полированных электродов равняется $50-55 \text{ мкФ/см}^2$ для железа армко, $35-40 \text{ мкФ/см}^2$ для карбонильного железа, $30-35 \text{ мкФ/см}^2$ для железа высокой чистоты и $28-32 \text{ мкФ/см}^2$ для монокристалла. При помощи этих величин можно пересчитать плотности тока на одинаковую истинную поверхность и построить соответствующие поляризационные кривые. Из рисунка видно, что поляризационные кривые имеют прямолинейную форму только на железе армко, а в остальных случаях состоят из двух областей - при низких поляризациях коэффициент наклона b имеет значение около $0,18 \text{ В}$, а при перенапряжениях более $0,4 \text{ В}$ $b \approx 0,12 \text{ В}$. Более подробный анализ формы поляризационных кривых проведен в отдельном сообщении /3/.

Рис. Поляризационные кривые на различных железных электродах: 1 - армко; 2 - монокристаллическое; 3 - высокой чистоты; 4 - карбонильное.



Электрохимическое полирование повышает η на железе высокой чистоты и карбонильном железе, а в случае железа армко перенапряжение несколько понижается. Емкость двойного

электрического слоя уменьшается во всех случаях и приобретает значение $33-36 \text{ мкФ/см}^2$ для железа армко и $22-24 \text{ мкФ/см}^2$ для карбонильного и железа высокой чистоты.

Выдержка электродов без внешней поляризации вызывает понижение η и некоторое изменение коэффициента b . Наиболее существенное понижение b наблюдается в случае железа армко - b уменьшается от $0,115$ до $0,085 \text{ В}$. При саморастворении железа емкость двойного слоя увеличивается во вре-

мени, т.е. фактор шероховатости поверхности растет. Этот эффект также наибольший в случае железа армко – за 24 часа саморастворения емкость увеличивается от 50–55 до 180–220 мкФ/см². Если построить поляризационные кривые с учетом изменения фактора шероховатости, то оказывается, что в случае железа армко η понижается лишь в течение первого часа и достигает уровня, соответствующего электрополированному электроду, а при больших временах выдержки η начинает расти. Выдержка монокристаллических электродов без внешней поляризации не вызывает существенного изменения перенапряжения и емкость двойного слоя сохраняет постоянное значение.

Такое разнообразие в поведении железа различной степени чистоты при саморастворении обусловлено в основном различиями в содержании примесей (при саморастворении металла часть из них, в том числе углерод, накапливается на поверхности электрода) и структурными особенностями (размер кристаллов, количество и распределение дефектов, особенно дислокаций и т.д.). Монокристаллические электроды имеют наиболее однородную и совершенную структуру и поэтому некоторое растворение их поверхности практически не изменяет величину истинной поверхности и активность по отношению к процессу катодного выделения водорода.

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что на состояние поверхности железа в сернокислых растворах оказывает определенное влияние не только способ подготовки поверхности, но и чистота металла, особенно после сравнительно продолжительной выдержки в условиях саморастворения.

Л и т е р а т у р а

1. Д.С.Каменецкая, И.Б.Пилецкая, В.И.Ширяев, Железо высокой степени чистоты, М., Изд-во "Металлургия", 1978.
2. Л.Тохвер, Ю.Тамм, В.Паст, Уч. зап. Тартуского гос.ун-та, вып.289, 3 (1971).
3. Ю.К.Тамм, Л.В.Тамм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УІ. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.325.

АДСОРБЦИЯ Ag_2O НА ПОВЕРХНОСТИ Ag И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

А.Ю.Вашкялис, О.Д.Демонтайте

Институт химии и химической технологии АН Лит.ССР

Нами было показано /1/, что процесс осаждения серебра из аммиачных растворов химического серебрения может протекать через две стадии: 1) адсорбция Ag_2O из раствора на поверхности металлического серебра (гидролиз комплекса $Ag(NH_3)_2^+$) и 2) восстановление поверхностного оксида тартратом до металлического серебра.

Количество оксида серебра на поверхности Ag измерялось кулонометрически путем интегрирования катодной потенциодинамической кривой восстановления Ag_2O при потенциалах 0,1-0,3 В в 0,1 М растворе $NaOH$. Для оценки степени заполнения поверхности оксидом измерялась истинная площадь поверхности серебра путем осаждения монослоя свинца при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал системы $Pb-Pb(II)$, и последующего его окисления до $Pb(II)$ /2/. Определение проводилось в 0,1 М растворе $NaOH$, содержащем $5 \cdot 10^{-4}$ М $Pb(NO_3)_2$.

Измерения показали, что скорость осаждения Ag_2O на поверхность серебра из аммиачных растворов $Ag(I)$ уменьшается со временем по мере заполнения поверхности оксидом. Количество Ag_2O после 2-5 мин. достигает предельного значения, которое зависит от состава раствора (таблица) и, как правило, не превышает 100% (монослой Ag_2O по расчету из мольного объема принят соответствующим $0,23$ мкл/см²). Скорость адсорбции Ag_2O и достигаемое заполнение поверхности увеличиваются при уменьшении концентрации аммиака и увеличении щелочности раствора - тогда облегчается гидролиз комплекса серебра до Ag_2O , протекающий в данных условиях лишь на свободной поверхности металлического Ag . В присутствии восстановителя (тартрата) быстро устанавливается стационарное значение покрытия поверхности оксидом, которое несколько ниже максимального значения в отсутствие тартрата.

При изучении взаимодействия поверхностного Ag_2O с восстановителями монослой оксида осаждался на Ag погружением

Заполнение поверхности Ag оксидом в аммиачных растворах Ag(I). Продолжительность адсорбции 1 мин при 20°C.

№ п/п	Состав раствора, мМ				Количество Ag ₂ O, мКл/см ²	Заполнение поверхности, %
	Ag(I)	NH ₃	NaOH	тарtrat		
1	20	150	100	-	0,20	87
2	20	150	200	-	0,23	100
3	20	300	100	-	0,10	50
4	40	600	100	-	0,03	13
5	20	150	200	5	0,21	91
6	40	600	200	40	0,04	17
7	40	600	200	5	0,08	35

его поверхности на 2 мин в первый раствор Ag(I) (таблица) и электрод после промывки переносился в раствор восстановителя. Было установлено, что форма кинетической кривой восстановления Ag₂O тарtratом имеет такой же характер, как и форма кривой изменения потенциала Ag во времени /1/. Поэтому для быстрого сравнения действия различных восстановителей на адсорбированный оксид использовано измерение потенциала Ag.

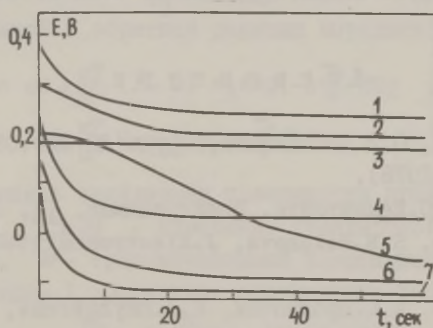


Рис. Изменение потенциала серебра во время взаимодействия Ag₂O с восстановителями: 1 - 40 мМ тарtrата в 0,2 М NaOH; 2 - 5,5 мМ глюкозы в 0,1 М NaOH; 3 - 0,2 М гипофосфита в 0,1 М NaOH; 4 - 0,4 мМ гидразина при pH ≈ 10; 5 - 0,3 мМ CH₂O в 0,01 М NaOH; 6 - 4 мМ аскорбата в 0,1 М NaOH; 7 - 10 мМ гидроксилamina в 0,1 М NaOH.

Как видно из рисунка, в ходе восстановления оксида тартратом, гидразином, глюкозой, гидросиламином или аскорбатом потенциал серебра последовательно сдвигается к более отрицательным значениям. Скорость сдвига наибольшая в первые моменты взаимодействия и потом последовательно уменьшается. Для тартрата порядок реакции, определенный из кинетической кривой по измерениям количества оксида на поверхности, близок к первому. Эти данные позволяют считать, что реакция восстановления происходит путем непосредственного взаимодействия Ag_2O с восстановителем, ее механизм является химическим.

Взаимодействие формальдегида с Ag_2O протекает иначе - после медленного изменения потенциала в начальный период следует ускорение (кривая 5). Такая же форма кривой наблюдается и при иных рН раствора.

Ускорение процесса восстановления поверхностных оксидов с уменьшением степени покрытия поверхности наблюдали для Pt /3/, Cu /4/ и считают свойственным процессу, протекающему путем сопряжения отдельных электрохимических реакций. Поэтому можно полагать, что восстановление поверхностного Ag_2O формальдегидом протекает по электрохимическому механизму. Различие процесса при участии различных восстановителей обусловлено, по-видимому, тем, что серебро неодинаково катализирует анодное окисление этих восстановителей.

Л и т е р а т у р а

1. А.Ю.Вашкялис, О.Д.Демонтайте, Труды АН Лит.ССР, сер. Б, 5(108), 13 (1978).
2. А.Вашкялис, О.Демонтайте, Электрохимия, 14, 1213 (1978).
3. M.V.Christov, S.N.Raicheva, J.Electroanal.Chem., 73, 43 (1976).
4. А.Ю.Вашкялис, А.Ю.Прокопчик, К.К.Янулайтене, Труды АН Лит.ССР, сер.Б, 5(78), 3 (1973).

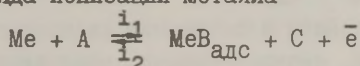
КИНЕТИКА АНОДНОЙ ИОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ
АДСОРБЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НА НЕРАВНОМЕРНО-
НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В.И.Вигдорович, Л.Е.Цыганкова

Тамбовский государственный педагогический институт

Равномерно-неоднородный характер поверхности металла приводит к существенным кинетическим особенностям процесса анодного растворения /1, 2/. В частности, порядок реакции по реагирующим частицам ρ и величина тафельского наклона b являются в этом случае функцией соотношения степеней заполнения поверхности промежуточными продуктами предшествующих стадий. Появляется новый критерий механизма процесса в виде зависимости $\rho = f(b)$. В настоящем сообщении рассмотрено влияние экспоненциального (изотерма Фрейндлиха) и степенного характера неоднородности на кинетику анодной ионизации.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций /3/, для процесса разряда-ионизации металла



скорости прямой и обратной реакции выражаются зависимостями

$$i_1 = nF\alpha \frac{kT}{h} (1 - \theta) a_A \exp(-\Delta G_{\neq}^{\circ}/RT) , \quad (1)$$

$$i_2 = nF\alpha \frac{kT}{h} \theta a_C \exp(-\Delta G_{\neq}^{\circ}/RT) , \quad (2)$$

где θ - степень заполнения поверхности промежуточным продуктом $\text{MeV}_{\text{адс}}$, ΔG_{\neq}° - изменение стандартной свободной энергии реакции, α - трансмиссионный коэффициент, в дальнейшем принятый равным 1. Остальные обозначения общепринятые. По /4/

$$\Delta G_{\neq}^{\circ} = (\Delta G_{\neq}^{\circ})_X - (1 - \alpha)nF(E - \psi_1) , \quad (3)$$

$$\Delta G_{\neq}^{\circ} = (\Delta G_{\neq}^{\circ})_X + \alpha nF(E - \psi_1) + zF\psi_1 , \quad (4)$$

где $(\Delta G_{\neq}^{\circ})_X$ - химическая часть ΔG_{\neq}° , ψ_1 - потенциал внешней плоскости максимального приближения, z - заряд промежуточного продукта $\text{MeV}_{\text{адс}}$. Для случая разряда-ионизации металла в концентрированных растворах с постоянной ионной силой сочетание (1) с (3) и (2) с (4) приводит к выражениям

$$i_1 = \kappa_I (1 - \theta) a_A \exp [(-\Delta G_{\neq}^{\circ})_X / RT] \exp (\beta n F E / RT), \quad (5)$$

$$i_2 = \kappa_2 \theta a_C \exp [(-\Delta G_{\neq}^{\circ})_X / RT] \exp (-\alpha n F E / RT). \quad (6)$$

Таким образом, скорости процесса существенно зависят от величины $(\Delta G_{\neq}^{\circ})_X$, которую можно считать постоянной лишь в условиях энергетически неоднородной поверхности, что требует специального доказательства, или при $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$. На неоднородных поверхностях изменение скоростей реакций, в первом приближении, обусловлено изменением энергии активации (E_a). По /5/

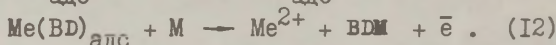
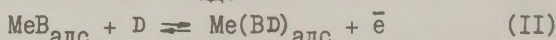
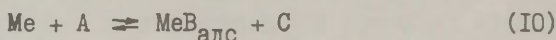
$$\Delta E_a = \alpha \Delta H. \quad (7)$$

Сочетание (5) и (6) с (7) дает

$$i_1 = \kappa_I (1 - \theta) a_A \exp [-\alpha \tau (\Delta H) / RT] \exp (\beta n F E / RT), \quad (8)$$

$$i_2 = \kappa_2 \theta a_C \exp [\beta \tau (\Delta H) / RT] \exp (-\alpha n F E / RT). \quad (9)$$

Рассмотрим влияние экспоненциального и степенного распределений энергетической неоднородности поверхности применительно к следующему маршруту ионизации металла



При экспоненциальном и степенном распределениях связь ΔH с θ передается, соответственно, зависимостями

$$\Delta H_{\theta} = \Delta H_0 - f \ln \theta, \quad (13)$$

$$\Delta H_{\theta} = \Delta H_0 - f \theta^{1/(n+1)}. \quad (14)$$

Экспоненциальное распределение. С учетом подхода, развитого в работах /1, 2/, кинетическое уравнение процесса (10)-(12) имеет вид

$$i = \kappa_A a_C^{-1} a_D^{\alpha} a_M \exp (E F / RT). \quad (15)$$

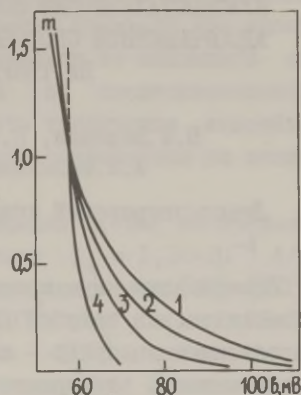
Степенное распределение. Методом, описанным в /1, 2/, трудно получить кинетическое уравнение

$$i = \kappa_A a_M a_C^{-1} a_D^{m^{\vee} / (m^{\vee} + 1)} \exp [(3m^{\vee} + 1) E F / 2(m^{\vee} + 1) RT], \quad (16)$$

где m - отношение степеней заполнения поверхности промежуточными продуктами стадий (10) и (11). При $\gamma = 1$ ($n = 0$) выражение (16) тождественно соответствующей зависимости для логарифмической изотермы /1/. Для степенного распределения участков по теплотам адсорбции наличие соответствующей свя-

зи между ρ с ν также является критерием механизма процесса.

Рис. Зависимость величины тафелевского наклона анодных поляризационных кривых ν от m , рассчитанная по уравнению (15), при различных значениях γ : 1 - 1,00; 2 - 0,77; 3 - 0,50; 4 - 0,17.



Однако вид этой функциональной зависимости для равномерно-неоднородного [2] и степенного распределений неоднородности аналогичен. Их дифференциация на базе уравнений типа (16) невозможна. Снижение γ обуславливает лишь уменьшение интервала возможных значений наклона анодных поляризационных кривых (рисунок).

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Вигдорович, Л.Е.Цыганкова, *Электрохимия*, 12, 1430 (1976).
2. В.И.Вигдорович, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.36.
3. К.Лейдлер, С.Глесстон, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., Изд-во "Иностранная литература", 1948.
4. П.Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, М., Изд-во "Мир", 1967.
5. М.И.Темкин, *Ж.физ.химии*, 15, 296 (1941).

КУЛОНОСТАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕЙ И АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.Ф.Волошин, В.С.Скопенко, Н.В.Тэлль,
А.К.Шейнман, Л.А.Мазалевская

Днепропетровский инженерно-строительный институт

Исследована перезарядка системы метиленовой голубой-лейкометиленовой голубой (МГ-ЛМГ) на металлах с низким перенапряжением водорода - железном и платиновом электродах. Природа металла электрода оказывает существенное влияние на кинетику, механизм и направление электродного процесса. Равновесный потенциал (E_p) перезарядки МГ-ЛМГ на платиновом электроде соответствует 0,475 В (н.в.э.), т.е. расположен в области минимальной адсорбции водорода. В случае электродов, адсорбирующих водород и кислород, максимальная адсорбция органического вещества наблюдается при потенциале минимальной адсорбции указанных газов.

Методом кулоноэлектростатических измерений были определены кинетические параметры такой системы на Pt и Fe электродах. Этот метод позволил определить емкость двойного слоя при протекании электрохимической реакции, что с помощью моста переменного тока Р-568 сделать весьма трудно из-за наличия псевдоемкости. В результате изменения заряда электрода потенциал электрода сдвигается относительно E_p не более чем на 5 мВ, а затем по мере протекания электрохимической реакции постепенно приближается к равновесному значению. После сообщения электроду определенного заряда следили за изменением потенциала во времени и по полученным E, τ -кривым рассчитывали параметры электрохимического процесса (константу скорости k_s и коэффициент переноса α). При изучении действия ПАВ на кинетику перезарядки МГ \rightleftharpoons ЛМГ этот метод дал возможность нормировать полученную величину константы скорости к строго определенной степени заполнения поверхности электрода.

Полученные значения емкости двойного слоя при протекании электрохимической реакции перезарядки красителя в сернокислом электролите ($C_{Fe} = 8,5$ мкФ/см², $C_{Pt} = 1,05$ мкФ/см²)

свидетельствуют о том, что адсорбция красителя на поверхности Fe-электрода имеет мономолекулярный, а на Pt-электроде - полислойный характер. Измерения показали, что адсорбция МГ на исследуемых электродах зависит от анионного состава электролита и увеличивается в последовательности $PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < Cl^-$. Установлено, что увеличение концентрации красителя на Pt-электроде слабо сказывается на величине плотности тока обмена i_0 .

Кинетические параметры перезарядки МГ-ЛМГ на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4 при 25°C составляют $i_0 = 1,34 \cdot 10^{-4}$ А/см², $k_s = 5,5 \cdot 10^{-3}$ см/с при концентрации красителя $[MГ] = [ЛМГ] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $i_0 = 1,45 \cdot 10^{-4}$ А/см², $k_s = 0,75 \cdot 10^{-3}$ см/с при концентрации $[MГ] = [ЛМГ] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значения α отличаются от величины 0,5. Более высокие значения α характерны для металлов с низким перенапряжением. Поэтому при малых перенапряжениях разряд ионов водорода происходит настолько легко, что он перестает быть лимитирующей стадией. Решающее значение в таком случае имеет процесс рекомбинации атомов водорода и наблюдается более высокое значение $\alpha = 0,97$.

Суммарные кинетические параметры на Fe-электроде процесса перезарядки МГ-ЛМГ и коррозионного процесса ($i_0' = 6,12 \cdot 10^{-4}$ А/см², $k_s' = 2,53 \cdot 10^{-2}$ см/с при концентрации $[MГ] = [ЛМГ] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $i_0' = 17,55 \cdot 10^{-4}$ А/см², $k_s' = 0,59 \cdot 10^{-2}$ см/с при концентрации $[MГ] = [ЛМГ] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) свидетельствуют о необратимом характере протекания процесса. Это связано с тем, что затруднен подход участвующих в электрохимическом процессе ионов H_3O^+ к поверхности электрода в результате образования плотного адсорбционного слоя частицами органического вещества МГ).

Наблюдается также значительная адсорбция продукта восстановления - лейкооснования ЛМГ на электроде, препятствующая протеканию исследуемых сопряженных процессов. Введение в сернокислый электролит, содержащий тиазиновый краситель, анионов Cl^- , Br^- , I^- приводит к увеличению степени необратимости процесса в результате адсорбции красителя, продукта его восстановления и специфической адсорбируемости ионов галоидов ($Cl^- < Br^- < I^-$). Вполне вероятно также образование на поверхности железного электрода комплекса, имеющего более высокую адсорбционную способность.

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ГРАНЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА АНТИМОНИДА КАДМИЯ

А.Г.Волощук, Я.С.Мазуркевич

Черновицкий государственный университет

Известно, что антимонид кадмия является перспективным полупроводниковым материалом и обладает анизотропией целого ряда объемных и поверхностных свойств /1/. Однако данные, отражающие влияние кристаллографической ориентации CdSb на его электрохимические свойства, в литературе отсутствуют. В настоящей работе методами радиоактивных индикаторов (РАИ), контактной разницы потенциалов (КРП) и электрохимическими методами изучена адсорбция ионов металлов (Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Cr^{3+} , Sb^{3+}) из водных растворов H_2SO_4 , K_2SO_4 , КОН и ее влияние на электронные параметры поверхности и электрокаталитические свойства граней (100) CdSb-электрода.

Установлено, что величина и механизм адсорбции исследуемых ионов определяются, в основном, природой катиона, величиной pH раствора и состоянием поверхности монокристалла CdSb. Величина адсорбции уменьшается в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Na}^+$ от значения $7,2 \cdot 10^{15}$ атом/см² для меди и до $8,5 \cdot 10^{13}$ атом/см² для ионов Na^+ . В нейтральных и щелочных растворах наблюдается несколько иная последовательность: $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Sb}^{3+}$ ($\Gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 9,5 \cdot 10^{15}$ атом/см²; $\Gamma_{\text{Sb}^{3+}} = 8,4 \cdot 10^{14}$ атом/см²).

Анализ изотерм адсорбции, влияние адсорбированных атомов на электрофизические параметры поверхности CdSb, а также результаты опытов по десорбции позволяют разделить исследуемые катионы на две группы: обратимо адсорбирующиеся (Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Na^+ , Sb^{3+}) и необратимо адсорбирующиеся (Ag^+ , Cu^{2+}). Адсорбция ионов первой группы в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3}$ г-ион/л практически не влияет на величину электродного потенциала и поверхностной проводимости. При этом наблюдается незначительное смещение поверхностного потенциала (КРП) CdSb (на 40–50 мВ). Наоборот, адсорбция ионов Ag^+ и Cu^{2+} вызывает существенные и практически необратимые изменения электродного потенциала ($E_e =$

= 300-400 мВ), электропроводности ($\sigma = 50-70$ мкмо) и поверхностного потенциала ($E_g = 150-270$ мВ).

Таким образом, из полученных результатов следует, что адсорбция катионов Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Na^+ , Sb^{3+} протекает по ионному механизму и является обратимой, тогда как адсорбция Ag^+ и Cu^{2+} сопровождается разрядкой ионов и выделением на поверхности монокристаллов $CdSb$ металлической меди и серебра.

В щелочных растворах обнаружен эффект влияния кристаллографической ориентации на адсорбционные свойства $CdSb$. Величина адсорбции увеличивается при переходе от грани (100) к грани (001) (таблица)

Таблица

Анизотропия свойств $CdSb$.

Параметры	Индекс грани			Литература
	100	010	001	
Плотность структурных единиц, $см^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{15}$	$1,45 \cdot 10^{15}$	$1,50 \cdot 10^{15}$	/1/
Микротвердость, $кг/м^2$	130		142	
Теплопроводность, $вт/см \cdot град$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	/1/
Электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^2$	0,4	0,36	0,6	/1/
Работа выхода электрона, эВ	4,168	4,19	4,25	/3/
Удельная поверхностная энергия, $эрг/см^2$	685	620	528	
Магнитная восприимчивость, $см^3/г$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	/2/
Каталитическая активность в реакции восстановления метиленового голубого, $мин^{-1} \cdot см^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$	/3/
Величина адсорбции ионов Ag^+ , $атом/см^2$ (0,1 М КОН)	$6,2 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$9,3 \cdot 10^{15}$	
Величина водородного перенапряжения в 0,1 N H_2SO_4 ($i=10^{-3}$ А/см ²)	-0,53	-0,71	-0,73	

В случае адсорбции ионов Ag^+ и Cu^{2+} анизотропия адсорбционной способности $CdSb$ уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности θ , в то же время для ионов, адсорбирующихся обратимо, анизотропия наблюдается даже при значениях $\theta > 1$.

Адсорбционные процессы на границе раздела $CdSb$ -электролит оказывают существенное влияние на электрокаталитические свойства $CdSb$, в частности, на скорость катодного выделения водорода. Характер этого влияния довольно сложный и определяется, в основном, природой и величиной адсорбции.

Обнаружено влияние кристаллографической ориентации $CdSb$ -электрода на кинетику катодного выделения водорода. Для всех исследуемых растворов величина перенапряжения уменьшается в ряду $\eta(001) > \eta(010) > \eta(100)$. В том же направлении уменьшается и энергия активации реакции - $E_{(001)} = 14,8$ ккал/моль; $E_{(100)} = 13,6$ ккал/моль. Величина перенапряжения зависит от pH электролита и увеличивается при переходе от кислых растворов к щелочным. Анизотропия водородного перенапряжения при этом уменьшается от 30% для 0,1 N H_2SO_4 до 15% в 0,1 M KOH. Кроме того, величина анизотропии водородного перенапряжения существенно зависит от способа предварительной обработки поверхности $CdSb$ -электрода и плотности поляризующего тока. При $i > 10^{-2}$ А/см² анизотропия практически не наблюдается.

Сопоставление результатов настоящей работы с данными, представленными в таблице, показывает, что между электрическими, магнитными, физико-химическими и электрохимическими свойствами $CdSb$ наблюдается определенная корреляция. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что анизотропия адсорбционных и электрокаталитических свойств $CdSb$ обусловлена кристаллохимическими особенностями структуры и энергетической неоднородностью связей в различных кристаллографических направлениях.

Л и т е р а т у р а

1. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Я.К.Гринберг, В.В.Соболев, Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$, М., Изд-во "Наука", 1978.
2. В.Н.Василевская, И.М.Раренко, Ж.неорг.материалы, 5, 242 (1969).

3. Я.С.Мазуркевич, Л.С.Костяк, Р.А.Марусяк, А.В.Памфилов, Катализ и катализаторы, Киев, Изд-во "Наукова думка", вып.6, 100 (1970).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ГРАНЕЙ И РАЗНИЦЫ В ИХ ПОТЕНЦИАЛАХ
НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ
ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М.А.Воротынецв

Институт электрохимии АН СССР

В последние годы проявляется большой интерес к изучению характеристик металлов с высокой кристаллографической неоднородностью поверхности. К ним относятся, в частности, Ag и Au, для которых разность потенциала нулевого заряда (п.н.з.) термодинамически равновесных граней составляет около 300 мВ. Для этих металлов удалось достигнуть весьма совершенных в кристаллографическом отношении поверхностей граней /I-4/, а также поликристаллических (ПК) поверхностей с низкой геометрической шероховатостью /I, 5-10/.

Изучение свойств подобных металлов представляет очень большой интерес для выяснения роли эффектов кристаллографической неоднородности на емкостные характеристики ПК электродов. В общем случае на таких поверхностях представлена вся совокупность основных и неравновесных граней, переходные межкристаллитные области, различные дефекты структуры. До настоящего времени в литературе при теоретическом рассмотрении учитывался вклад лишь равновесных граней. Было предположено /I, II-13/, что емкость ПК электродов, $C^{ПК}(E)$, можно выразить через емкостные характеристики отдельных граней того же металла, $C^{(i)}(E)$, и выходы граней, $\theta^{(i)}$ (доля ПК поверхности, занятая гранью i). Были предложены две модели для описания связи между этими кривыми. В первой из них ("модель независимых электродов") около каждой из граней на ПК поверхности имеется двойной слой, свойства которого совпадают со свойствами соответствующей грани монокристалла /I, II-13/. Емкость ПК электрода находилась суммированием кри-

вых для отдельных граней

$$C_{\text{ПК}}(E) = \sum_1 \theta^{(i)} C^{(i)}(E). \quad (I)$$

Во второй модели ("модель единого диффузного слоя") соотношение (I) постулируется /I3/ для емкостей плотного слоя, $C_{\text{Н}}^{\text{ПК}}(E)$ и $C_{\text{Н}}^{(i)}(E)$. Диффузный слой является однородным вдоль всей ПК поверхности, и его емкость $C_{\text{Д}}$ определяется средней плотностью заряда $\bar{q} = \sum_1 \theta^{(i)} q^{(i)}$. Связь между $C_{\text{ПК}}(E)$, $C_{\text{Н}}^{\text{ПК}}(E)$ и $C_{\text{Д}}(\bar{q})$ дается обычными соотношениями теории Грама.

В работе /I3/ было продемонстрировано резкое различие закономерностей, получаемых для $C_{\text{ПК}}(E)$ -кривых в рамках этих двух моделей.

Поэтому представлялся актуальным последовательный вывод этих соотношений из микроскопических принципов и получение критериев применимости этих моделей. Эта задача решена в работе /I4/, результаты которой излагаются ниже.

Предполагалось, что поверхность ПК электрода состоит в основном из однородных граней, размер y^* которых велик по сравнению с атомным масштабом. Были проанализированы распределения потенциала в двойном слое и поверхностного заряда. Для этого были получены приближенные решения нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана для ионов в диффузном слое с учетом неоднородности поверхности электрода, т.е. различия в локальных значениях п.н.з. $E_{q=0}^{(i)}$ и удельных емкостей плотного слоя $C_{\text{Н}}^{(i)}(q^{(i)})$ для разных частей поверхности.

В результате этого анализа было показано, что обе указанные выше модели могут быть получены как некоторые предельные случаи из общего выражения для емкости подобной неоднородной поверхности. В условия применимости этих моделей входят размер граней y^* , разница в их п.н.з., $E_{q=0}^{(i)}$, характерные длины для каждой из граней $\epsilon L_{\text{Н}}^{(i)} = \epsilon / 4\pi C_{\text{Н}}^{(i)}$, а также длины экранирования вблизи внешней плоскости Гельмгольца $L_{\text{Д}}^{(i)} = \epsilon / 4\pi C_{\text{Д}} q^{(i)}$ (ϵ - объемное значение диэлектрической постоянной растворителя).

При значительной разнице в п.н.з. граней модель независимых электродов применима для любых концентраций электролита, если основная часть поверхности занята гранями, размер которых велик по сравнению с длинами $\epsilon L_{\text{Н}}^{(i)}$. Отметим, что для водных растворов эти длины не превышают 50 Å. При умеренной разнице в п.н.з. граней это условие может оказаться недостаточным в очень разбавленных растворах вблизи п.н.з. граней. В этом случае размер y^* должен превос-

ходить хотя бы одну из длин экранирования $L_D^{(i)}$. Отметим, что при концентрациях электролита не ниже 0,001 М эти длины не превышают 100 Å.

Условия применимости модели единого диффузного слоя оказались фактически противоположными. При значительной разнице в п.н.з. граней размер y^* должен быть мал по сравнению с длинами $\epsilon L_H^{(i)}$. При умеренной величине этой разности условие на размер y^* может быть несколько ослаблено, однако во всех случаях этот параметр должен быть менее 100 Å.

В работе /14/ подчеркнуто также, что в рамках модели независимых электродов формула (1) справедлива для удельных емкостей, отнесенных к единице истинной, а не видимой поверхности. Для экспериментально измеримых емкостей на единицу видимой ПК поверхности справедливо соотношение

$$C_{\text{вид}}^{\text{ПК}}(E) = f \sum_i \theta^{(i)} C^{(i)}(E). \quad (2)$$

Коэффициент геометрической шероховатости ПК поверхности f не может быть определен из наклона графика Парсонса-Добеля при потенциале диффузного минимума /1, 13/. Это обстоятельство следует иметь в виду при сопоставлении экспериментальных емкостных кривых для ПК и монокристаллических электродов.

Л и т е р а т у р а

1. G.Valette, A.Namelin, J. Electroanalyt. Chem., 45, 301 (1973)
2. Т.Витанов, А.Попов, Trans. SAEST, 10, 5 (1975).
3. Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 12, 582 (1976).
4. A.Namelin, J.Lecoeur, Collect.Czech.Chem.Comm., 36, 714 (1971).
5. Э.С.Севастьянов, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.281.
6. А.В.Шлепаков, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 14, 287 (1978).
7. А.Г.Зелинский, Р.Ю.Бек, Электрохимия, 14, 1825 (1978).
8. Э.С.Севастьянов, М.Н.Тер-Акопян, В.К.Чубарова, Электрохимия, 16, 432 (1980).
9. J.Clavilier, C.Nguyen Van Huong, J.Electroanalyt. Chem., 41, 193 (1973); 80, 101 (1977).

10. А.Г.Зелинский, Р.Ю.Бек, А.Л.Макурин, С.Д.Абдулов, Электрохимия, 14, 1740 (1978).
11. Н.Б.Григорьев, ДАН СССР, 229, 647 (1976).
12. У.В.Пальм, М.П.Пярноя, Н.Б.Григорьев, Электрохимия, 13, 1074 (1977).
13. I.A.Bagotskaya, B.B.Damaskin, M.D.Levi, J. Electroanalyt.Chem., 115, 189 (1980).
14. М.А.Воротынцев, Электрохимия, 17, 576 (1981).
-

ЭФФЕКТЫ НЕЛОКАЛЬНОСТИ ЭКРАНИРОВАНИЯ ПОЛЯ В
МЕТАЛЛЕ И РАСТВОРИТЕЛЕ И ЕМКОСТЬ КОНТАКТА
ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

М.А.Воротынцев, А.А.Корнышев

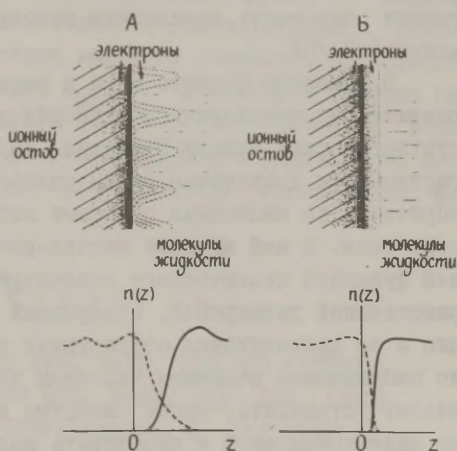
Институт электрохимии АН СССР

В последние годы был достигнут прогресс в понимании структуры и свойств поверхности твердых и жидких металлов на основе новых методов описания неоднородных электронных систем /1/, а также в связи с экспериментальными достижениями физики поверхности /2/. Было установлено, что облако электронной плотности выступает за край ионного остова металла примерно на ангстрем – тем дальше, чем меньше концентрация свободных электронов в металле. Электронная структура поверхности оказалась чувствительной как к этому интегральному параметру, так и к структуре ионного остова металла. Большое внимание уделялось также изучению поверхностных свойств полярных жидкостей /3/, хотя успехи здесь существенно тормозились трудностями в теоретическом описании таких многокомпонентных систем.

Сегодня можно делать лишь су́губо качественные выводы о том, что происходит, когда металл вступает в контакт с полярной жидкостью. В отличие от систем металл/вакуум здесь распределение электронной плотности определяется не только взаимодействием с ионным остовом металла, но и с дипольными молекулами жидкости. В последнее вносят вклад как силы притяжения (за счет затягивания электрона в среду с большей

полярностью), так и отталкивания (от занятых электронных оболочек молекул). Дополнительные силы химической природы возникают при хемосорбции молекул жидкости. Результирующее распределение электронов будет определяться конкуренцией указанных факторов. В качестве примера на рисунке изображены две предельные ситуации в отсутствие хемосорбции. А. Слабая связь молекул в поверхностном слое или развитая ажурность: электроны вытягиваются внутрь жидкости в пространстве между ее молекулами. Б. Структура и плотность столь значительны, что молекулы не способны раздвинуться и электронные облака в жидкость не проникают. При изменении термодинамических параметров, влияющих на структуру и плотность жидкости, возможен переход из структуры Б в А.

Рис. Две качественные картины структуры контакта металл/растворитель и соответствующие им распределения плотности $n(z)$ электронов и молекул растворителя.



При зарядении поверхности металла электронное распределение меняет форму. В катодной области поле дополнительно выталкивает электронное распределение наружу [4]. Поведение в контактной системе определяется также деструктурирующим влиянием поля на приэлектродный слой жидкости и изменением энергетических характеристик адсорбции растворителя.

В классической электрохимии система металл – раствор электролита традиционно разбивается на три области: 1. "непроницаемый" металл – область постоянного потенциала; 2. "плотный слой" – описывается либо эффективной пониженной диэлектрической постоянной, либо на основе молекулярных мо-

делей; 3. "диффузный слой" - описываемый на основе статистической механики заряженных частиц (ионов) в бесструктурной среде с диэлектрической постоянной ϵ . При таком подходе вся специфичность природы металла входит в теорию через модель плотного слоя, как-то отражающую взаимодействие диполей растворителя с электродом.

Таким образом, имеется несоответствие между традиционным подходом к двойному слою и современными взглядами на свойства поверхности раздела. По мнению Э.Егера, "используемые модели плотного слоя не принимают во внимание электронные свойства и дискретную структуру электродной поверхности, а также взаимодействие молекул воды, прилегающих к поверхности металла, с остальными молекулами. Без этого маловероятно, что какая либо модель плотного слоя будет в состоянии обеспечить адекватную основу для понимания свойств контакта" /5/.

В качестве первого шага к решению данной проблемы была развита феноменологическая теория двойного слоя на основе статистической модели Пуассона-Больцмана для ионной подсистемы при достаточно общем описании контакта металл-растворитель, не связанная с какими либо моделями приэлектродного слоя. В ней контакт металл-растворитель описывался единой функцией статического диэлектрического отклика с пространственной дисперсией, содержащей внутри себя всю информацию о ее коллективных структурных свойствах. Экспериментально наблюдаемые величины выражены через эту функцию, что позволяет установить, какие свойства двойного слоя не зависят от модели контакта и рассчитать модельно-зависящие параметры на основе аппроксимаций для функции отклика, отвечающих микро-моделям контактной системы. Приведем некоторые результаты этой теории для случая поверхностно-неактивного электролита.

1. Представление о существовании резкой границы раздела между металлом и растворителем приводит к противоречию с опытными данными для емкости контакта Hg/H_2O-NaF . Это прямо указывает на необходимость учета проникновения электронного облака металла в растворитель.

2. В концентрированных растворах электролитов и или при больших зарядах поверхности неприменим и традиционный постулат о резкой границе между плотным и диффузным слоями (внешней плоскости Гельмгольца), необходимо учитывать кор-

реляцию между электрическими полями в этих областях.

3. Для не слишком больших зарядов электрода и концентраций электролита ($q \ll 10 \text{ мкКл/см}^2$, $c \ll 1 \text{ М}$) развитая общая теория приводит к соотношению $I/C = I/C_H(q) + I/C(q,c)$, которое постулируется в теории Грэма. Однако в данном случае величина $C_H(q)$, которую мы по традиции будем называть емкостью плотного слоя, не может быть интерпретирована как емкость молекулярного конденсатора, состоящего из одного-двух слоев растворителя на поверхности металла. Емкость $C_H(q)$ выражается через функцию диэлектрического отклика всей контактной системы металл/растворитель. Поэтому она существенно зависит также от свойств растворителя в диффузном слое и электронных характеристик металла.

4. Проанализирован ряд экспериментальных данных по зависимости $C_H(q)$ для разных металлов и растворителей в сопоставлении с микроскопическими моделями контакта. Из сравнения теоретических значений $C_H(q=0)$ с опытными оценена глубина втягивания электронного облака в растворитель и обнаружена разумная корреляция роста глубины с уменьшением экспериментальных значений для работы выхода рассмотренных металлов.

Л и т е р а т у р а

1. М.Б.Партенский, Успехи физ. наук, 128, 69 (1979).
2. Ч.Джук, Р.Л.Парк, Успехи физ. наук, 111, 139 (1973).
3. W.Drost-Hansen, Phys.Chem.Liquids, 7, 243 (1977).
4. М.Б.Партенский, Я.Г.Смородинский, Физика твердого тела, 16, 644 (1974).
5. E.Yeager, Surface Sci., 101, 1 (1980).
6. А.А.Корнышев, М.А.Воротынтсев, Surface Sci., 101, 23 (1980).

МОДЕЛЬ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

М.Г.Вяэртныу, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Характеристики кривых дифференциальной емкости существенно зависят от природы и состояния молекул растворителя в плотной части двойного слоя. В литературе имеется ряд работ, в которых представлены различные молекулярные модели состояния растворителя в плотном слое и на их основе предложены методики для расчета зависимости емкости плотного слоя от заряда электрода /1-5/.

В настоящем сообщении рассматривается состояние молекул различных спиртовых растворителей в плотном слое на основе кластерной модели, согласно которой молекулы растворителя образуют в плотном слое ассоциаты (кластеры), а часть молекул, не входящая в состав ассоциатов, специфически взаимодействует с поверхностью электрода и ориентирована постоянно отрицательным концом диполя к электроду. Основой количественных расчетов была принята представленная Дамаскиным модель /5/. Число ассоциатов в двух противоположных ориентациях (N^+ и N^-) и постоянно ориентированных диполей (N) выражается соотношением /5/:

$$N^+ = N_{\Sigma} e^{\alpha X} / (e^{\alpha X} + e^{-\alpha X} + Ae^X) ; \quad (1)$$

$$N^- = N_{\Sigma} e^{-\alpha X} / (e^{\alpha X} + e^{-\alpha X} + Ae^X) ; \quad (2)$$

$$N = N_{\Sigma} Ae^X / (e^{\alpha X} + e^{-\alpha X} + Ae^X) , \quad (3)$$

где $N_{\Sigma} = N^+ + N^- + N$, $\chi = \mu X / kT$, X - напряженность электрического поля в плотном слое, α - отношение дипольных моментов ассоциата и отдельной адсорбированной молекулы растворителя, A - параметр, характеризующий энергию адсорбции отдельных молекул, μ - дипольный момент отдельных адсорбированных молекул в плотном слое. В этом случае скачок потенциала $\Delta \chi$, обусловленный диполями растворителя в плотном слое, равняется /5/

$$\Delta \chi = - \frac{4\pi \mu N_{\text{макс}}}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha (e^{\alpha X} - e^{-\alpha X}) + Ae^X}{n(e^{\alpha X} + e^{-\alpha X}) + Ae^X} , \quad (4)$$

где n - число молекул в ассоциате, $N_{\text{макс}}$ - максимально возможное число молекул на поверхности электрода, $K_0 = \epsilon / 4\pi a$ - емкость плотного слоя при фиксированной ориентации молекул растворителя в плотном слое, ϵ - соответствующая диэлектрическая проницаемость, α - толщина плотного слоя. Напряженность электрического поля в плотном слое /5/

$$x = 4\pi q / \epsilon + \lambda \chi / \alpha, \quad (5)$$

где q - заряд электрода, λ - коэффициент дискретности. Из уравнения (5) следует, что заряд электрода равен

$$q = \frac{\epsilon kT}{4\pi\mu} \cdot x + \frac{4\pi\lambda\mu N_{\text{макс}} K_0}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha(e^{\alpha x} - e^{-\alpha x}) + Ae^x}{n(e^{\alpha x} + e^{-\alpha x}) + Ae^x} \quad (6)$$

и суммарный скачок потенциала в плотном слое

$$\Delta\varphi = q/K_0 + \Delta\chi = \frac{\epsilon kT}{4\pi\mu K_0} x - \frac{4\pi\lambda\mu N_{\text{макс}}(1 - \lambda)}{\epsilon} \cdot \frac{\alpha(e^{\alpha x} - e^{-\alpha x}) + Ae^x}{n(e^{\alpha x} + e^{-\alpha x}) + Ae^x}. \quad (7)$$

Интегральная емкость

$$K_{O_2} = q / \psi^u, \quad (8)$$

где экспериментально определяемый скачок потенциала ψ^u , отсчитанный от $q = 0$, равен

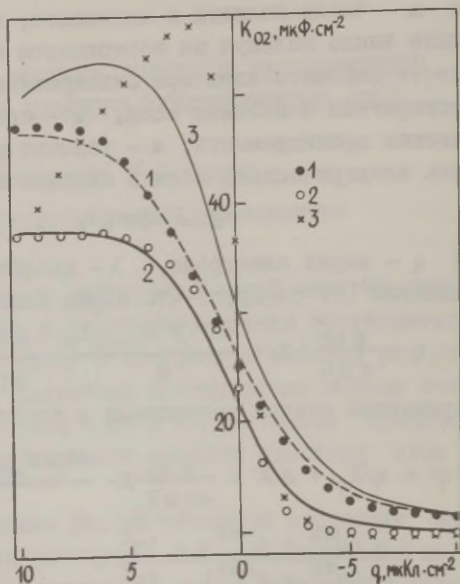
$$\psi^u = \Delta\varphi - \Delta\chi_{q=0}. \quad (9)$$

Величина $\Delta\chi_{q=0}$ обозначает скачок потенциала, обусловленный диполями растворителя при $q = 0$ электрода. Таким образом, придавая параметру x произвольные значения можно по уравнениям (6)-(9) рассчитать K_{O_2} , q -кривые.

На рисунке приведены экспериментальные K_{O_2} , q -кривые, полученные нами в трех различных спиртах с учетом полуметаллических свойств висмута, а также теоретические кривые для тех же спиртов. Применяемые в расчетах параметры, зависящие от природы спирта, приведены в таблице. Величины ϵ , $N_{\text{макс}}$, λ и μ были приняты независимыми от природы спирта и их значения взяты из работы /6/: $\epsilon = 5$, $N_{\text{макс}} = 5 \cdot 10^{14}$ молекул/см², $\lambda = 1$ и $\mu = 2,2$ D.

В отличие от водных растворов, в спиртах не выполняется условие $d = \text{const} \neq f(q)$. Следовательно, в данном случае $K_0 \neq \text{const}$. На это указывают сильно отличающиеся значения емкости в спиртах при $q > 0$ и $q < 0$ электрода, различные радиусы сольватированных катионов и анионов в спир-

Рис. Зависимость интегральной емкости от заряда висмутового электрода в метаноле (1), 1-бутаноле (2) и 2-пропаноле (3). Точки - эксперимент, линии - расчет.



тах, а также данные, полученные изучением адсорбции тиомочевины из спиртов /7/. Аналогично /6/, был задан следующий профиль изменения емкости K_0 : при $q > 4$ мкКл/см² $K_0 = K_0^+$, при $q < -4$ мкКл/см² $K_0 = K_0^-$, а в области $-4 < q < 4$ мкКл/см² K_0 изменяется линейно от K_0^- до K_0^+ . Изменение K_0^+ при переходе от одного спирта к другому было принято соответствующим изменению величины $(x_2 - x_1)/x_2$, определяемой из данных по адсорбции анионов. Значения $\Delta\chi_{q=0}$ были определены экспериментально путем измерения кривых емкости в разбавленных растворах LiClO_4 , содержащих неполярные органические вещества. Величина $\Delta\chi_{q=0}$ в основном определяет параметр А, а величины α и n были выбраны так, чтобы получить наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических K_{O_2}, q -кривых.

Как следует из рисунка, на основе принятой модели, предполагающей существование в плотном слое двойных ассоциатов молекул растворителя, можно достаточно хорошо передать ход K_{O_2}, q -кривых для первичных спиртов. Качественное сходство наблюдается и в случае 2-пропанола, однако совпадение теоретической кривой с экспериментальной заметно хуже. Возможно, что вследствие ослабления ассоциации молекул растворителя в плотном слое в случае этого растворителя применение

Параметры теоретических $K_{O_2, q}$ -кривых висмута в спиртах

Растворитель	$\Delta \lambda_{q=0}$, мВ	A	K_0^+ , мкФ/см ²	K_0^- , мкФ/см ²	n	α
CH ₃ OH	50	0,312	17,5	8,5	2,0	0,42
C ₂ H ₅ OH	50	0,265	15	7,5	2,0	0,42
1-C ₃ H ₇ OH, 1-C ₄ H ₉ OH	40	0,196	15	7	1,8	0,47
2-C ₃ H ₇ OH	25	0,174	13	6	1,5	0,75

кластерной модели не совсем оправдано и более хорошие результаты можно получить на основе других моделей, например, модели трех состояний /3/. С другой стороны, в случае первичных спиртов, рассмотренная модель успешно применима и приводит к физически весьма разумным величинам, характеризующим состояние растворителя в плотном слое.

Л и т е р а т у р а

1. R.Parsons, Trans. SAEST, 13, 239 (1978).
2. W.R.Fawcett, Isr. J. Chem., 18, 3 (1979).
3. W.R.Fawcett, J.Phys.Chem., 82, 1385 (1978).
4. W.R.Fawcett, S.Levine, R.M.de Nobriga, A.C.McDonald, J. Electroanalyt.Chem., 111, 163 (1980).
5. B.Damaskin, J.Electroanalyt.Chem., 75, 359 (1977).
6. М.Г.Вяэртнгу, У.В.Пальм, Электрохимия, 16, 183 (1980).
7. У.В.Пальм, Б.Б.Дамаскин, М.Г.Вяэртнгу, Э.К.Петъярв, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.220.

СДВИГ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА РТУТИ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ

М.А.Герасименко, Н.А.Третьякова, Л.А.Яцук

Киевский политехнический институт

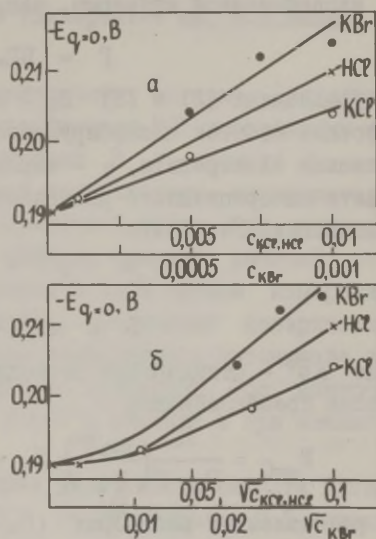
Изучение зависимости потенциалов нулевого заряда металла ($E_{q=0}$) от концентрации поверхностно-активного электролита имеет важное значение, поскольку оно может быть использовано для развития теории двойного электрического слоя. Есин и Марков /1/ показали, что при средних концентрациях адсорбирующихся ионов зависимость имеет полулогарифмический характер $E_{q=0} = f(\lg c)$. Относительно разбавленных растворов единого мнения нет. Нами /2, 3/ было установлено экспериментально, что в области малых концентраций выполняется линейный закон зависимости $E_{q=0}$ от c и высказано предположение, что вблизи нулевой точки (E_N) адсорбция подчиняется изотерме Генри. В работах /4, 5/ также указывалось, что с разбавлением должно наблюдаться отклонение от полулогарифмической зависимости. Дамаскин /6/ на основе модели двойного слоя Грэма-Парсонса и изотермы Генри пришел к выводу, что при очень низких концентрациях поверхностно-активного иона в бинарном электролите зависимость подчиняется закону квадратного корня $E_{q=0} = f(\sqrt{c})$.

Настоящая работа посвящена выяснению вопроса о форме концентрационной зависимости в области разбавленных растворов.

Методом мгновенного контакта были получены $E_{q=0}$ ртути в растворах KCl, KBr и KI в широком диапазоне концентраций, а также использованы данные в растворах HCl, полученные методом вибрирующей границы /3/. Оба метода позволяют определять $E_{q=0}$ при довольно низких концентрациях электролита. Принцип метода мгновенного контакта /7/ состоит в том, что свежесформированная поверхность металла приводится в соприкосновение с исследуемым раствором. В момент контакта возникает скачок потенциала, который в отсутствие фарадеевских токов соответствует $E_{q=0}$ металла. Величина потенциала регистрируется с помощью быстродействующей схемы измерения с открытой цепью. Для исключения реакций, смещающих потенциал

электрода, была предпринята тщательная очистка изучаемых систем. Растворы предварительно деаэрировали в течение 3-4 часов и измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. Электрод заполняли ртутью марки Р-00000, находящейся в ампулах, без соприкосновения с воздушной атмосферой.

Рис. Зависимость потенциалов нулевого заряда ртути от концентрации электролитов в линейных (а) и степенных (б) координатах.



Анализ полученных данных показывает, что концентрационные зависимости $E_{q=0}$ для изученных ионов включают три участка: полулогарифмический участок Есина-Маркова, переходный, подчиняющийся степенному закону, и участок предельных разбавлений. Протяженность каждого участка зависит от поверхностной активности иона. С ростом ее нижняя граница участка сдвигается к более разбавленным растворам. Для выбора закона, описывающего концентрационную зависимость в области, близкой к нулевой точке, значения $E_{q=0}$, полученные в растворах KCl, HCl и KBr, представлены на рисунке в линейных (а) и степенных (б) координатах. Из рисунка видно, что линейный закон оправдывается лучше, чем степенный. Экстраполяция линейной зависимости дает истинную нулевую точку ртути, равную $-0,190 \pm 0,002$ В (н.в.э.). Сдвиг $E_{q=0}$ от нулевой точки может быть выражен соотношением

$$E_{q=0} - E_N = \Delta E_{q=0} = K c, \quad (I)$$

где K - адсорбционный коэффициент, характеризующий поверх-

ностную активность электролита.

Сущность адсорбционного коэффициента может быть установлена с некоторым приближением на основе уравнения электрокапиллярности, записанного в виде

$$(\partial E_{\pm} / \partial \Gamma_{\mp})_q = (\partial \mu / \partial q)_{\Gamma_{\mp}} \quad (2)$$

и адсорбционной изотермы, например, изотермы /8/

$$\Gamma = B \Gamma_{\infty} c^{(\Gamma_{\infty} - \Gamma) / \Gamma_{\infty}} \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) E_{\pm} - потенциал электрода, Γ - поверхностный избыток адсорбирующихся частиц, μ - химический потенциал электролита, q - заряд поверхности металла, B - константа адсорбционного равновесия, Γ_{∞} - величина максимальной адсорбции. Учтя, что

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c$$

и

$$B = \exp(-\Delta \bar{G}^0 / RT) / 55,5,$$

где $\Delta \bar{G}^0$ - стандартная свободная энергия адсорбции, получим после преобразования

$$E_{q=0} = \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^0}{\partial \Gamma} \right)_{\Gamma} \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \frac{1}{55,5} e^{-\Delta \bar{G}^0 / RT} \cdot c^{(\Gamma_{\infty} - \Gamma) / \Gamma_{\infty}} \quad (4)$$

В разбавленных растворах $(\Gamma_{\infty} - \Gamma) / \Gamma_{\infty} \rightarrow 1$, поэтому

$$E_{q=0} = (\partial \Delta \bar{G}^0 / \partial q)_{\Gamma} \cdot \Gamma_{\infty} \cdot e^{-\Delta \bar{G}^0 / RT} \cdot c / 55,5 \quad (5)$$

Согласно уравнению (1), произведение сомножителей, стоящих перед c в формуле (5), представляет собой адсорбционный коэффициент K .

Л и т е р а т у р а

1. О.А.Есин, Б.Ф.Марков, *Ж.физ.химии*, 13, 318 (1939).
2. Л.И.Антропов, М.А.Герасименко, Ю.С.Герасименко, *Укр.хим.ж.*, 36, 1218 (1970)
3. Л.И.Антропов, М.А.Герасименко, Ю.С.Герасименко, *Электрохимия*, 7, 1524 (1971).
4. В. Jakuszewski, M. Przasnyski, S. Romanowski, *Lods. Tow. Nauk, Acta Chimica*, 17, 71 (1972).
5. Р.Р.Салем, *Ж.физ.химии*, 53, 194 (1979).
6. Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия*, 15, 386 (1979).
7. Ю.С.Герасименко, Л.А.Яцюк, *Укр.хим.ж.*, 43, 503 (1978).
8. Л.И.Антропов, *Труды Ереванского политехн.ин-та*, 2, 71 (1946).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ ИМПЕДАНСА ТЕЛЛУРОВОГО ЭЛЕКТРОДА

М.А.Гираев, Т.М.Шабанова, О.А.Татаев

Дагестанский государственный университет им. В.И.Ленина

Работа посвящена экспериментальному изучению состояния межфазной границы системы теллур/раствор KCl импедансным методом в широком интервале потенциала E и частоты f . В качестве рабочего электрода были использованы монокристаллические образцы теллура цилиндрической формы. Они помещались коаксиально в платиновый цилиндр большой рабочей поверхности (S_{Pt}/S_{Te}) > 50 и перед каждым циклом измерений подвергались полирующему травлению. Состояние поверхности контролировалось путем измерения электродного потенциала относительно насыщенного каломельного электрода. Все измерения выполнены с помощью моста Р-568 в темноте и при комнатной температуре.

1. Согласно данным измерения зависимости емкости двойного электрического слоя Te/KCl от потенциала, C, E -кривым свойственен минимум, глубина которого уменьшается с ростом концентрации KCl , тогда как потенциал в точке минимума этих кривых не претерпевает заметного изменения от частоты измерения. Потенциал, отвечающий их минимуму, принятый нами за потенциал плоских зон, составлял в $1 \cdot 10^{-3}$ М KCl $E_{min} = -0,20 \pm 0,05$ В (нас.к.э.), что соответствует данным работы /1/.

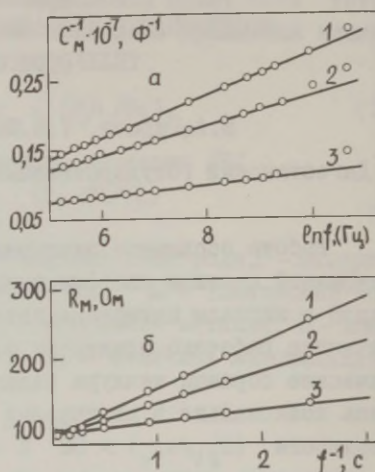
2. Как правило, импедансу двойного слоя свойственна частотная дисперсия. Известно /2-4/, что подбором соответствующих электродов и обработкой их поверхности удастся несколько уменьшить зависимость импеданса от частоты. Однако полностью исключить частотную дисперсию импеданса не представляется возможным. Согласно работе /3/, в которой рассматривается граница раздела твердое тело/раствор как сложная структура с многослойным диэлектриком, составляющие импеданса зависят от частоты

$$R = af^{-n} + b ; C^{-1} = c \ln f + d , \quad (I)$$

где a, b, c, d - постоянные; n - показатель степени

$(-1,3 < n < -1)$.

Рис. Зависимость C_M и R_M от частоты при разных потенциалах: 1 - $-0,25$ В; 2 - $0,0$ В; 3 - $+0,15$ В (н.к.э.).



Исследования импеданса, выполненные нами параллельно с измерением С,Е-кривых, обнаруживают частотную дисперсию, зависящую от величины электродного потенциала. Эти результаты для теллурического электрода в 0,1 М КСl при различных фиксированных значениях электродного потенциала, приведены на рисунке. Как видно из рисунка, зависимость C_M^{-1} от $\ln f$ (рис.а) и R_M от f^{-1} (рис.б) имеют линейный характер и отвечают уравнению (I) со значением $n = -1$. Соответствие данных эксперимента и теории свидетельствует о том, что система Te/KCl представляет собой сложную структуру, где проявляются явления релаксации диэлектрической проницаемости. Полагаем, что одной из причин частотной дисперсии могут служить нерегулярности структуры поверхности электрода, обусловленные дислокациями, вакансиями и шероховатостью атомного размера.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Н.Рыбаков, Г.В.Маслова, Л.А.Синяговская, *Электрохимия*, **6**, 1237 (1970).
2. В.А.Мямлин, Ю.В.Плесков, *Электрохимия полупроводников*, М., Изд-во "Наука", 1965.
3. E.C.Dutoit, R.L.Meirhaeghe, F.Cardon, J.P.Gomes, *Ber.Bunsenges, Phys.Chem.*, **B79**, 1206 (1975).

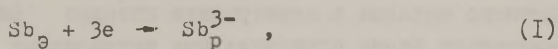
О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ

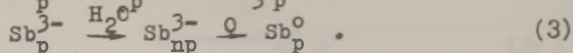
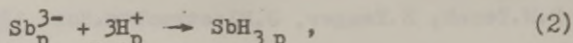
В.П.Гладышев, М.Б.Жанбырбаева

Казахский государственный университет
им. С.М.Кирова

Как известно, твердые катоды р-элементов при достижении некоторого отрицательного потенциала подвергаются катодной дезинтеграции /I/. Единого мнения о механизме этого процесса не существует, ограничиваясь химическими концепциями, можно выделить три возможных механизма: 1) катодное разрушение металлов в результате электрохимического внедрения щелочных и щелочноземельных металлов в катод /2, 3/; 2) образование гидридов на катоде /4-6/; 3) образование анионов р-элементов /7-II/. В работах /IO, II/ показана взаимосвязь гидридного и анионного механизмов разрушения катодов. Взаимосвязь механизма разрушения катодов через электрохимическое внедрение с остальными не выявлена.

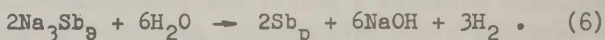
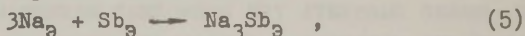
Мы полагаем, что существует общая для р-элементов тенденция перехода в отрицательное состояние окисления в области отрицательных потенциалов. Три рассматриваемых механизма не противоречат этому. При достижении потенциала термодинамической нестойкости элемента его атомы на катоде восстанавливаются до анионов с переходом последних в раствор /7-II/. Конечный же продукт дезинтеграции катода - результат взаимодействия аниона с компонентами электролита. В том случае, когда гидрид элемента устойчив в условиях эксперимента, взаимодействие аниона р-элемента с катионами водорода в кислой среде приводит к образованию гидрида в значительных количествах. Таким образом, анионный механизм является общим по отношению к гидриднему механизму дезинтеграции металлических катодов /IO, II/. Вышесказанное можно проиллюстрировать следующими уравнениями реакций:





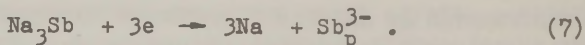
Здесь натрий и сурьма выбраны в качестве примера, индексы "э" и "р" относятся к электроду и раствору.

В исследованиях дезинтеграции металлических катодов в присутствии катионов активных металлов в растворе /2, 3/ показано, что металл катода образует с разрядившимися атомами активных металлов интерметаллические соединения (ИМС) и твердые растворы. Это — явление электрохимического внедрения. При определенных потенциалах, отрицательнее начала внедрения, протекает разрушение катодов — область активного внедрения /3/. Эти потенциалы и есть потенциалы дезинтеграции данного металла в данном электролите. Изложенное можно проиллюстрировать реакциями

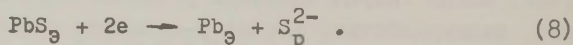


Однако уравнение (6) противоречит экспериментально наблюдаемому резкому увеличению содержания щелочного металла в катоде при потенциалах начала активного внедрения /3/. Кроме того, по механизму внедрения потенциалы реакции окисления ИМС оказываются отрицательнее потенциалов образования интерметаллидов /7-II/.

Мы полагаем, что при потенциалах начала активного внедрения на катоде протекает не окисление ИМС водой, а восстановление образовавшихся интерметаллидов с генерацией аниона р-элемента по схеме



Эта реакция аналогична известным процессам восстановления труднорастворимых соединений на катоде /I2, I3/



Предложенная схема объясняет количественные изменения содержания щелочного металла в катоде при поляризации. Кроме того, очевидно, что потенциалы восстановления ИМС отрицательнее соответствующих потенциалов образования соединений. Далее, металлы IV группы, например, рь, в отсутствие ионов щелочного металла в электролите катодно разрушаются при значительно более отрицательных потенциалах. Это можно объ-

яснить тем, что образование ИМС энергетически облегчает образование при дальнейшем восстановлении аниона р-элемента на величину энергии образования ИМС. В отсутствии же ионов активного металла такая "предполяризация" невозможна и, вероятно, разрушение катода имеет другую химическую природу.

Таким образом, механизм дезинтеграции металлических катодов через электрохимическое внедрение есть частный случай реализации анионного механизма в присутствии в электролите катионов активных металлов.

Предлагаемый нами подход к объяснению катодного разрушения металлов позволяет объединить известные механизмы дезинтеграции катодов и объяснить некоторые наблюдаемые при дезинтеграции закономерности.

Л и т е р а т у р а

- I. G.Bredig, F.Naber, Ber.Deutsch.Chem.Ges., 31, 2741 (1898).
2. Б.Н.Кабанов, Электрохимия, 8, 1955 (1972).
3. А.И.Черноморский, Электродные процессы и электрохимические реакции, Ташкент, Изд-во "ФАН", 1975.
4. H.W.Salzberg, J.Electrochem.Soc., 100, 146 (1953).
5. H.W.Salzberg, J.Electrochem.Soc., 100, 588 (1953).
6. L.W.Gastwirt, H.W.Salzberg, J.Electrochem.Soc., 104, 701 (1957).
7. М.Т.Козловский, Избранные труды, Алма-Ата, Изд-во "Наука", т.2, 1974.
8. М.Т.Козловский, Е.Ф.Сперанская, Вестник АН Каз.ССР, 4, 54 (1971).
9. В.П.Гладышев, Е.П.Киреева, Изв. АН Каз.ССР, сер.хим., 3, 78 (1974).
10. В.П.Гладышев, Ж.прикл.химии, 48, 522 (1975).
11. В.П.Гладышев, Ж.прикл.химии, 49, 794 (1976).
12. В.П.Гладышев, Е.П.Киреева, Электрохимия, 8, 977 (1972).
13. M.G.Nicol, R.L.Paul, J.W.Diggle, Electrochim. Acta, 23, 635 (1977).

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ HgSe И HgTe ПРИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ СЕЛЕНИТА И ТЕЛЛУРИТА

В.П.Гладышев, С.В.Ковалева

Московский институт стали и сплавов

Восстановление селенит-ионов и теллурид-ионов на ртутном каплющем электроде (РКЭ) в щелочных электролитах протекает с образованием элементарных селена и теллура. При обсуждении особенностей полярографического поведения соединений селена и теллура на РКЭ считаем необходимым учитывать как реакцию элементарных селена и теллура с ртутью, так и возможность перехода этих элементов в ртутную фазу с образованием разбавленных амальгам. Последний фактор в предшествующих работах в рассмотрение не принимался. Элементарные селен и теллур, адсорбированные на поверхности электрода, взаимодействуют с ртутью по химическому механизму с образованием твердых фаз селенида и теллурида ртути, соответственно, которые находятся в равновесии с разбавленными амальгамами этих элементов. Таким образом, при восстановлении селенита и теллурида на РКЭ происходит модифицирование поверхности ртутного электрода, так как он превращается в многослойный электрод: селен-селенид ртути-ртуть или теллур-теллурид ртути-ртуть. Свойства этих модифицированных электродов и определяют в широкой области потенциалов особенности кинетики процессов, протекающих с участием ионов селенита или теллурида, а также ионов фоновых электролитов.

Методами классической и переменноточковой полярографии в интервале концентраций селенита и теллурида $10^{-5} - 10^{-2}$ М изучены процессы их восстановления, выявлены адсорбционные и фарадеевские токи и определены кинетические параметры электродных реакций, осложненных адсорбцией.

На основе зависимостей высот волн восстановления селенита и теллурида от их концентрации в растворе с учетом характера распределения концентрации амальгам на РКЭ оценены растворимости селена и теллура в ртути при 25°C порядка 10^{-6} мас.% для селена и 10^{-4} мас.% для теллура (расчет по уравнению Шредера для системы теллур-ртуть дает величину того же порядка).

Основываясь на том, что процессы восстановления селенита и теллурида на РКЭ происходят с образованием амальгам, мы считаем что пики в области предельных токов восстановления указанных ионов обусловлены процессами катодной ионизации теллурида ртути ($-1,00 - -1,20$ В относительно хл.сер.э.) или селенида ртути ($-0,90 - -1,00$ В) из их разбавленных амальгам. Поэтому их форма аналогична пикам тока при анодной ионизации разбавленных амальгам металлов в методе АПН и обусловлена обеднением поверхностного слоя амальгамы при смещении потенциала в катодную область.

По данным переменноточковой полярографии процессы разряда-ионизации разбавленных амальгам Se и Te являются двух-электронными и характеризуются токами обмена $10^{-4} - 10^{-2}$ А/см² и константами скорости k_s порядка $10^{-3} - 10^{-2}$ см/с. При концентрации Se(IV) и Te(IV) в растворе выше 10^{-3} М в процессе их восстановления образуются гетерогенные амальгамы Se и Te и РКЭ покрывается фазовой пленкой. При этом на полярограммах наблюдаются вторые пики (предпики) при потенциалах, на 50 мВ более положительных, чем пики ионизации амальгам. Появление на поверхности РКЭ твердых пленок HgSe и HgTe приводит также к снижению величин k_s до 10^{-6} см/с, что обусловлено изменением природы электрода (переход от металла к полупроводнику).

Разрешение вторых пиков катодной ионизации селенида и теллурида ртути, соответствующих их твердым фазам, позволяет уточнить значения изобарно-изотермических потенциалов и величин ПР этих соединений.

Выводы, сделанные о механизме полярографического поведения селенит- и теллурид-ионов на РКЭ, подтверждены результатами исследования полярографического поведения на РКЭ селенид- и теллурид-ионов, взвесей HgSe и HgTe и взвесей элементарных Se и Te.

На полярограммах теллурид-ионов в растворах LiOH, NaOH и KOH в условиях модифицированного РКЭ обнаружены однопиконные пики, которые интерпретированы как реакции катодного внедрения щелочных металлов в теллур. Потенциалы пиков в условиях, когда поверхность РКЭ покрыта лишь пленкой теллура, составляют для лития $-1,38$ В, натрия $-1,35$ В, и калия $-1,41$ В. Высоты этих пиков коррелируют с величинами коэффициентов диффузии ионов щелочных металлов в водных растворах. Величины токов обмена реакцией катодного внедрения ще-

лочных металлов в теллур для 1 М растворов гидроксидов составляют в случае лития - $1,4 \cdot 10^{-3}$, натрия - $1,8 \cdot 10^{-3}$ и калия - $4,2 \cdot 10^{-3}$ А/см². Порядок этих величин совпадает с данными, полученными для реакций катодного внедрения щелочных металлов в свинец и олово.

При концентрации теллурида-иона в растворах выше $3 \cdot 10^{-3}$ М на полярограммах наблюдается волна в области потенциалов -1,10 В, соответствующая катодной ионизации теллура.

Явление модифицирования РКЭ пленками труднорастворимых соединений Se и Te может быть использовано для исследования особенностей электродных реакций с участием халькогенидов металлов в электролитах различного состава.

ВЛИЯНИЕ n-БУТИЛОВОГО, n-АМИЛОВОГО СПИРТОВ И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ H_3O^+ НА СВИНЦОВОМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н.В.Гоголев, Б.Н.Афанасьев, А.В.Лизогуб

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

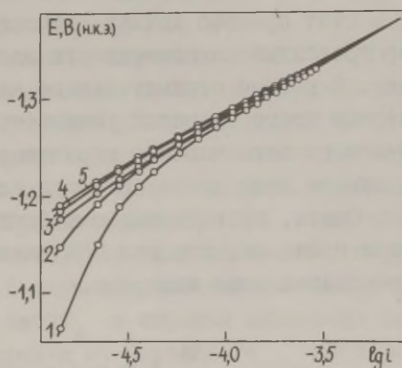
Кинетика электровосстановления ионов водорода в присутствии нейтральных ПАВ изучена качественно на ртути /1/ и частично на свинце /2-3/. Количественных данных в литературе не было, так как изучение адсорбции ПАВ на Pb-электроде было проведено сравнительно недавно /4, 5/. На Hg-электроде вследствие высокого перенапряжения удается количественно изучить кинетику электровосстановления ионов водорода в присутствии алифатических кислот и спиртов только в области низких степеней заполнения поверхности электрода ($\theta < 0,3 - 0,4$).

Нами было изучено влияние n-бутилового, n-амилового спиртов и циклогексанола на этот электрохимический процесс на Pb-электроде, так как в литературе имеются данные по адсорбции этих ПАВ /4, 5/.

Методика подготовки Pb-электрода была такая же, как в работах /6, 7/. Перед опытом электрод шлифовался, обезжиривался в концентрированной H_2SO_4 , обрабатывался в HNO_3 (1:3)

и после этого электрополировался в растворе уксуснокислого натрия в уксусной кислоте. После полировки электрод промывался бидистиллятом и помещался в измерительную ячейку, где в течение 3 часов подвергался катодной поляризации в атмосфере водорода при потенциале $-1,05 \pm 0,01$ В (н.в.э.). Затем снимались поляризационные кривые при скорости развертки $2 \cdot 10^{-6}$ А/с от данного значения потенциала в область более положительных потенциалов. Коэффициент шероховатости принимался нами равным единице. Измерения проводились при постоянной температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Рис.Е, $\lg i$ -кривые электровосстановления ионов H_3O^+ на свинцовом поликристаллическом электроде в растворе $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в концентрации: 1 - 0; 2 - 0,015; 3 - 0,025; 4 - 0,05; 5 - 0,1 М.



В отсутствие ПАВ поляризационная кривая, соответствующая восстановлению ионов водорода, находится в хорошем соответствии с литературными данными /8/ (рисунок). На рисунке также представлены экспериментальные поляризационные кривые, полученные при различных концентрациях n -амилового спирта.

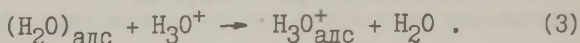
Известно, что кинетика электровосстановления ряда катионов и анионов в присутствии ПАВ на Hg -электроде описывается уравнением /9/

$$\ln(k_\theta/k_0) = r_1 \ln(1 - \theta) - s_1 \theta, \quad (1)$$

где k_0 - константа скорости суммарного электрохимического процесса при $\theta=0$; θ - степень заполнения поверхности электрода молекулами адсорбата, физический смысл параметров r_1 и s_1 раскрыт в работах /9, 10/. В работе /10/ было предложено находить параметр r_1 по уравнению

$$r_1 = A_{\text{деп}}/A_{\text{асс}}, \quad (2)$$

где $A_{\text{асс}}$ - площадь, которую занимает на поверхности один ассоциат воды. Для Hg -электрода $A_{\text{асс}} \approx 0,25 \text{ нм}^2$. Так как радиус иона H_3O^+ составляет около $0,14 \text{ нм}$, то $A_{\text{деп}} \approx 0,06 \text{ нм}^2$ и, соответственно, $r_1 = 0,25$. Расчеты, проведенные по уравнению (I) с параметром $r_1 = 0,25$, показали, что наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными данными при $\theta < 0,8 - 0,9$. При более высоких θ степень ингибирования уменьшается заметно меньше, чем следует из соотношения (I). По-видимому, это связано с протеканием параллельной реакции



Этот процесс должен сопровождаться переориентацией адсорбированных на поверхности электрода отдельных молекул воды. С ростом отрицательного заряда поверхности свободная энергия этого процесса уменьшается, вследствие электростатического отталкивания отрицательного конца адсорбированного диполя воды от поверхности электрода.

Опыты, проведенные с *n*-бутиловым спиртом и циклогексанолом показали, что эти ПАВ также ингибируют реакцию электровосстановления водорода.

Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Николаева, А.Н.Фрумкин, Э.А.Иофа, Ж.физ.химии, 26, 1326 (1952).
2. A.Glasstone, Trans. Faraday Soc., 21, 36 (1925).
3. Л.Ванюкова, Б.Кабанов, Ж.физ.химии, 14, 1620 (1940).
4. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 5, 87 (1969).
5. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 8, 406 (1972).
6. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
7. E.Jones, N.R.Thirsk, Nature, 171, 843 (1953).
8. Я.М.Колотыркин, Н.Я.Бунэ, Ж.физ.химии, 29, 435 (1955).
9. Б.Б.Дамаскин, Б.Н.Афанасьев, Электрохимия, 13, 1099 (1977).
10. Б.Н.Афанасьев, Электрохимия, 17, 36 (1981).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ В СИСТЕМЕ ПРОПАНОЛ – ВОДА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

В.А.Головин, Л.Т.Гусева, Г.И.Икрянникова

Казанский химико-технологический институт
им. С.М.Кирова

В последнее время уделяется постоянное внимание изучению строения адсорбционных слоев на электродах в неводных и смешанных водно-органических средах /1, 2/. К частному случаю этой проблемы можно отнести исследование состава поверхностного слоя в двухкомпонентных смесях переменного состава /3-5/. Такие системы представляют определенный интерес при переходе от ртути к твердым металлам в связи с хемосорбцией воды при положительных зарядах поверхности электрода.

Методом измерения дифференциальной емкости ртутного капельного электрода и электрокапиллярных измерений получена совокупность C, E - и σ, E -зависимостей для системы н-пропиловый спирт – вода – $0,1 \text{ M NaClO}_4$ в широком диапазоне составов (более 15 смесей). Переход от безводного пропанола (подготовка спирта осуществлялась по методике /6/) к смесям спирт-вода сопровождается появлением катодных максимумов дифференциальной емкости, так и для систем этанол-вода /4/ и н-бутанол – вода /7/. Данные электрокапиллярных измерений на ртути в водно-пропаноловых растворах сходны с результатами работы /3/. Кривые дифференциальной емкости кадмиевого электрода для ряда смесей качественно согласуются с подобными зависимостями на ртути, но из-за отсутствия должной воспроизводимости их обсуждение представляется преждевременным.

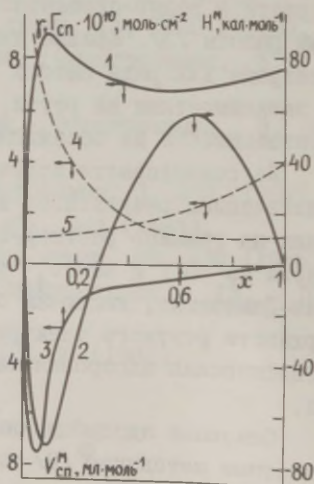
Из совокупности полученных экспериментальных данных с привлечением результатов исследования поверхностного натяжения на границе раствор/воздух вытекает, что адсорбция пропанола из $0,1 \text{ M NaClO}_4$ описывается теорией адсорбции Фрумкина-Дамаскина, исключая область положительных зарядов поверхности ртутного электрода. Причиной, вероятно, является специфическая адсорбция перхлорат-ионов при этих потенциалах.

Основные адсорбционные характеристики, рассчитанные по известным методикам /8/ из опытных C, E - и σ, E -зависимостей,

а также обработкой данных по пограничному натяжению ртути графоаналитическим методом, предполагающим совместное решение уравнений состояния поверхностного слоя и изотермы адсорбции Фрумкина, практически совпадают и хорошо согласуются с результатами известных работ /9/. Следует также отметить аналогию поверхностных явлений в исследуемой системе с особенностями адсорбции этанола на ртути /4/. В частности, это относится к зависимости формы изотерм адсорбции, рассчитанных из σ, E -данных по уравнению Гуггенгейма и Адама, от потенциала электрода.

Детальный анализ экспериментальных данных позволяет выделить три области составов водно-пропаноловых смесей: 1) область преимущественной адсорбции спирта (молярная доля пропанола $X < 0,1$), характеризующаяся значительными изменениями пограничного натяжения и дифференциальной емкости с ростом концентрации адсорбата; 2) область высоких концентраций спирта ($X > 0,7$), где возможна адсорбция воды, хотя изучение ее особенностей требует нетрадиционного подхода из-за отсутствия максимумов на σ, E -кривых, малого увеличения минимальной емкости и незначительного повышения пограничного натяжения при высоких отрицательных потенциалах; 3) переходная область ($0,1 < X < 0,7$), где происходит, по-видимому, увеличение толщины поверхностного слоя определенного состава, что для системы этанол-вода было связано с повышением степени "диффузности" адсорбционного слоя /4/. Косвенно это подтверждается совпадением зависимостей заряда электрода от его потенциала в указанной области составов растворов.

Рис. Зависимости относительной поверхностной концентрации $\Gamma_{\text{сп}}$ n-пропанола (1), энтальпии смещения H^M (2), парциального молярного объема $V_{\text{сп}}^M$ (3), коэффициентов активности γ спирта (4) и воды (5) от состава водно-пропаноловых растворов.



В заключение необходимо указать на корреляцию между поверхностными явлениями и термодинамическими характеристиками смесей пропанол-вода /IО, II/, иллюстрируемую рисунком. Отмеченные выше области составов и связанные с ними различия поверхностных явлений удовлетворительно согласуются с характером изменения энтальпии смещения и парциального молярного объема пропилового спирта.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Пейн, Электрохимия металлов в неводных растворах, М., Изд-во "Мир", 1974.
2. Б.Б.Дамаскин, Р.В.Иванова, Успехи химии, 48, 1747 (1979).
3. G.Okrent, J.Phys.Chem., 35, 3354 (1931).
4. С.И.Жданов, А.М.Хопин, Электрохимические процессы с участием органических веществ, М., Изд-во "Наука", 1970, с.41.
5. Р.Р.Салем, А.Ф.Шароварников, Электрохимия, 9, 1016 (1973); Р.Р.Салем, Ж.физ.химии, 49, 2043 (1975).
6. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, М., Изд-во "Иностранная литература", 1958.
7. П.А.Кирков, Ж.физ.химии, 34, 2375 (1960).
8. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.
9. Б.Б.Дамаскин, А.А.Сурвила, Л.Е.Рыбалка, Электрохимия, 3, 146 (1967); 3, 927 (1967).
10. Л.Л.Доброседов, В.П.Ильина, Ж.прикл.химии, 34, 386 (1961).
11. А.И.Алпыбеева, В.П.Белюсов, А.Г.Морачевский, Химия и термодинамика растворов, Л., Изд-во ЛГУ, 1964, с.145.

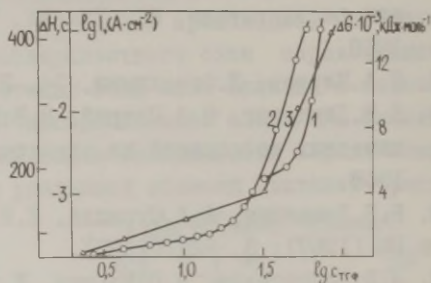
О ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Н.М.Гонтмахер, О.И.Бартенева, В.И.Наумов,
Ю.М.Тюрин, В.П.Григорьев

Ростовский государственный университет
Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова

Ранее /1/ было показано, что в солянокислых электролитах на основе тетрагидрофурана (ТГФ) наряду с электрохимическим реализуется химический механизм растворения алюминия. При этом скорость химического растворения заметно увеличивается при $c_{\text{ТГФ}} > 30\%$ (рис., кривая 1). С целью выявления причин, влияющих на скорость химического растворения, было проведено исследование изменения энергетических характеристик как самого раствора, так и поверхности электрода.

Рис. Зависимость изменения скорости химического растворения алюминия (1), ΔG (2) и величины ΔH (3) в смесях x ТГФ + $(1-x)$ H_2O + I М HCl от концентрации тетрагидрофурана (x - %мол. растворителя).



В первом случае были использованы данные работ /2, 3/, по результатам которых рассчитывались стандартные термодинамические функции переноса HCl из воды в смешанный водно-ТГФ растворитель при 25°C . Состояние поверхности исследовалось с привлечением метода маятника в варианте /4/, согласно которому измерялась твердость электрода H , характеризующая работу образования поверхности. За меру адсорбции была принята величина $\Delta H = H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{ТГФ}}$, где $H_{\text{H}_2\text{O}}$ и $H_{\text{ТГФ}}$ твердость электрода в водном солянокислом растворе и смесях H_2O -ТГФ различной концентрации, соответственно. Заряд по-

верхности оценивали по знаку производной $\Delta H/\Delta E$.

Установлено, что свободная энергия Гиббса в смесях H_2O -ТГФ возрастает с увеличением концентрации ТГФ, причем при $c_{\text{ТГФ}} \geq 20-30\%$ это проявляется особенно резко, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении окислительных свойств пары $2H^+/H_2$ (рис., кривая 2).

С повышением $c_{\text{ТГФ}}$ наблюдается изменение знака заряда поверхности электрода. В области $E < 0,0$ В (нас.хл.сер.э.) в водном растворе поверхность заряжена положительно, однако, с ростом $c_{\text{ТГФ}}$ наблюдается тенденция к изменению знака заряда поверхности, который при $c_{\text{ТГФ}} \approx 30-40\%$ меняется на противоположный. Отмеченная перезарядка поверхности, вероятно, связана с адсорбцией ТГФ на поверхности электрода, которая сопровождается частичным переносом электронной плотности с атома кислорода молекулы ТГФ на электрод.

С увеличением концентрации ТГФ наблюдается снижение твердости электрода. Зависимость ΔH от $c_{\text{ТГФ}}$ выражается отношением $I/\Delta H = A + B/c_{\text{ТГФ}}$, где A и B - постоянные, зависящие от потенциала.

Полагая, в первом приближении, пропорциональность между снижением твердости и адсорбцией, можно формально описать адсорбцию ТГФ на поверхности алюминия уравнениями типа Ленгмюра. При этом оказывается, что адсорбционный коэффициент сложным образом зависит от E . Зависимость ΔH от концентрации ТГФ (рис., кривая 3), также как и изменение энергии Гиббса ΔG , характеризуется изломом при $c_{\text{ТГФ}} \approx 30\%$.

Совокупность проведенных измерений и расчетов позволяет предполагать, что изменение объемных энергетических характеристик раствора при $c_{\text{ТГФ}} \approx 30\%$ обуславливают как изменение строения границы электрод/раствор, так и изменение кинетики и механизма растворения алюминия. Вместе с тем представляется вероятным, что изменение знака заряда поверхности на отрицательный в указанной области концентраций ТГФ создает благоприятные условия для адсорбции сольватированных протонов, непосредственно ответственных за химическое растворение алюминия.

Таким образом, можно полагать, что для возникновения химического растворения алюминия необходимыми и достаточными условиями являются как повышение окислительной способности ионов водорода, так и облегчение адсорбции окислителя на поверхности металла.

Л и т е р а т у р а

1. V.P.Grigoriev, N.M.Gontmacher, O.N.Nechaeva, O.I.Barteneva, V.V.Bartenev, The Proceeding of 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara (Italy), 1980, p.405.
2. M.M.Elsemongy, Electrochim. Acta, 23, 881 (1978).
3. M.M.Elsemongy, Electrochim. Acta, 23, 957 (1978).
4. Д.М.Тюрин, В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Электрохимия, 15, 1022 (1979).

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ У МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ЖИДКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И У ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД - РАСТВОР

А.В.Городынский, А.И.Карасевский, М.А.Кривоглаз,
В.В.Потоцкая

Институт общей и неорганической химии АН УССР
Институт металлофизики АН УССР

В жидких смесях, состоящих из атомов (молекул) с существенно различным сродством к электрону, электроны могут локализоваться на флуктуациях концентрации, образуя особые автолокализованные состояния, которые в литературе получили название флуктуонов.

Уменьшение избыточной межфазной энергии при локализации флуктуона на границе раздела фаз приводит к тому, что в ряде случаев образование флуктуонов у межфазной границы энергетически более выгодно, чем в объеме. Вследствие этого в системе происходит адсорбция флуктуонов на границу, приводящая к обогащению переходной области между фазами атомами раствора одного сорта. Проведено теоретическое исследование свойств "поверхностных" флуктуонов, форма которых аппроксимировалась сплюснутым эллипсоидом вращения вокруг оси нормальной границе раздела фаз.

Показано, что условия образования флуктуонов облегчаются у межфазных границ с относительно большой избыточной энергией (это приводит к существенной несферичности их фор-

мы) в случае расслаивающихся растворов с приближением к кривой расслаивания.

В системах с большой плотностью источников электронов (высокая концентрация донорных примесей, растворенных в объемной фазе или одна из граничащих фаз—металл, способный отдавать электроны в раствор) вместо одноэлектронных флуктуонных кластеров у границы раздела фаз может образоваться плоский слой с высокой концентрацией свободных электронов $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, который состоит, в основном, из энергетически выгодной электрону компоненты раствора.

Исследованы условия образования и характерные свойства слоев данного типа. Показано, что квазиметаллические слои макроскопической толщины $\sim 100 \text{ \AA}$ образуются при высокой диэлектрической проницаемости слоя в системах с относительно малой удельной работой образования флуктуации состава. Возникновение адсорбционного слоя у металлического электрода может быть стимулировано электростатическим потенциалом, приложенным соответствующим образом к системе металл—раствор.

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АНОДНО—ОКИСЛЕННОМ ИНДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н.Б.Григорьев, А.Н.Антонов

Институт электрохимии АН СССР

При измерении дифференциальной емкости на металлическом индии было показано /1/, что по свойствам двойного электрического слоя индий подобен таким ртутеподобным металлам как свинец, висмут и кадмий. Представлялось интересным расширить область потенциалов измерения дифференциальной емкости в анодную сторону и изучить строение двойного электрического слоя и адсорбцию органических соединений на окисленном индии. Механизм пассивации индия рассматривался в работе /2/. Осциллографическим методом были измерены зависимости потенциал—время и ток—потенциал при анодной поляризации на вращающемся дисковом электроде и определено ко-

личество электричества, необходимое для пассивации индия. В растворах КОН, разбавленных HCl, HClO₄ и лимонной кислоты пассивация электрода наступает даже при не полном заполнении поверхности металла мономолекулярным слоем адсорбированного окисла индия или кислорода. Скорость растворения индия в пассивной области не зависит от потенциала электрода и скорости вращения, что свидетельствует о необратимости реакции растворения металла. Показано, что лимитирующей стадией окисления является реакция $\text{In}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{In}^{3+}$. Активация электрода в растворах хлорной и соляной кислот связывается с вытеснением адсорбированного кислорода соответствующими анионами с поверхности металла.

В качестве методов исследования были использованы методы измерения дифференциальной емкости в статическом и динамическом режимах (мост переменного тока Р-568, синхродетектор УПИ-1 с самописцем Н-106). Рабочим электродом служила индиевая проволока диаметром 1-2 мм и длиной 5-10 мм. Подготовка электрода перед измерениями проводилась по описанной ранее методике /1/. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод.

Была измерена дифференциальная емкость на индиевом электроде в растворах Na₂SO₄ различных концентраций в интервале потенциалов от -1,8 до 0 В. Измерения проводились от потенциала -1,8 В, соответствующего катодно-восстановленному индию. До потенциала -0,8 В кривые дифференциальной емкости хорошо согласовались с литературными данными. При потенциале -0,7 В на С,Е-кривых наблюдается характерный максимум, связанный с псевдоемкостью окисления индия. Потенциал максимума совпадает с Фладе-потенциалом, о чем свидетельствуют результаты поляризационных измерений. При более положительных потенциалах емкость снижается до ~12 мкФ/см² и не зависит от потенциала электрода, частоты переменного тока и концентрации электролита. Исходя из этого можно заключить, что полученные величины емкости соответствуют пассивному состоянию индия. При снятии емкостных кривых в обратном направлении до потенциала -1,1 В минимум на С,Е-кривых в разбавленных растворах, соответствующий $E_{q=0}$ не наблюдается, что связано с псевдоемкостью процесса электровосстановления окисла или адсорбированного кислорода. При более отрицательных потенциалах емкостные кривые, снятые в прямом и обратном направлениях, совпадали. Неоднократное

циклирование не изменяло форму С,Е-кривых, что свидетельствовало об обратимом переходе от активного к пассивному индию.

Была исследована адсорбция алифатических спиртов (амиловый и гексильный спирты) на анодно-окисленном индии. В то время как на металлическом индии в области потенциала максимальной адсорбции величины $C_{\text{пред}}$ соответствуют значениям 4–5 мкФ/см², на пассивном индии емкостные кривые для растворов с добавками спиртов сливаются с С,Е-кривыми для раствора фона. Высказано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен высокой гидрофильностью поверхности окисла, значительно превышающей таковую для катодно-восстановленной поверхности металла. Особенностью С,Е-кривых на окисленном индии для растворов с добавками анилина и тиомочевины, механизм адсорбции которых определяется или π -электронным взаимодействием или ковалентной связью адсорбата с адсорбентом, является тот факт, что характер адсорбции такого вида органических соединений на катодно-восстановленном и пассивном металле различен – дифференциальная емкость на окисленном электроде в растворе фона и в растворах с соответствующими добавками практически совпадают.

В отличие от вышеперечисленных соединений в растворах органических кислот (бензойная, салициловая, сульфосалициловая) емкость на пассивном индии примерно в 2 раза меньше емкости фона. Вероятным объяснением данного эффекта может быть образование нерастворимых солей соответствующих кислот, что должно сопровождаться увеличением толщины адсорбционного слоя и, соответственно, уменьшением емкости.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Б.Григорьев, И.А.Гедвилло, Н.Г.Бардина, Электрохимия, 8, 409 (1972).
2. Т.И.Попова, Н.А.Симонова, Изв. АН СССР, серия химическая, № 7, 1187 (1963).

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ОКИСНОКОБАЛЬТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

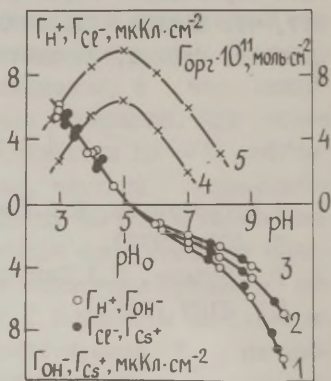
А.Ф.Губин, Е.В.Громова, И.М.Кодинцев

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

В связи с проблемой разработки новых анодных материалов на основе окислов переходных металлов представляет интерес изучить адсорбционное поведение Co_3O_4 и строение границы раздела оксид/раствор электролита. Радиоизотопным, потенциометрическим и электрокинетическим методами исследована адсорбция ряда неорганических ионов и органических соединений на порошкообразной и компактной окиси-закиси кобальта.

Адсорбцию Γ определяли по активности раствора (метод 1) и по результатам титрования (метод 2). Электрокинетический потенциал ξ измеряли методом потенциала течения (метод 3). Величины адсорбции рассчитывали на истинную поверхность, определенную по низкотемпературной адсорбции аргона по методу БЭТ. Компактную Co_3O_4 получали термическим разложением раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, нанесенного на титановую основу. В работе использованы изотопы ^{34}Cs , ^{90}Sr , ^{14}C , ^{36}Cl .

Рис. Зависимость адсорбции ионов из 10^{-2} М (1), $5 \cdot 10^{-3}$ М (2) и 10^{-3} М (3) растворов, а также $5 \cdot 10^{-3}$ М н-бутилового спирта (4) и муравьиной кислоты (5) на фоне 0,1 М NaNO_3 на Co_3O_4 от pH раствора.



Радиоизотопным и потенциометрическим методами установлено, что адсорбция ионов на Co_3O_4 зависит от pH раствора, анионы адсорбируются при $\text{pH} < 5$, катионы при $\text{pH} > 5$. Предс-

тавленные на рисунке зависимости показывают, что Γ_{Cs^+} растет с изменением pH от 6 до 10 и увеличением концентрации Cs^+ , а Γ_{Cl^-} увеличивается с уменьшением pH от 5 до 3 и не зависит от концентрации электролита. $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{Cl^-}$ и $\Gamma_{OH^-} = \Gamma_{Cs^+}$. При $pH_0 = 5,0 \pm 0,2$ выполняется условие $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$, при этом $\Gamma_{Cs^+} = \Gamma_{Cl^-}$. Значение pH_0 может быть интерпретировано как точка нулевого свободного заряда Co_3O_4 . В растворах $NaClO_4$, $NaNO_3$ и KCl значение pH_0 не зависит от концентрации электролита, что свидетельствует об их инактивности к Co_3O_4 .

В 0,01 М растворах KCl и $NaNO_3$ при переходе из кислой области в щелочную происходит перезарядка поверхности Co_3O_4 и изменяется знак электрокинетического потенциала с положительного значения на отрицательный.

Полученные данные свидетельствуют о том, что двойной слой на Co_3O_4 возникает в результате адсорбции потенциалопределяющих ионов (H^+ , OH^-) или диссоциации поверхностных групп гидратированной окиси-закиси кобальта, что характерно и для других оксидов /1/.

Влияние природы анионов и катионов на их адсорбционную активность по отношению к Co_3O_4 определяли по сдвигу pH_0 /2/, радиоизотопным и электрокинетическим методами.

В растворах Na_2SO_4 и $NaCNS$ pH_0 смещается в область более высоких значений pH. Электрокинетический потенциал в 0,01 М растворе Na_2SO_4 при $pH \ll pH_0$ отрицателен. В растворах $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ pH_0 смещается в область более низких значений pH, в этом случае $\xi > 0$ при $pH \gg pH_0$. Таким образом, специфическая адсорбция аниона SO_4^{2-} и катионов щелочноземельных элементов приводит к перезарядке поверхности Co_3O_4 , при этом имеет место адсорбция соответствующих противоионов.

Методом I было установлено, что в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворе $SrCl_2$ при $pH = pH_0$ адсорбция Cl^- в 10 раз выше, чем в растворе $CsCl$.

В области минимальной адсорбции ионов при $pH_0 = 5,0 \pm 0,2$ в растворе $NaNO_3$ с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М радиохимическим методом обнаружена адсорбция этанола, н-бутанола, этиленгликоля, муравьиной, уксусной и фумаровой кислот. Величины адсорбции органических соединений не изменялись при увеличении концентрации $NaNO_3$. Получены изотермы адсорбции. Максимальная адсорбция изменяется в интервале 10^{-10} - 10^{-11}

моль/см² для различных органических соединений.

На основании полученных результатов установлено, что адсорбируемость органических соединений уменьшается при наличии в растворе поверхностно-активных неорганических ионов. Например, в случае 10^{-1} М NaNO_3 + 10^{-2} М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ величина адсорбции составляет 10^{-10} моль/см². При замене NaNO_3 на Na_2SO_4 или на $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ адсорбируемость снижается в 5 раз.

Представляло практический интерес изучить влияние анодной поляризации на адсорбцию анионов на окисно-кобальтовом электроде. Измерения проводились в 1 М NaNO_3 и 1 М NaCl при $0 < \Delta E < 0,5$ В и в интервале $\text{pH} = 4-7$. Адсорбция анионов определялась методом 2. Было установлено, что анодная поляризация при $0,3 < E < 1,5$ В (н.в.э.) приводит к уменьшению pH раствора.

Поскольку адсорбция ионов существенно зависит от pH , то необходимо учитывать изменение состава раствора по потенциалоопределяющим ионам при наложении поляризации. С этой целью поляризовали электрод при некотором $\Delta E = \text{const}$ достаточно длительное время, изменение состава раствора по ионам водорода компенсировали добавлением раствора NaOH . Не прерывая поляризации проводили титрование раствором кислоты. Показано, что адсорбция NO_3^- и Cl^- не зависит от поляризации электрода и составляет при $\text{pH} = 4$ 20 мкКл/см² для нитрата и 25 мкКл/см² для хлорида.

Таким образом, основными факторами, оказывающими влияние на адсорбцию ионов на электроде с активным слоем, состоящим из Co_3O_4 , являются активность H^+ в растворе и природа адсорбата. В области минимальной адсорбции ионов обнаружена адсорбция органических соединений, что наблюдалось ранее для PbO_2 /3/.

Л и т е р а т у р а

1. I. Lyklema, I. Croat. Chem. Acta, 43, 249 (1971).
2. А.Ф. Губин, Г.А. Кокарев, М.Я. Фиошин, В.А. Колесников, Е.В. Громова, Малоизвестные аноды и применение в электрохимических процессах, М., 1979, с. 38.
3. Г.А. Кокарев, М.Я. Фиошин, В.Е. Казаринов, Н.Т. Горохова, В.А. Колесников, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 93.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ю.А.Гуревич

Институт электрохимии АН СССР

Распределение потенциала и носителей заряда (междоузельных ионов и вакансий) вблизи межфазной границы раздела в твердых электролитах отличается рядом особенностей по сравнению с распределением в обычных жидких электролитах. В частности, существенную роль может играть эффект зарядового насыщения /1/, связанный с тем, что в жесткой решетке кристалла (твердого электролита) имеется ограниченное число доступных мест для носителей заряда. Это приводит, например, к аномалиям в зависимости дифференциальной емкости от потенциала.

При определенных условиях, благодаря наличию взаимодействия между носителями, в области пространственного заряда возможно скачкообразное изменение их концентрации как функции потенциала поверхности /2/. Этот скачок должен сопровождаться резким изменением электрохимических свойств приповерхностной области, в частности, скачком вольт-амперной характеристики системы /3/. Целью настоящего сообщения является рассмотрение еще одного эффекта /4/, специфического именно для твердых электролитов и связанного с взаимодействием точечных дефектов в кристалле (каковыми являются междоузельные ионы и вакансии) с границей твердого тела.

Известно /5/, что нарушение периодичности структуры влияет на колебания кристаллических решеток. В случае замещения частиц массы M исходной решетки двумя частицами масс M_1 и M_2 между этими частицами эффективно возникает потенциал непрямого взаимодействия. При этом две легкие ($M_{1,2} < M$) и две тяжелые ($M_{1,2} > M$) частицы притягиваются, а легкая и тяжелая — отталкиваются. При разупорядочении в суперионных кристаллах ионы перемещаются из узлов в междоузлия, что приводит к изменению силовых постоянных, действующих на эти ионы. Такое изменение эквивалентно, с точки зрения влияния на колебательный спектр, изменению массы колеблющейся частицы и потому полученные в /5/ соотношения могут быть использованы для анализа взаимодействия между дефектами в ра-

зупорядочивающемся кристалле.

Указанное не прямое вибрационное взаимодействие приводит также к возникновению поля сил между точечными дефектами и границей кристалла, представляющей макроскопический двухмерный дефект.

Для выявления эффектов, связанных с такого рода силовым полем, рассматривается распределение потенциала ψ вблизи границы:

$$d^2\psi/dx^2 = -4\pi e[n_1(x) - n_2(x)]/\epsilon, \quad (1)$$

где

$$n_{1,2} = n_0 \exp(-U_{1,2}/kT) \quad \text{и} \quad U_{1,2} = \pm e\psi + U_s^{(1,2)}. \quad (2)$$

Здесь $n_{1,2}$ - переменные концентрации междоузельных ионов и вакансий; n_0 - значение $n_{1,2}$ в глубине электролита (при $x \rightarrow \infty$); $U_s^{(1,2)}$ - потенциалы вибрационного взаимодействия междоузельных ионов и вакансий с границей; ϵ - статическая диэлектрическая проницаемость электролита; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Полагая для простоты, что $U_{1,2}/kT \ll 1$, из (1) получим

$$d^2\psi/dx^2 - \alpha^2\psi = \alpha^2 h, \quad (3)$$

где $\alpha^{-1} = (\epsilon kT/8\pi e^2 n_0)^{1/2}$ - длина Дебая и $h(x) = [U_s^{(1)} - U_s^{(2)}]/2e$, причем $h \leq 0$. Из решения неоднородного уравнения (3) для электрического поля на границе $\epsilon = -(d\psi/dx)|_{x=0}$ получается

$$\epsilon = \alpha(\psi_0 + \delta\psi), \quad (4)$$

где

$$\delta\psi = \frac{\alpha}{2} \int_0^\infty h(x) e^{-\alpha x} dx, \quad (5)$$

а ψ_0 - значение $\psi(x)$ при $x = 0$ в случае $U_s^{(1)} = U_s^{(2)} = 0$. Величина $\delta\psi$ не зависит от электрического потенциала и описывает вклад вибрационного взаимодействия. Объемный заряд Q в электролите, приходящийся на единицу площади поверхности, равен, согласно формуле (4)

$$Q = \alpha\epsilon(\psi_0 + \delta\psi)/4\pi. \quad (6)$$

Заряд Q равен нулю при $\psi_0 = -\delta\psi$. При этом, согласно решению уравнения (3), $\psi|_{x=0} = -2\delta\psi$. Таким образом, имеет место сдвиг потенциала нулевого заряда. Обратно, при $\psi|_{x=0} = 0$, за счет вибрационных взаимодействий имеем $Q = \alpha\epsilon\delta\psi/2\pi$, т.е. заряд отличен от нуля.

Описанные эффекты аналогичны имеющим место при специфической адсорбции на границе раздела. Существенная особен-

ность состоит в том, что ими можно управлять, например, путем изменения давления на контакте и, тем самым, изменения $U_s^{(1,2)}$.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац, ДАН СССР, 229, 367 (1976).
2. Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац, ДАН СССР, 236, 332 (1977).
3. Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац, Электрохимия, 14, 1133 (1978).
4. Ю.Я.Гуревич, Электрохимия, 16, 400 (1980).
5. А.Марадудин, Э.Монтролл, Дж.Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, М., Изд-во "Мир", 1965.

КРИВЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ. МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ.

Б.Б.Дамаскин, У.В.Пальм, С.И.Карпов, С.Л.Дяткина, М.А.Салве
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Тартуский государственный университет

Ранее /1/ в рамках разработанной нами модели была установлена параболическая зависимость энергии адсорбции органических катионов от заряда электрода q . На основе опытных данных по адсорбции катионов тетрабутиламмония (ТБА) из водных и спиртовых растворов на висмутовом электроде было показано удовлетворительное согласие соответствующих теоретических выводов с экспериментом. Представляло интерес в рамках той же модели определить емкость двойного электрического слоя C и сопоставить выводы теории с экспериментально наблюдаемыми C, E -кривыми (E – потенциал электрода).

Если внешняя плоскость Гельмгольца является эквипотенциальной, то полный дифференциал обратимой поверхностной работы $d\gamma$ можно представить в виде суммы двух полных дифференциалов, относящихся, соответственно, к плотной и диффузной частям двойного электрического слоя /2-4/

$$d\gamma = d\gamma^{(1)} + d\gamma^{(2)}. \quad (I)$$

При специфической адсорбции ионов сорта i величина $d\gamma^{(1)}$ имеет вид /2, 3/

$$d\gamma^{(1)} = -q d\psi_u - \Gamma_i^{(1)} d\mu_i^{(h)}, \quad (2)$$

где ψ_u - падение потенциала в плотном слое; $\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_M \theta = q_i^{(1)u} / z_i F$ - поверхностная концентрация специфически адсорбированных ионов (Γ_M - ее предельное значение при степени заполнения $\theta = 1$, $q_i^{(1)}$ - плотность заряда этих ионов на внутренней плоскости Гельмгольца, z_i - их зарядовое число с учетом знака); $\mu_i^{(h)}$ - химический потенциал частиц i на внешней плоскости Гельмгольца

$$\mu_i^{(h)} = \mu_i - z_i F \psi_0 \approx \mu_i^0 + RT \ln c_i - z_i F \psi_0, \quad (3)$$

где μ_i - химический потенциал ионов в объеме раствора, c_i - их объемная концентрация и ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

Целесообразно ввести функцию $\xi^{(1)} = \gamma^{(1)} + q\psi_u$ /5/, полный дифференциал которой с учетом уравнения (2) равен

$$d\xi^{(1)} = \psi_u dq - \Gamma_i^{(1)} d\mu_i^{(h)}. \quad (4)$$

Учитывая свойства полного дифференциала из уравнения (4) с помощью формулы (3) нетрудно получить

$$(\partial \psi_u / \partial \theta)_q = RT \Gamma_M (\partial \ln c_i / \partial q)_\theta - z_i F \Gamma_M (\partial \psi_0 / \partial q)_\theta. \quad (5)$$

Согласно теории диффузного слоя /6/, в растворе z, z -валентного электролита с общей концентрацией c

$$\psi_0 = \frac{2RT}{|z|F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{q + q_i^{(1)}}{2A\sqrt{c}} \right) = \frac{2RT}{|z|F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{q + z_i F \Gamma_M \theta}{2A\sqrt{c}} \right), \quad (6)$$

где $A = \sqrt{\epsilon RT / 2\pi}$, ϵ - диэлектрическая проницаемость растворителя. Уравнение (6) можно теперь переписать в виде

$$RT \Gamma_M (\partial \ln c_i / \partial q)_\theta = (\partial \psi_u / \partial \theta)_q + (\partial \psi_0 / \partial \theta)_q = (\partial E / \partial \theta)_q. \quad (7)$$

Таким образом, соотношение (7), вытекающее из термодинамики адсорбции нейтральных органических молекул /7/, в условиях эквипотенциальности внешней плоскости Гельмгольца оказывается справедливым также при специфической адсорбции органических или неорганических ионов.

Если адсорбция ионов при заданном заряде электрода $q = \text{const}$ описывается изотермой вида

$$\ln c_i = -\ln \beta + \ln \theta - \ln(1 - \theta) - 2a\theta + \frac{z_i F \psi_0}{RT}, \quad (8)$$

где константа адсорбционного равновесия $\beta = \beta(q)$ и аттракционный параметр $a = a(q, \theta)$, то

$$(\partial \ln \psi_1 / \partial q)_\theta = -(\partial \ln \beta / \partial q) - 2\theta(\partial a / \partial q)_\theta + z_1 F (\partial \psi_0 / \partial q)_\theta / RT. \quad (9)$$

Подставляя уравнение (9) в формулу (7) нетрудно получить выражение

$$E = \psi_u^0 - RT \Gamma_M \theta (\partial \ln \beta / \partial q) - RT \Gamma_M \theta^2 (\partial a / \partial q)_\theta + \psi_0, \quad (10)$$

где ψ_u^0 - падение потенциала в плотном слое при $\theta = 0$.

Из последнего уравнения получается

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_\theta = \frac{1}{C_{O_2}^0} - RT \Gamma_M \theta \frac{d^2 \ln \beta}{dq^2} - RT \Gamma_M \theta^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial q^2} \right)_\theta + \frac{I}{C_2}, \quad (11)$$

где $C_{O_2}^0$ - дифференциальная емкость плотного слоя при $\theta = 0$ и C_2 - дифференциальная емкость диффузного слоя при данном θ

$$C_2 = (z_1 F / 2RT) \sqrt{4A^2 c + (q + z_1 F \Gamma_M \theta)^2}. \quad (12)$$

Как было установлено в работе /1/, в рамках модели Грэма-Парсонаса /8, 9/ и в предположении линейной зависимости величин I/K_{O_2} и I/K_{I_2} от θ

$$\ln \beta = \ln \beta_0 + b q - d q^2 / 2 \quad (13)$$

$$a = a_0 + b \varepsilon_{I_2} q / 2 + a' \theta / 2, \quad (14)$$

где $b = -z_1 F / RT K_{I_2}^0$; $d = (K_{O_2}^0 - K_{O_2}') / RT \Gamma_M K_{O_2}^0 K_{O_2}'$; $\varepsilon_{I_2} = (K_{I_2}^0 / K_{I_2}') - I$; $a' = -z_1 F^2 \lambda \Gamma_M \varepsilon_{I_2} / RT K_{I_2}^0$ (λ - коэффициент дискретности); $a_0 = a_{вдв} + a' / 2 \varepsilon_{I_2}$; K_{O_2} - интегральная емкость всего плотного слоя, которая при $\theta = 0$ принимает значение $K_{O_2}^0$, а при $\theta = 1$ - K_{O_2}' ; K_{I_2} - интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца, принимающая значения $K_{I_2}^0$ и K_{I_2}' , соответственно при $\theta = 0$ и при $\theta = 1$.

На основе приведенных соотношений находим окончательное выражение для общей дифференциальной емкости двойного электрического слоя

$$I/C = I/C_{O_2}^0 + RT \Gamma_M d \cdot \theta + I/C_2 - RT \Gamma_M \left(b - d \cdot q + b \varepsilon_{I_2} \theta - \frac{z_1 F}{RT C_2} \right)^2 / \left[\frac{I}{\theta(1-\theta)} - 2(a_0 + \frac{b \varepsilon_{I_2}}{2} q + a' \theta) + \frac{z_1^2 F^2 \Gamma_M}{RT C_2} \right]. \quad (15)$$

Нетрудно убедиться, что при не зависящих от θ значениях интегральных емкостей K_{O_2} и K_{I_2} (т.е. при $d = 0$, $\varepsilon_{I_2} = 0$,

$a' = 0$) и при малых заполнениях поверхности ($\theta \ll 1$) уравнение (15) переходит в полученную в работе /10/ формулу (8), применимую для описания С,Е-кривых при адсорбции неорганических анионов, вызывающих повышение емкости двойного слоя. Уравнение (15) является, однако, более общим, учитывающим как возможное снижение емкости при адсорбции, так и значительное заполнение поверхности специфически адсорбирующимися ионами.

Для расчета входящих в уравнение (15) величин θ следует использовать уравнение изотермы (8), которое после подстановки в него соотношений (6), (13) и (14) принимает вид

$$\ln c_1 = -\ln \beta_0 - bq + dq^2/2 + \ln[\theta/(1-\theta)] - 2\theta(a_0 + b\alpha_{12}q/2 + a'\theta/2) + (2z_1/|z_1|)\text{arcsinh}[(q + z_1 F \Gamma_M \theta / 2A\sqrt{c})]. \quad (16)$$

При заданных значениях c , концентрации специфически адсорбирующихся ионов c_1 , заряда q и всех адсорбционных параметров из уравнения (16) методом итераций с помощью ЭВМ можно рассчитать величину θ .

Для проверки полученных уравнений мы воспользовались экспериментальными данными по адсорбции катионов ТБА на поверхности ртутного и висмутового электродов. Как видно из рис.1, адсорбция катионов ТБА на обоих электродах ведет к существенному снижению емкости и сопровождается катодными и анодными пиками адсорбции-десорбции. При сравнительно низкой концентрации фонового электролита на С,Е-кривых перед катодным пиком адсорбции-десорбции наблюдается характерный пологий максимум, который в работе /11/ был объяснен деформацией адсорбционного слоя. Аналогичное объяснение наблюдаемому максимуму было дано при адсорбции катионов ТБА и для в1-электрода /12/. На рис.2 приведены катодные ветви С,Е-кривых, измеренных на висмутовом электроде в водных растворах с различной концентрацией фонового электролита, содержащих 10^{-3} М $N(C_4H_9)_4ClO_4$. Как из рисунка видно, на висмуте наблюдается также пологий максимум, потенциал и высота которого зависят как от общей концентрации электролита, так и содержания поверхностно-активной добавки в растворе.

Используя приведенные в литературе /12, 13/ и рассчитанные из опытных данных параметры мы варьировали безразмерную концентрацию адсорбирующихся ионов $\beta_0 c_1$, общую концентрацию 1,1-валентного электролита c и не зависящую от q аттракционную постоянную a_0 . На рис.3а приведены θ, q -кри-

вые, рассчитанные при $c = 0,1$ моль/л для трех различных концентраций адсорбата. Как видно из рисунка, эти кривые имеют нормальный вид, указывающий на расширение области адсорбции с ростом концентрации адсорбата и на десорбцию органических катионов при больших как положительных, так и отрицательных зарядах поверхности электрода. Аналогичные зависимости Θ от q получаются и для висмутового электрода.

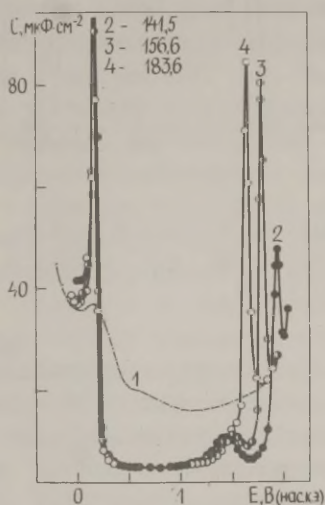


Рис.1.

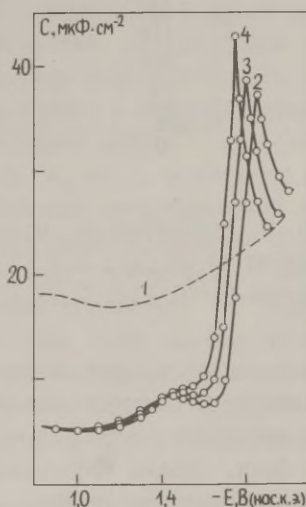


Рис.2.

Рис.1. С,Е-кривые ртутного электрода в $0,1N$ растворе Na_2SO_4 (1) и в растворах 10^{-3} М ТБА + 10^{-3} N Na_2SO_4 (2); 10^{-3} М ТБА + $0,01$ N Na_2SO_4 (3) и 10^{-3} М ТБА + $0,1$ N Na_2SO_4 (4).

Рис.2. С,Е-кривые висмута в $0,05$ М растворе $CsCl$ (1) и в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ М ТБА + $5 \cdot 10^{-3}$ М $CsCl$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ М ТБА + $0,01$ М $CsCl$ (3); $5 \cdot 10^{-4}$ М ТБА + $0,1$ М $CsCl$ (4).

Рис.3б иллюстрирует влияние концентрации электролита фона на Θ, q -кривые при постоянной относительной концентрации адсорбата $\beta_0 c_1 = 25$. При уменьшении общей концентрации электролита возрастает падение потенциала в диффузном слое и это электрическое поле при больших отрицательных q препятствует более ранней десорбции органических катионов с поверхности электрода. В этой области на Θ, q -кривых появля-

ются характерные перегибы и задержки, которые наблюдались и на форме кривых емкости, как это было видно из рис.1 и 2.

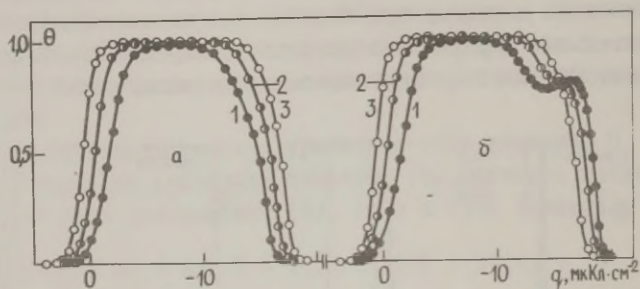


Рис.3. Рассчитанные θ, q -кривые: а) $c = 0,1 \text{ M}$; $\beta_0 c_1$ равняется 0,25 (1); 2,5 (2) и 25 (3); б) $\beta_0 c_1 = 25$; c равняется 0,001 (1); 0,01 (2) и 0,1 (3).

Таким образом, рассматриваемая модель передает появление характерного пологого максимума, предшествующего катодному пику десорбции, в растворах с низкой концентрацией электролита фона. Однако трактовка этого максимума в рамках данной модели оказывается иной, нежели развитое ранее /II/ представление о деформации специфически адсорбированных катионов ТБА. В самом деле, катодный минимум на кривой емкости (катоднее пологого максимума) совпадает с условием $q + q_1^{(1)} = 0$. Поскольку заряд диффузного слоя $q^{(2)} = -(q + q_1^{(1)})$ при этом также обращается в нуль, то наблюдаемый минимум на кривых емкости является ничем иным, как диффузным минимумом, сдвинутым, однако, от потенциала нулевого заряда на $\sim 15 \text{ мкКл/см}^2$, и к тому же в отрицательную сторону при адсорбции катионов. С точки зрения деформации органических катионов наблюдаемое влияние концентрации электролита фона (рис.1 и 2) остается совершенно непонятным.

Недостатком рассматриваемой модели является то, что при физически разумных значениях адсорбционных параметров она приводит к бесконечно высоким пикам адсорбции-десорбции, а также к отрицательным значениям емкости в некоторых интервалах q . Такие эффекты были бы нормальными, если бы имело место двумерная конденсация адсорбата. Однако при заданном значении $a_0 = 1,5$ изотерма адсорбции (16) при любом $q =$

$= \text{const}$ дает однозначную зависимость θ от c_1 , не искаженную двумерными фазовыми переходами.

Как видно из уравнения (15), емкость стремится к бесконечности, когда последнее слагаемое в правой части сравнивается по величине с суммой первых трех и, следовательно, $I/C = 0$. При дальнейшем увеличении последнего слагаемого получают отрицательные значения емкости. Чтобы уменьшить величину этого слагаемого и тем самым устранить разрывы на C, q -кривых, необходимо уменьшать положительное и далее увеличивать отрицательное значение параметра a_0 . Машинным решением уравнения (15) для V_1 -электрода было достигнуто хорошее совпадение теоретических C, q -кривых с экспериментальными, однако, для этого было необходимым задать физически необоснованную зависимость величины a_0 от q . В области пологого минимума и катодного адсорбционно-десорбционного максимума C, E -кривой (рис.2) появляются разрывы функции $a_0(q)$ и значения a_0 доходят до -30 и больших отрицательных величин. Эти физически явно бессмысленные результаты о значительном отталкивательном взаимодействии между любыми частицами, адсорбция которых сопровождается сильным снижением емкости двойного слоя, является свойством модели, предполагающей линейную зависимость величины $1/K_{O_2}$ от θ и независимость K'_{O_2} от заряда электрода.

В связи с этим представляет интерес проанализировать модель, вытекающую из основного уравнения Грэма - Парсонса для падения потенциала в плотном слое

$$\psi_u = (q/K_{O_2}) + q_1^{(1)}/K_{I_2} \quad (17)$$

при дополнительных условиях

$$K_{O_2} = K_{O_2}^0(1 - \theta) + K'_{O_2}\theta \quad (18)$$

и

$$K_{O_2}/K_{I_2} = (x_2 - x_1)/x_2 = \text{const} . \quad (19)$$

Выражая из уравнения (17) заряд q и подставляя в полученное выражение соотношения (18) и (19), находим

$$q = K_{O_2}^0(1 - \theta) \psi_u + K'_{O_2}\theta \psi_u - [(x_2 - x_1)/x_2] z_1 F \Gamma_M \theta . \quad (20)$$

Уравнение (20) можно переписать в виде

$$q = K_{O_2}^0(1 - \theta) \psi_u + K'_{O_2}\theta(\psi_u - \psi_N) = q_0(1 - \theta) + q'\theta , \quad (21)$$

где q_0 и q' - значения q для заданного ψ_u , соответственно, при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, а величина

$$\psi_N = [(x_2 - x_1)/x_2] \cdot (z_1 \Gamma_M / K'_{O2}) = z_1 \Gamma_M / K'_{I2} \quad (22)$$

отражает изменение ψ_u при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$.

Уравнение (21) представляет собой модель двух параллельных конденсаторов, но не при заданном электродном потенциале $E = \text{const}$, а при $\psi_u = \text{const}$. Иначе говоря, в виде двух параллельных конденсаторов моделируется не весь двойной электрический слой, а только его плотная часть.

Нетрудно убедиться в том, что уравнение (21) можно получить также из модели Алексева-Попова-Колотыркина /14/, согласно которой

$$q = K'_{O2}(1 - \theta)(E - \psi_0) + K'_{OI}\theta(E - \psi_s) \quad (23)$$

и

$$q_i^{(1)} = z_1 \Gamma_M \theta - K'_{OI}\theta(\psi_s - E) + K'_{I2}\theta(\psi_s - \psi_0), \quad (24)$$

где ψ_s - средний потенциал на плоскости $x = x_1$ при $\theta = 1$ и K'_{OI} - емкость пространства между поверхностью металла и внутренней плоскостью Гельмгольца при $\theta = 1$. В самом деле, выражая ψ_s из уравнения (24), подставляя это выражение в уравнение (23) и учитывая, что $E - \psi_0 = \psi_u$, а $K'_{OI} \cdot K'_{I2} / (K'_{OI} + K'_{I2}) = K'_{O2}$, получаем уравнение (21) со значением $\psi_N = z_1 \Gamma_M / K'_{I2}$. Таким образом, модель Грэма-Парсонса /8,9/ не только не противоречит модели Алексева-Попова-Колотыркина /13/, а количественно совпадает с ней при выполнении условий (18) и (19).

Как следует из работ /2, 3/, при условии эквипотенциальности внешней плоскости Гельмгольца

$$(\partial q / \partial \theta)_{\psi_u} = -RT \Gamma_M (\partial \ln c_1^{(h)} / \partial \psi_u)_{\theta}, \quad (25)$$

где $c_1^{(h)}$ - концентрация специфически адсорбирующихся ионов на внешней плоскости Гельмгольца. Учитывая уравнение (21), получаем

$$(\partial \ln c_1^{(h)} / \partial \psi_u)_{\theta} = (q_0 - q) / RT \Gamma_M = [q_0 + K'_{O2}(\psi_N - \psi_u)] / RT \Gamma_M \quad (26)$$

и после интегрирования от $\psi_u = 0$ до данного ψ_u

$$\ln c_1^{(h)} = \text{const}(\theta) + \frac{1}{RT \Gamma_M} \int_0^{\psi_u} (q_0 - q) d\psi_u = \text{const}(\theta) + [\Delta \gamma^{(1)} + K'_{O2} \psi_u (\psi_N - \psi_u / 2)] / RT \Gamma_M, \quad (27)$$

где $\Delta \gamma^{(1)} = \int_0^{\psi_u} q_0 d\psi_u$.

Если при $\psi_u=0$ изотерма адсорбции имеет вид $\beta_0 c_1^{(h)} = f(\theta)$, константа интегрирования в уравнении (27) $\text{const}(\theta) = \ln f(\theta) - \ln \beta_0$, а потому

$$\ln c_1^{(h)} = -\ln \beta_0 + [\Delta \gamma^{(1)} + K'_{O2} \psi_u (\psi_N - \psi_u / 2)] / RT \Gamma_M + \ln f(\theta). \quad (28)$$

При отсутствии эффектов дискретности на внешней плоскости Гельмгольца

$$\ln c_1^{(h)} = \ln c_1 - z_1 F \psi_0 / RT, \quad (29)$$

где в растворе z, z -валентного электролита с общей концентрацией c

$$\psi_0 = \frac{2RT}{|z| F} \text{arcsch} \left[\frac{q_0 (I - \theta) + K'_{O2} (\psi_u - \psi_N) \theta + z_1 F \Gamma_M \theta}{2 A \sqrt{c}} \right], \quad (30)$$

Если переход ионов с внешней на внутреннюю плоскость Гельмгольца описывать изотермой Фрумкина, то

$$\ln f(\theta) = \ln \theta - \ln(I - \theta) - 2a\theta. \quad (31)$$

Подставляя соотношения (29)-(31) в уравнение (28), получаем изотерму адсорбции, дающую зависимость θ от c_1 и ψ_u

$$\ln c_1 = -\ln \beta_0 + [\Delta \gamma^{(1)} + K'_{O2} \psi_u (\psi_N - \psi_u / 2)] / RT \Gamma_M + [\ln \theta - \ln(I - \theta) - 2a\theta] + \frac{2z_1}{|z|} \text{arcsch} \left[\frac{q_0 (I - \theta) + K'_{O2} (\psi_u - \psi_N) \theta + z_1 F \Gamma_M \theta}{2 A \sqrt{c}} \right]. \quad (32)$$

Отметим, что уравнение (32) можно получить также в рамках подхода, описанного в работе /1/, если принять, что потенциал внутренней плоскости Гельмгольца ψ_1 равен

$$\psi_1 = [(x_2 - x_1) / x_2] \psi_u + \psi_0 \quad (33)$$

и учесть, что изменение электростатической энергии адсорбции при $\psi_u = \text{const}$ составляет

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial n) \psi_u &= -[\partial (K'_{O2} \psi_u^2 / 2) / \partial (\Gamma_M)]_{\psi_u} = (\psi_u^2 / 2 \Gamma_M) (\partial K'_{O2} / \partial \theta)_{\psi_u} \\ &= [(K'_{O2} - K''_{O2}) / 2 \Gamma_M] \psi_u^2. \end{aligned} \quad (34)$$

В самом деле, подставляя (33) и (34) в уравнение

$$\begin{aligned} \mu_1^0 + RT \ln c_1 &= \mu_1^0(\text{адс}) + RT \ln[\theta / (I - \theta)] - RT \cdot 2a\theta + \\ &+ (\partial U / \partial n) \psi_u + z_1 F \psi_1, \end{aligned} \quad (35)$$

отражающее равенство электрохимических потенциалов частицы 1 в объеме раствора и в адсорбционном слое, получаем

уравнение (32), в котором $\Delta \gamma^{(1)} \approx K_{O_2}^0 \cdot \psi_u^2 / 2$ и $\ln \beta_0 = [\mu_1^0 - \mu_1^0(\text{адс})] / RT$.

Задав c_1 , s и величину ψ_u , по уравнению (32) при известных адсорбционных параметрах (β_0 , Γ_M , $K_{O_2}^0$, ψ_N , a) и при известной кривой емкости плотного слоя в растворе поверхностно-неактивного электролита можно рассчитать θ и, следовательно, $q_1^{(1)} = z_1 F \Gamma_M \theta$. Далее, по уравнениям (21) и (30) можно найти q и ψ_0 . Наконец, из соотношения

$$E = \psi_u + \psi_0 \quad (36)$$

определяют потенциал электрода E , отсчитанный от точки нулевого заряда при $\theta = 0$. Таким образом, полученных уравнений достаточно для расчета изотерм адсорбции при $E = \text{const}$, а также кривых зависимости θ от E , q от E и $q + q_1^{(1)}$ от E при $c_1 = \text{const}$.

Чтобы получить формулу для расчета полной дифференциальной емкости, воспользуемся общим соотношением

$$\frac{I}{C} = \left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_\theta - \frac{I}{RT \Gamma_M} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_q \left(\frac{\partial \ln c_1}{\partial \theta} \right)_q \quad (37)$$

и преобразуем входящие в него производные таким образом, чтобы их можно определить из уравнений (21) и (32). Для упрощения записи введем обозначения

$$C_{O_2} = (\partial q / \partial \psi_u)_\theta = C_{O_2}^0 (1 - \theta) + K_{O_2}^0 \theta, \quad (38)$$

$$q = -(\partial q / \partial \theta)_{\psi_u} = q_0 + K_{O_2}^0 (\psi_N - \psi_u) \quad (39)$$

и

$$\frac{I}{C_2} = \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial q} \right)_\theta = \frac{I}{z_1 F \Gamma_M} \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \theta} \right)_q = \frac{2 RT}{|z| F \sqrt{4 A^2 C + (q + q_1^{(1)})^2}}. \quad (40)$$

Используя общие свойства частных производных, а также соотношения (36), (38)–(40), получаем

$$(\partial E / \partial q)_\theta = (\partial \psi_u / \partial q)_\theta + (\partial \psi_0 / \partial q)_\theta = I / C_{O_2} + I / C_2, \quad (41)$$

$$(\partial E / \partial \theta)_q = (\partial \psi_u / \partial \theta)_q + (\partial \psi_0 / \partial \theta)_q = q / C_{O_2} + z_1 F \Gamma_M / C_2, \quad (42)$$

$$(\partial \ln c_1 / \partial \theta)_q = (\partial \ln c_1 / \partial \theta)_{\psi_u} + (q / C_{O_2}) (\partial \ln c_1 / \partial \psi_u)_\theta. \quad (43)$$

Входящие сюда производные $(\partial \ln c_1 / \partial \theta)_{\psi_u}$ и $(\partial \ln c_1 / \partial \psi_u)_\theta$ можно определить из уравнения (32)

$$(\partial \ln c_1 / \partial \theta)_{\psi_u} = I / h + z_1 F (z_1 F \Gamma_M - q) / RT C_2, \quad (44)$$

где

$$h [\partial \ln f(\theta) / \partial \theta]^{-1} = \theta(I - \theta) / [I - 2a\theta(I - \theta)] \quad (45)$$

и

$$(\partial \ln c_1 / \partial \psi_u)_{\theta} = Q / RT \Gamma_M + z_1 F C_{O_2} / RTC_2 \quad (46)$$

Вводя (44) и (46) в формулу (43), получаем

$$(\partial \ln c_1 / \partial \theta)_q = I/h + z_1^2 F^2 \Gamma_M^2 / RTC_2 + Q^2 / RT \Gamma_M C_{O_2} \quad (47)$$

Подстановка соотношений (41), (42) и (47) в уравнение (37) дает окончательную формулу для расчета полной дифференциальной емкости двойного слоя. Путем алгебраических преобразований эту формулу можно привести к виду

$$C = [C_{O_2} + h(Q^2 + z_1^2 F^2 \Gamma_M^2 C_{O_2} / C_2) / RT \Gamma_M] / [I + C_{O_2} / C_2 + h(Q - z_1 F \Gamma_M)^2 / RT \Gamma_M] \quad (48)$$

Как следует из уравнения (48), при отсутствии двумерной конденсации, когда функция $h > 0$ (т.е. $a < 2$), полная дифференциальная емкость C остается положительной. Этот результат указывает на преимущество данной модели по сравнению с рассмотренной выше первой моделью.

Отметим, что при достаточно высокой c , когда можно пренебречь влиянием диффузного слоя и когда $C_2 \rightarrow \infty$; $C_{O_2}^0 \approx C_0$; $K_{O_2}^* \approx C'$; $\psi_u \approx E$; $\psi_N \approx E_N$, из уравнения (48) следует хорошо известная формула для емкости двойного слоя в модели двух параллельных конденсаторов /15/

$$C = C_0(I - \theta) + C'\theta + \frac{[a_0 + C'(E_N - E)]^2}{RT \Gamma_M} \cdot \frac{\theta(I - \theta)}{I - 2a\theta(I - \theta)} \quad (49)$$

С другой стороны, не трудно убедиться, что при независимой от θ емкости плотного слоя (т.е. при $Q/C_{O_2} \approx \psi_N$ и $Q^2/C_{O_2} \approx K_{O_2} \psi_N^2$) и при малых заполнениях поверхности, когда $I/\theta(I - \theta) \approx I + I/\theta$, уравнение (48) совпадает с соответствующей формулой, полученной в работе /10/ для емкости двойного слоя в растворах неорганических ионов, специфическая адсорбция которых следует вириальной изотерме и не сопровождается снижением емкости. Отмеченные предельные случаи указывают на общий характер уравнения (48), применимого к различным электрохимическим системам.

На рис. 4а приведены изотермы адсорбции, рассчитанные нами при 25°C и общей концентрации I, I -валентного электролита $c = 0,01 \text{ M}$ для потенциалов $E = 0$ и $E = -0,65 \text{ V}$, с использованием адсорбционных параметров работы /11/, приведенных выше. Для сравнения на этом же рисунке приведены неис-

каженные влиянием диффузного слоя изотермы Фрумкина, рассчитанные по уравнению (32) при $\psi_0 = 0$ и при таком значении ψ_u^0 , которое удовлетворяет соотношениям (30) и (36) для данного $E = \text{const}$ при $\theta = 0$.

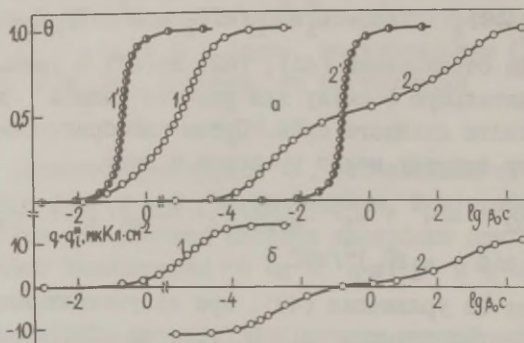


Рис.4. Зависимость степени заполнения θ (а) и величины $q + q_1^{(1)}$ (б) от безразмерной концентрации органических катионов $\beta_0 c_1$, рассчитанная по уравнениям (30), (32) и (36) при 25°C и $c = 0,01 \text{ M}$ для потенциалов $E = 0$ (кривые 1) и $E = -0,65 \text{ В}$ (кривые 2). Кривые 1' и 2' - неискаженные изотермы Фрумкина ($\psi_0 = 0$), соответственно для потенциалов $E = 0$ и $E = -0,65 \text{ В}$.

Как видно из рис.4а, наличие диффузного слоя сильно влияет на форму адсорбционной изотермы органических катионов, причем влияние это не одинаково при различных потенциалах. Так, при $E = 0$ диффузный слой приводит к уменьшению адсорбируемости катионов при всех значениях θ . В то же время при $E = -0,65 \text{ В}$ наличие диффузного слоя ведет к увеличению адсорбируемости в области $\theta < 0,5$, а при $\theta > 0,5$, наоборот, вызывает ее уменьшение. В результате на изотерме адсорбции появляется характерный перегиб.

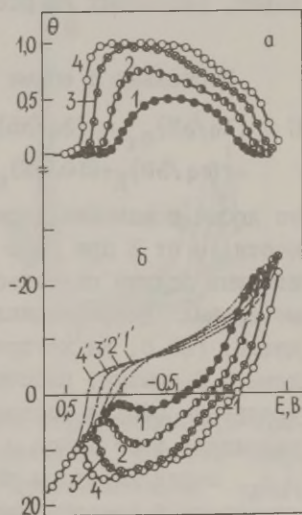
Расчет величин $q + q_1^{(1)}$ вдоль найденных изотерм (рис. 4б) показывает, что наблюдаемое влияние диффузного слоя на адсорбцию органических ионов имеет следующие причины. При условии $E = 0$ начальное значение $(q + q_1^{(1)})_{\theta=0} = 0$ и изотермы с учетом и без учета диффузного слоя сливаются. По мере увеличения заполнения величина $q + q_1^{(1)}$ и ψ_0 -потенциал принимают возрастающие положительные значения, а потому

диффузный слой с ростом θ все в большей степени препятствует адсорбции катионов, что и отражает взаимное расположение кривых 1 и 2 на рис.4а. С другой стороны, при $E = -0,65$ В значение $(q + q_1^{(1)})_{\theta=0} < 0$ и поле диффузного слоя вначале благоприятствует адсорбции катионов. Однако с ростом θ отрицательное значение $q + q_1^{(1)}$ уменьшается (рис.4б) и вытягивание катионов в диффузный слой ослабевает. После перезарядки поверхности специфически адсорбированными катионами величина $(q + q_1^{(1)}) > 0$, и с ростом θ поле диффузного слоя все в большей степени препятствует дальнейшей адсорбции катионов.

Поскольку абсолютная величина ψ_0 -потенциала уменьшается с ростом общей концентрации электролита s , то и искажения, которые вносит в изотермы адсорбции катионов диффузный слой, также ослабевают при повышении концентрации электролита. Однако, как показывает расчет, даже при $s=1$ М влияние диффузного слоя на форму адсорбционной изотермы органических катионов остается весьма существенным, особенно при отрицательных зарядах поверхности.

Рис.5. Теоретически рассчитанная зависимость от потенциала электрода: а) степени заполнения поверхности органическими катионами; б) заряда электрода q (кривые 1'-4') и величин $q + q_1^{(1)}$ (кривые 1-4). Расчет проведен для $s=0,1$ М и 25°C при следующих значениях $\beta_0 c_1$: 1 - 0,25; 2 - 2,5; 3 - 25 и 4 - 250.

На рис.5 приведены кривые зависимости величин θ , q и $q + q_1^{(1)}$ от потенциала, рассчитанные для нескольких значений $\beta_0 c_1$ при 25°C и $s = 0,1$ М. Сопоставляя данные, приведенные на рис.4а и 5а, легко обнаружить аналогию между зависимостью θ от $\lg(\beta_0 c_1)$ в области $q < 0$ (при $E = -0,65$ В) и зависи-



мостью Θ от положительного смещения потенциала при достаточно больших $\beta_0 c_1$ также в области $q < 0$. Эта аналогия не является случайной, так как здесь по мере смещения E в положительную сторону также происходит изменение знака величины $q + q_1^{(1)}$ и соответствующее изменение во влиянии диффузного слоя на адсорбцию органических катионов. Таким образом, на зависимостях Θ от E при больших $\beta_0 c_1$ в области $q < 0$ появляются характерные перегибы (рис.5а). При малых $\beta_0 c_1$ условие перезарядки $q + q_1^{(1)} = 0$ попадает в область максимальной адсорбции и перегибы на Θ, E -кривых поэтому не наблюдаются. Как видно из рис.5б, в анодной области величины $q + q_1^{(1)}$ всегда положительны, так что поле диффузного слоя только препятствует адсорбции катионов, а потому искажения обычной формы Θ, E -кривых в этой области не происходит.

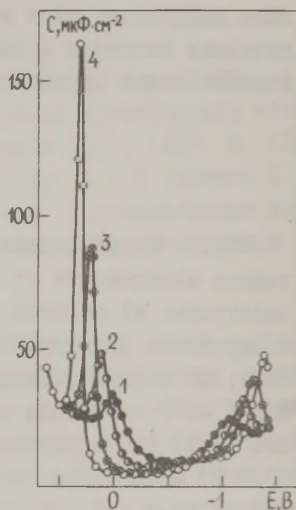
Рис.6. Кривые дифференциальной емкости, рассчитанные для условий, указанных на рис.5.

Поскольку в общем случае

$$C = (\partial q / \partial E)_{c_1} = (\partial q / \partial E)_{\Theta} + (\partial q / \partial \Theta)_{E} \cdot (\partial \Theta / \partial E)_{c_1}, \quad (50)$$

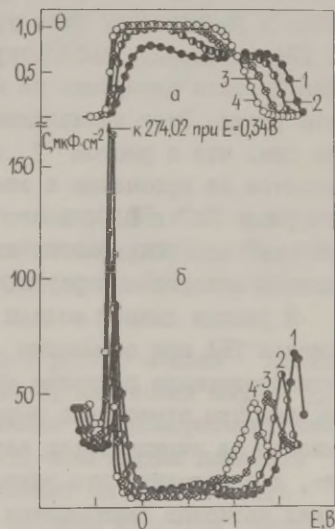
то любые искажения формы зависимости Θ от E при $c_1 = \text{const}$ неизбежно должны сказаться на форме кривых дифференциальной емкости. Рис.6, на котором приведены C, E -кривые, рассчитанные по уравнению (48) и соответствующие Θ, E -кривым на рис.5а, подтверждают этот вывод - на C, E -кривых при достаточно больших $\beta_0 c_1$ перед катодным пиком адсорбции-десорбции наблюдается характерный пологий максимум (рис.1 и 2).

Как уже отмечено, наблюдаемые особенности C, E -кривых обусловлены влиянием диффузной части двойного слоя. Поскольку диффузность двойного слоя в первую очередь зависит от общей концентрации электролита c , то нами рассчитаны Θ, E - и C, E -кривые при различных значениях c . Такие результаты при



25°C и $\beta_0 c_1 = 250$ представлены на рис.7. Как видно из рис.7а, наличие сильно развитого диффузного слоя искажает форму θ, E -кривой, затрудняет адсорбцию катионов в анодной области (где $q + q_1^{(1)} > 0$) и, наоборот, благоприятствует адсорбции катионов в катодной области (где $q + q_1^{(1)} < 0$). В результате этого на C, E -кривых рис.7б перед катодным пиком адсорбции-десорбции при достаточно низких ϵ появляется пологий максимум. С ростом ϵ этот максимум исчезает, а пики адсорбции-десорбции как катодные, так и анодные смещаются в сторону положительных потенциалов, причем для катодных пиков это смещение выражено гораздо сильнее. Как выше было показано, все эти закономерности характерны и для опытных C, E -кривых для ртутного и висмутового электродов в присутствии катионов ТБА в растворе (рис.1 и 2).

Рис.7. Теоретически рассчитанная зависимость от потенциала электрода: а) степени заполнения поверхности органическими катионами; б) дифференциальной емкости двойного слоя. Расчет проведен при $\beta_0 c_1 = 250$ и 25°C для следующих значений общей концентрации I, I-валентного электролита: 1 - 0,001; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 1 М.



Из рис.7 следует, что общая точка пересечения θ, E -кривых, где $q + q_1^{(1)} = 0$ и где, следовательно, емкость диффузного слоя проходит через минимум, приблизительно соответствует катодному минимуму на C, E -кривой. Таким образом, к образованию пологого максимума на C, E -кривых при адсорбции органических катионов приводит не только наличие связанных с диффузным слоем перегибов на θ, E -кривых, но и непосредственный вклад емкости диффузного слоя C_2 в общую

дифференциальную емкость двойного слоя. Интересно отметить, что с ростом концентрации органических катионов потенциал минимума C_2 (т.е. $E_{q+q_1}(1)=0$) смещается в отрицательную сторону при одновременном положительном сдвиге потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$. Как видно из рис.5б, разность этих двух потенциалов может превышать $I \text{ В}$.

Помимо общей концентрации электролита диффузность двойного слоя можно варьировать также путем изменения температуры раствора. В связи с этим представляет интерес сопоставить выводы теории с экспериментальными данными по температурной зависимости адсорбции катионов ТБА на ртутном и висмутовом электродах. С повышением температуры адсорбируемость простых алифатических молекул уменьшается $/I4/$, что при $c_1 = \text{const}$ сопровождается сокращением интервала потенциалов между пиками адсорбции-десорбции на C, E -кривых. Однако в работе $/I6/$ было установлено, что в случае катионов ТБА повышение температуры приводит, наоборот, к расширению области адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртути. Этот неожиданный результат авторы $/I6/$ объяснили тем, что с ростом T энергия гидратации катионов ТБА снижается по сравнению с энергией гидратации ионов электролита фона Li^+ и Cl^- , а это повышает конкурирующую с катионами Li^+ адсорбируемость катионов ТБА на отрицательно заряженной поверхности ртути.

В рамках данной модели расширение области адсорбции катионов ТБА при повышении T можно было описать за счет соответствующего усиления диффузности двойного слоя, которая, как уже отмечалось выше, благоприятствует адсорбции катионов на отрицательно заряженной поверхности. В самом деле, предположив, что зависимость $\beta_0 c_1$ от T для органических катионов оказывается такой же, как и для простых алифатических спиртов, мы после соответствующих расчетов получили C, E -кривые. Оказалось, что анодный пик емкости в интервале температур от 10^0 до 75^0C практически не изменяет своего положения, тогда как катодный пик с повышением T заметно смещается в сторону более отрицательных потенциалов.

Температурная зависимость потенциалов пиков адсорбции-десорбции, вытекающая из теории, сопоставлена с опытными данными, полученными нами на ртути в растворе $0,03 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ N } [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ (рис.8а) и на грани (III) монокристалла висмута в растворе $0,01 \text{ M CsCl} + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[(C_4H_9)_4N]ClO_4$ (рис.8б). Как видно из этого рисунка, теория удовлетворительно передает наблюдаемое на опыте расширение области адсорбции катионов ТБА при повышении температуры на обоих электродах, однако количественного совпадения расчета с опытом достичь не удалось.

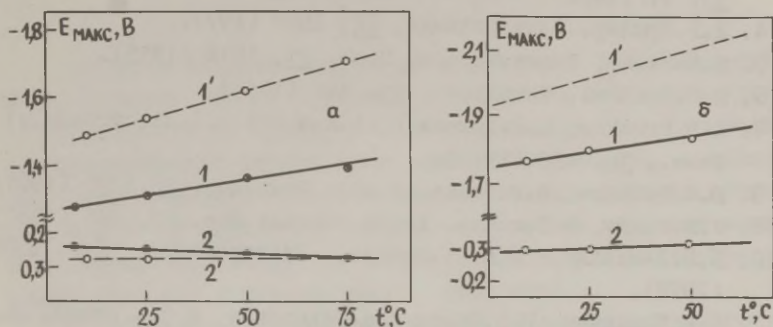


Рис.8. Температурная зависимость опытных (1 и 2) и теоретически рассчитанных (1' и 2') потенциалов пиков адсорбции-десорбции для ртутного (а) и висмутового (б) электродов.

В целом предложенная в данной работе модель двойного электрического слоя при адсорбции органических ионов удовлетворительно описывает качественные закономерности, наблюдаемые при адсорбции на Hg- и Bi-электродах катионов ТБА из их водных растворов. Это указывает на правильность основных положений данной модели, которая является существенным шагом вперед по сравнению с предыдущей моделью. Однако количественного согласия между расчетом и опытом мы не наблюдали. Возможно, это связано с тем, что в принятой нами второй модели аттракционная постоянная $a = \text{const}$, а это противоречит данным работы /13/.

Таким образом, необходима дальнейшая работа по уточнению модели двойного электрического слоя при адсорбции органических ионов.

Л и т е р а т у р а

- I. B.Damaskin, U.Palm, M.Väärtnõu, M.Salve, J.Electroanalyt.Chem., 108, 203 (1980).
2. K.J.Vetter, J.W.Schultze, Ber.Bunsenges.physik.Chem., 76, 927 (1972).
3. A.Frumkin, B.Damaskin, O.Petrij, J.Electroanalyt.Chem., 53, 57 (1974)
4. А.Б.Эршлер, Электрохимия, 12, 1887 (1977).
5. R.Parsons, Trans.Faraday Soc., 51, 1518 (1955).
6. D.C.Grahame, Chem.Rev., 41, 441 (1947).
7. A.N.Frumkin, B.B.Damaskin, A.A.Survila, J.Electroanalyt.Chem., 16, 493 (1968).
8. D.C.Grahame, R.Parsons, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1291 (1961).
9. J.M.Parry, R.Parsons, Trans.Faraday Soc., 59, 241 (1963).
10. Б.Б.Дамаскин, Л.Н.Кузнецова, Электрохимия, 14, 1058 (1978).
11. Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, Ж.физ.химии, 35, 1279 (1961).
12. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, Электрохимия, 3, 376 (1967).
13. Б.Б.Дамаскин, С.Вавржичка, Н.Б.Григорьев, Ж.физ.химии, 36, 2530 (1962).
14. Yu.V.Alekseev, Yu.A.Popov, Ya.M.Kolotyrkin, J.Electroanalyt.Chem., 62, 135 (1975); Электрохимия, 12, 907 (1976).
15. B.B.Damaskin, O.A.Petrij, V.V.Batnikov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, N.-Y., London, 1971, p.114.
16. С.Г.Майрановский, Ф.К.Игнатъева, ДАН СССР, 241, 623 (1978).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВΟΣСТАНОВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БУТАНА

Ф.И.Данилов, Л.Г.Сечин, В.Б.Образцов, С.А.Панасенко

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

Вопрос о влиянии природы разряжающихся металлических ионов на ингибирующие эффекты при адсорбции ПАВ неоднократно обсуждался в литературе. Однако справедливость проводимых сопоставлений кинетических данных, полученных, в основном, классическими методами вызывает в ряде случаев сомнение, поскольку некоторые эффекты оказываются скрытыми вследствие, например, того, что скорость процесса в полярографических условиях контролировалась диффузией.

В связи с этим с использованием кулоностатического и двухимпульсного гальваностатического методов было исследовано влияние адсорбции третичных производных бутана - трет-бутанола (ТБС), трет-бутиламина (ТБА) и трет-бутанкарбоновой кислоты (ТБК), молекулы которых характеризуются высокой степенью симметрии и сходны по строению и размерам, на кинетику электровосстановления ионов $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Tl(I)$. Последние отличаются величинами констант скоростей разряда в отсутствие ПАВ, размерами, зарядом и склонностью к специфической адсорбции. Полученные зависимости констант скоростей от степени заполнения поверхности электрода молекулами ПАВ свидетельствуют о существенном торможении всех электродных реакций, в том числе и $Tl(I) \rightarrow Tl(0)$ третичными производными бутана, не являющимися сильными ингибиторами. Отметим, что подобные эффекты зафиксированы впервые и это, по-видимому, связано с правильным выбором метода исследования.

Экспериментальные данные свидетельствуют о возрастании ингибирующего действия ПАВ на исследованные электродные процессы в ряду ТБК, ТБС, ТБА. Максимальный эффект последнего вполне закономерен, поскольку добавка адсорбируется на электроде в катионной форме (фоном во всех опытах служил раствор $1 M HClO_4$) и это увеличивает свободную энергию активации разряда за счет ψ' -эффекта. Ослабление ингибирующего

действия ТБК по сравнению с ТБС может быть связано либо с образованием адсорбированных комплексов деполаризаторов с ТБК, либо с частичной диссоциацией последней в адсорбированном состоянии.

Введение в исследуемые электролиты анионов хлора приводит к резкому ускорению электродных процессов, однако ингибирующий эффект k_{Θ}/k_0 ПАВ сохраняется во всем диапазоне Θ . Интересно, что наблюдаемые изменения k_{Θ}/k_0 при введении ионов хлора коррелируются с соответствующими изменениями величины специфической адсорбции анионов, вызванными их взаимодействием с органическим адсорбатом. Следовательно, возникающий при адсорбции ПАВ дополнительный потенциальный барьер практически не зависит от состава индифферентного электролита. Подобный вывод для быстрых процессов может быть сделан только на основании релаксационных измерений.

Полученные зависимости k_{Θ}/k_0 от Θ проанализированы по современным моделям, учитывающим влияние ПАВ на скорость электродной реакции и методом наименьших квадратов определены параметры уравнений. Оказалось, что степень воздействия ПАВ на реакции электровосстановления катионов снижается в ряду $Zn(II) > Ca(II) > Pb(II) > Tl(I)$. Поскольку адсорбция ингибитора оказывает влияние на концентрацию потенциалопределяющихся ионов в плоскости максимального приближения, указанная последовательность коррелируется со склонностью исследованных катионов к специфической адсорбции и их степенью гидратации. С другой стороны, химическая и электростатическая составляющие изменения свободной энергии активации стадии переноса заряда также определяются как зарядом иона, так и числом и природой молекул, находящихся в его внутренней координационной сфере. Совокупность этих представлений позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемые экспериментальные данные. При $\Theta \rightarrow 1$ механизм электродной реакции изменяется и замедленной становится стадия адсорбции или внедрения ионов. В этих условиях природа катионов еще в большей степени сказывается на энергетических параметрах процесса. Отметим, что при этом суммарная константа скорости практически не зависит от объемной концентрации ПАВ. Дальнейший рост последней вызывает увеличение скорости процесса, поскольку в нем начинают участвовать катионы с измененной сольватной оболочкой. Объемная пересольватация ионов $Ca(II)$ в растворе, содержащем 4 М ТБС, зарегистри-

рована нами с помощью ЯМР. Учет сольватно-гидратного равновесия позволяет получить выражение для наблюдаемого тока обмена, который оказывается зависящим от объемной концентрации ТЭС. Это выражение описывает увеличение тока обмена при росте концентрации ТЭС свыше 3 М.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Дж.И. Джапаридзе, В.А. Чагелишвили

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Количественное изучение адсорбции неорганических частиц на поликристаллических электродах наряду с шероховатостью поверхности осложнено также эффектами анизотропии точки нулевого заряда различных кристаллографических граней. Вследствие этого при решении вопроса о влиянии природы растворителя на адсорбцию веществ более надежными являются данные для ртутного электрода. В настоящей работе приведены результаты исследований специфической адсорбции катионов цезия на ртути из двухатомных спиртов, в частности, из этиленгликоля (ЭГ) и 1,2-пропиленгликоля (ПГ).

Адсорбция катионов цезия была изучена из растворов смешанных электролитов с постоянной ионной силой типа $c(I-m) M CsCl + mc M LiCl$ /1,2/, где c - ионная сила смешанного электролита, m - мольная доля активной добавки в смеси. Исследования были проведены при ионных силах $c = 0,01$ и $0,1$ М. Равновесные S, E -кривые (S и E - дифференциальная емкость и потенциал электрода) снимались с помощью низкочастотного импедансного моста /3/ при частоте 7 Гц. Заряд специфически адсорбированных катионов цезия q_1^+ рассчитывался по методу /2/.

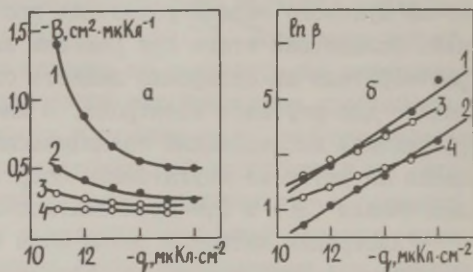
Адсорбционные параметры цезия (константа адсорбционного равновесия β и коэффициент отталкивательного взаимодействия между адсорбированными частицами B) были рассчитаны по методике /4, 5/ на основе сопоставления данных простой вириальной изотермы с данными вириальной изотермы, учи-

тывающей влияние Ψ^0 -потенциала на энергию адсорбции частиц

$$\ln(q_1/mc) + \Psi^0 F/RT = \ln \beta - 2Vq_1. \quad (I)$$

Зависимости V и $\ln \beta$ от заряда электрода q для ЭГ и ПГ представлены на рисунке. Из рисунка следует, что с изменением q и c наблюдается изменение величин V . При $q = \text{const}$ от c существенно зависит также величина $\ln \beta$. Результаты сопоставления величин q_1^+ с изотермой (I) указывают о наличии противоионов (Cl^-) в плотной части двойного электрического слоя (ДЭС). Расчет количества адсорбированного в плотный слой противоионов q_1^- по методу /4, 5/ показал, что с увеличением c в обоих растворителях q_1^- растет. Кроме того, адсорбция противоионов в ПГ больше, чем в ЭГ. Анализ экспериментальных данных, а также характер изменения q_1^- с ионной силой и природы растворителя показывают, что внедрение противоионов в плотный слой осуществляется посредством объемных ионных ассоциатов, наличие которых ранее было показано в работе /6/.

Рис. Зависимость величин V (а) и $\ln \beta$ (б) от заряда ртутного электрода. 1, 2 - ЭГ, $c=0,01$ и $0,1$ М; 3, 4 - ПГ, $c=0,01$ и $0,1$ М, соответственно.



Как показали соответствующие расчеты при $c = \text{const}$ и $q = \text{const}$, расстояния внешних плоскостей Гельмгольца имеют соотношение $x_{O_2}^{ПГ} > x_{O_2}^{ЭГ}$, что, очевидно, обуславливает уменьшение нейтрализующего действия ионов диффузного слоя на отталкивающее взаимодействие между адсорбированными частицами. Как известно, рост x_{O_2} при замене воды неводными растворителями обуславливает увеличение коэффициента V . Однако в двухатомных спиртах наблюдается обратное соотношение - $V^{ЭГ} > V^{ПГ}$, что позволяет предположить наличие в пределах плотного слоя пропиленгликолевых растворов большего количества ассоциатов цезия с противоионами. Противоионы в составе ассоциатов уменьшают отталкивающее взаимодейст-

вие между специфически адсорбированными катионами. На справедливость такого предположения указывает и то, что с ростом ионной силы смесей (увеличение количества ассоциатов) значение B уменьшается как в ЭГ, так и в ПГ. Кроме того, степень образования объемных ассоциатов в ПГ больше, чем в ЭГ, и поэтому влияние противоионов, втянутых в плотный слой, на величину B в ПГ сохраняется до более низких ионных сил смесей, чем в ЭГ (рисунок а). Таким образом, в двухатомных спиртах с изменением ионной силы меняется количество объемных ионных ассоциатов и количество противоионов в плотном слое. Вследствие этого $\ln \beta$ фактически характеризует суммарную энергию адсорбции различных частиц - ионов цезия и ассоциатов. Соотношение между ними меняется в зависимости от ионной силы смесей. Это должно привести к различным значениям $\ln \beta$ при $q = \text{const}$ и различных c . Этим и объясняется найденное в настоящей работе непостоянство $\ln \beta$ с ионной силой.

Характерным для изученных нами систем являются также аномально высокие значения параметра степени дискретности распределения зарядов в плотном слое λ . Для расчета λ мы использовали методику /7/, учитывающей лишь одну плоскость специфически адсорбированных ионов. При наличии в плотном слое дополнительной плоскости расположения специфически адсорбированных противоионов применение указанной методики определения λ , по-видимому, становится неприменимой.

В заключение можно отметить, что вириальная изотерма (I) с учетом явлений ионной ассоциации в плотном слое, в принципе, описывает специфику адсорбционного поведения цезия на ртути из двухатомных спиртов. Однако для строгого количественного изучения процессов адсорбции из неводных растворителей необходимым является усовершенствование теоретических представлений о структуре двойного электрического слоя.

Л и т е р а т у р а

1. H.D.Hurwitz, J.Electroanalyt.Chem., 10, 35 (1965).
2. E.Dutkiewicz, R.Parsons, J.Electroanalyt.Chem., 11, 100 (1966).
3. В.А.Чагелишвили, Дж.И.Джапаридзе, Сообщения АН ГССР, 82, 617 (1976).

4. B.Damaskin, U.Palm, M.Väärtnõu, J.Electroanal. Chem., 70, 103 (1976).
5. М.Вяэртнуу, М.Сальве, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып.44I, 39 (1978).
6. Дж.И.Лжапаридзе, В.В.Шавгулидзе, Электрохимия, 8, 1837 (1972).
7. D.C.Grahame, R.Parsons, J.Am.Chem.Soc., 83, 1291 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ SO_2 НА Pt/Pt ИМПУЛЬСНЫМИ МЕТОДАМИ

Г.Я.Диброва, Г.А.Елфимова, Г.А.Богдановский

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Анализ литературных данных /1/ свидетельствует о том, что при контакте твердых катализаторов с сернистым газом возможно образование разнообразных поверхностных структур. Этот вывод базируется главным образом на данных по адсорбции SO_2 при высоких или достаточно низких температурах. Сведения по адсорбции сернистого газа из жидкой фазы при комнатной температуре в литературе весьма ограничены.

При контакте раствора сульфита натрия в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ с Pt/Pt, отполяризованной до значений потенциалов, отбечающих двойнослойной области кривых заряжения, в системе возникают электрические сигналы, свидетельствующие об адсорбционных взаимодействиях. Указанные сигналы в координатах зависимости потенциала E от времени t выражаются сдвигом потенциала в положительную сторону, а в координатах зависимости тока I от t - появлением катодного нестационарного тока, быстро убывающего во времени. Непосредственно измеренные величины токов в максимуме I, t -кривых и вычисленные из E, t -кривых с помощью выражения $I = (\partial Q / \partial E) \cdot (\partial E / \partial t)$ ($\partial Q / \partial E$ - двойнослойная емкость по кривой заряжения, а $\partial E / \partial t$ - скорость сдвига потенциала в начальные моменты времени контакта вещества с электродом) хорошо согласуются между собой и мало зависят от исходного потенциала, пока последний находится в пределах двойного электрического слоя. Малая зависимость нестационарных токов от потенциала в соответствии

с законами электрохимической кинетики /2/ говорит о химическом характере взаимодействия сернистого газа с платиной и хорошо согласуется с представлениями о деоксидировании.

Интегрированием площади под I, t -кривой можно определить общее количество кислорода, образующегося при деоксидировании молекул SO_2 , а с учетом степени заполнения хемосорбированными частицами — оценить глубину деоксидирования одной молекулы SO_2 . Проведенные расчеты показывают, что деоксидирование SO_2 протекает в основном с отрывом двух атомов кислорода и возникновением частиц типа S .

Адсорбционный слой кроме продуктов деоксидирования содержит и определенное количество молекул SO_2 , не претерпевших диссоциативных видоизменений, но прочно удерживаемых поверхностью за счет донорно-акцепторной связи.

Исследования адсорбции сернистого газа методом дифференциальных кривых заряжения с использованием импульсной техники позволяют определить общую степень заполнения прочноадсорбированным веществом. Изучение адсорбции сернистого газа с использованием пилообразной формы импульса проводилось по двум программам. В программе 1 снятию кривых предшествовал скачок потенциала от потенциала адсорбции к нулевому значению с последующим снятием серии анодных кривых в интервале потенциалов 0–0,5 В. В программе 2 снятию I, E -кривых предшествовал скачок потенциала от потенциала адсорбции к значению 1,5 В с последующим снятием серии катодных кривых в интервале 1,5–0,5 В.

По данным, полученным по программе 1 в $0,3 \cdot 10^{-3}$ М растворе сернистого газа ($E^0 = 0,5$ В; $\tau_{адс} = 5$ мин; $v = 2$ В/с), если принять, что за время скачка вытеснение SO_2 , связанного с платиной донорно-акцепторной связью, не происходит, степень заполнения прочносвязанным веществом составляет 80% от монослоя, а общая степень заполнения, включающая и слабо-связанное вещество, достигает 90%. При этом полученные данные указывают на малую зависимость степени заполнения платины сернистым газом от потенциала адсорбции, а также на то, что максимум адсорбции лежит в области потенциалов, близких к потенциалу обратимого водородного электрода. Последнее свидетельствует о взаимодействии SO_2 с адсорбированным водородом, что, возможно, ускоряет процесс деоксидирования.

Зависимости степеней заполнения платины сернистым газом от потенциала адсорбции, полученные по программе 2, также указывают на максимальную адсорбцию SO_2 при потенциалах,

близких к нулю. Вместе с тем отмечается заметное снижение величин степеней заполнения, если потенциал адсорбции лежит при значениях более $I B$, что, вероятно, вызвано легкой окисляемостью сернистого газа.

Экспериментальные данные подтверждают окисляемость всего адсорбированного слоя и, соответственно, возможность полной регенерации поверхности.

Обобщение полученных результатов позволяет заключить:

1. В условиях, обеспечивающих максимальную адсорбцию сернистого газа, адсорбционный слой содержит хемосорбированные, невосстанавливаемые и легко окисляемые частицы типа S_2 , возникающие за счет диссоциативной адсорбции, восстанавливаемые и легко окисляемые молекулы сернистого газа, хемосорбированные за счет донорно-акцепторной связи, а также восстанавливаемые и легко окисляемые физически адсорбированные молекулы.

2. Адсорбция сернистого газа на платине в присутствии жидкой фазы в общих чертах аналогична его адсорбируемости из газовой фазы.

Л и т е р а т у р а

1. А.В.Машкина, Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы, Новосибирск, Изд-во "Наука", 1977.
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968, с.163.

О ВЛИЯНИИ АДСОРБЦИИ ПАВ НА МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Л.Э.Динабурская, Л.Н.Кодомской, А.В.Помосов
Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

Сложный процесс формирования оксида включает в себя наряду с электрохимическими реакциями на границах металл-оксид-электролит и такие явления, как миграция ионов алюминия и кислорода через объем оксида, а также растворение

барьерного слоя.

Согласно /1/, при контакте оксида с водным электролитом основной химической реакцией является хемосорбция гидроксильных групп. В этой связи можно предположить, что наряду с такими условиями процесса формирования анодных пленок как плотность тока, температура и состав электролита, существенное влияние должна оказывать и смачиваемость поверхности, которая зависит от присутствия в электролите ПАВ. Работы, появившиеся в литературе в последнее время, касаются, в основном, применения ПАВ для получения пленок с определенными физическими свойствами. Поэтому представляет интерес изучение влияния ПАВ на механизм образования и рост оксидных пленок.

Для исследования были выбраны поверхностноактивные органические вещества из класса алкиларилсульфонатов, обладающих повышенной поверхностной активностью и смачивающей способностью /2/. Адсорбция ПАВ оценивалась по результатам измерения дифференциальной емкости на поликристаллическом алюминиевом электроде в сернокислом электролите. Расчет степени заполнения проводился по методике /3/. Для случая адсорбции диизопропилнафталинсульфоната натрия (ДИНС) определена концентрация, соответствующая максимальной степени заполнения поверхности. Оценка влияния адсорбции на процесс переноса ионов через границы металл-оксид-электролит осуществлялась коммутаторным методом. На основании зависимости между поляризацией и электрическими полями в оксиде и на границах раздела определен вклад адсорбции ПАВ в величину поляризации. При этом предполагалось, что поле в оксиде однородно и потенциалы на границах не зависят от толщины слоя. Вклад $E_{гр}$ в общую величину поляризации определялся из соотношения $E = U_{окс} \cdot \delta + \Delta E_{гр}$ /3/, где $U_{окс}$ - средняя напряженность поля, δ - толщина слоя оксида, $\Delta E_{гр}$ - вклад границ в поляризацию. Расчет $\Delta E_{гр}$ показал, что в результате адсорбции ПАВ поляризация увеличивается на величину порядка 0,4-0,6. Увеличение поляризации при введении поверхностноактивных веществ в электролит, по-видимому, определяется возникновением добавочного электрического поля в гальваностатических условиях проведения процесса за счет адсорбции ПАВ.

Следует ожидать, что адсорбция ПАВ должна повлиять также на характеристики процесса прохождения ионов через оксидный слой. В таблице приведены данные расчета коэффициен-

тов A и B в уравнении Кабрера-Мотта $j = A \exp BE_a$, энергии активации E_a процесса переноса ионов через слой оксида и полуширины барьера.

Таблица
Изменение параметров процесса в присутствии ПАВ

Электролит	$A \cdot 10^3$, А/см ²	$B \cdot 10^6$, см/В	Полуширина барьера, А	Энергия активации, кДж/моль
Фон	2,88	1,31	2,10	85,0
20% H ₂ SO ₄	2,75	1,25	2,23	
20% H ₂ SO ₄	1,07	1,96	3,05	203,0
0,5 г/л ДНС	1,14	1,80	3,24	

Таким образом, расчет показал, что адсорбция ПАВ приводит к изменению основных параметров процесса переноса ионов через оксидный слой.

Полученные данные могут быть использованы для получения оксидных пленок с улучшенными электроизоляционными свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. K.J.Vetter, F.Gorn, *Electrochim.Acta*, **18**, 321 (1973).
2. Л.Юнг, Анодные оксидные пленки, Л., Изд-во "Энергия", 1967, с.66.
3. А.Шварц, Д.Перри, Д.Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, М., Изд-во "Иностранная литература", 1960, с.63.

ДВУМЕРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПРИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Г.А.Добреньков, А.Ф.Добрынина

Казанский химико-технологический институт им. С.М.Кирова

Явление двумерной конденсации, сопровождающее адсорбцию органических веществ на электродной поверхности, все чаще привлекает внимание исследователей благодаря его распространению на новый круг соединений. В настоящее время для эффектов такого рода предложены характеристики состояния адсорбционных слоев на электроде в широкой области потенциалов /1, 2/. На кривых дифференциальной емкости проявление двумерной конденсации обычно выражается существованием области низких значений предельной емкости, отсутствием или невысокими значениями пиков адсорбции-десорбции, скачкообразным изменением заполнения поверхности с ростом объемной концентрации адсорбата и др.

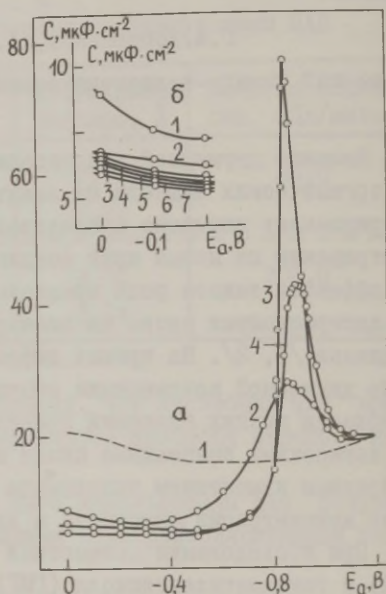
При исследовании совместной адсорбции диметиладипината (ДМА) и гексаметиленгликоля (ГМГ) на ртутном электроде авторами данного сообщения отмечено существенное дополнительное понижение дифференциальной емкости C в области потенциалов E преимущественной адсорбции указанных органических соединений.

В работах /3, 4/ было показано, что индивидуальные монослойные емкости ГМГ (1) и ДМА (2) одинаковы и составляют $6,5 \text{ мкФ/см}^2$. Как видно из рисунка, в случае совместной адсорбции ДМА и ГМГ при максимальном заполнении $\Theta = (\Theta_1 + \Theta_2) \rightarrow 1$, дифференциальная емкость электрода приобретает более низкие значения (кривые 4а и 7б). При этом катодный пик десорбции (кривая 4а) характеризуется промежуточным значением емкости по сравнению с индивидуальными величинами (опыты 2а и 3а при $\Theta_1^* = 0,93$ и $\Theta_2^* = 0,96$, соответственно).

Следует иметь в виду, что в аналогичных условиях при совместной адсорбции ДМА и циклогексанола (ЦГ) /5/, ГМГ и диэтилсебацината (ДЭС) отмеченные эффекты не наблюдаются. В этих случаях минимальные величины дифференциальных емкостей принимают промежуточные значения, а катодные пики десорбции оказываются выше пиков индивидуальных соединений. Попутно за-

метим, что последний случай (ГМГ + ДЭС) одновременно представляет пример взаимодействия соадсорбатов, когда молекулы одного из компонентов (ДЭС) находятся в конденсированном состоянии.

Рис. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в водном растворе 0,1 N Na_2SO_4 (Ia) с добавками: а) 2 - 0,05 M ГМГ ($\theta^* = 0,93$); 3 - 0,02 M ДМА ($\theta^* = 0,96$); 4 - 0,05 M ГМГ + 0,02 M ДМА; б) 1 - 0,05 M ГМГ; 2 - 0,02 M ДМА; 3-7 - 0,05 M ГМГ с добавками ДМА: 3 - 0,125 · 10⁻² ($\theta^* = 0,80$); 4 - 0,25 · 10⁻² ($\theta^* = 0,85$); 5 - 0,5 · 10⁻² ($\theta^* = 0,94$); 6 - 1 · 10⁻² ($\theta^* = 0,95$); 7 - 2 · 10⁻² M ($\theta^* = 0,96$).



Для рассмотрения состояния комбинированного адсорбционного слоя ГМГ и ДМА представленные на рисунке C, E -кривые были преобразованы в q, E -кривые. Величины зарядов q поверхности электрода при индивидуальной адсорбции соединений были определены методом прямого интегрирования (кривые 2а и 3а); в случае комбинированной адсорбции - методом прямого интегрирования с использованием усредненного значения адсорбционного скачка потенциала.

Общая модель плотной части двойного электрического слоя для исследуемого случая совместной адсорбции двух органических соединений предполагает использование соотношения [6/

$$K = \frac{q}{E_a - \psi_1} = K_0(I - \theta) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2 + \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2} \theta_3.$$

В этом уравнении K - интегральная емкость электрода; E_a - потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда; ψ_1 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца; K_0 - интегральная емкость фона (0,1 N водный раствор Na_2SO_4), K_1

и K_2 - интегральные емкости адсорбционных слоев индивидуальных соединений ГМГ (1) и ДМА (2); θ_1 и θ_2 - степени заполнения поверхности молекулами соадсорбатов (1) и (2); θ_3 - степень заполнения поверхности электрода адсорбционным слоем, составленным из двух параллельных поверхностей плоскоориентированных смешанных слоев молекул обоих соадсорбатов, при этом $\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3$.

Таблица

Характеристики адсорбционных слоев на ртути
при $\tau = 150$ сек и 21°C

№	Система	$-q$, $\frac{\text{МККЛ}}{\text{СМ}^2}$	K , $\frac{\text{МКФ}}{\text{СМ}^2}$ (опыт)	θ_1	θ_2	θ_3	K , $\frac{\text{МКФ}}{\text{СМ}^2}$ (расчет)
$E_a = -0,4$ В							
1.	Фон	7,5	24,0				
2.	0,05 М ГМГ (1)	6,1	15,5				
3.	0,02 М ДМА (2)	5,7	14,6				
4.	0,05 М ГМГ + + 0,02 М ДМА	4,7	12,0	0,50	0,50	0	15,0
5.	- " -			0,475	0,475	0	15,5
6.	- " -			0	0	1,0	7,5
7.	- " -			0	0	0,95	8,3
8.	- " -			0,237	0,237	0,475	11,9
$E_a = -0,9$ В							
9.	Фон	15,7	20,0				
10.	0,05 М ГМГ (1)	14,0	16,1				
11.	0,02 М ДМА (2)	14,0	16,1				
12.	0,05 М ГМГ + + 0,002 М ДМА	10,2	11,7	0	0	0,5	14,2
13.	- " -			0	0	1,0	8,5
14.	- " -			0,1	0,1	0,67	10,6
15.	- " -			0	0	0,67	12,3

Из приведенного выше соотношения видно, что рассматриваемому комбинированному адсорбционному слою соответствует модель четырех параллельных конденсаторов, между обкладками

которых находятся соответственно молекулы воды, ГМГ, ДМА и конденсированного единого слоя ГМГ и ДМА. В такой схеме одновременно предполагается, что четвертый конденсатор представляет модель двух последовательных конденсаторов с молекулами ГМГ и ДМА в качестве диэлектрических прослоек.

Результаты расчетов с учетом предложенной модели и данные эксперимента представлены в таблице для двух значений потенциала электрода. Хорошее согласие между опытом и расчетом наблюдается для комбинированного адсорбционного слоя системы 8 (потенциал $E_a = -0,40$ В) и системы 15 (потенциал $E_a = -0,90$ В). Отсюда следует, что в области максимальной адсорбции ГМГ и ДМА комбинированный слой представляет собой совокупность участков поверхности, заполненных частично мономолекулярными слоями ГМГ (θ_1) и ДМА (θ_2), частично двухслойными ассоциатами ГМГ и ДМА (θ_3). Последние, по-видимому, следует рассматривать как продукты трехмерной конденсации в адсорбционном слое.

Вблизи потенциала десорбции комбинированного слоя, где суммарное заполнение поверхности $\theta = \theta_3 = 0,67$ (q, E-зависимости), в состав адсорбционного слоя входят лишь молекулы растворителя ($1 - \theta = 0,33$) и ассоциаты ГМГ и ДМА. Из таблицы видно, что представления о других структурах комбинированного адсорбционного слоя (системы 4-7 и 12-14) не согласуются с опытными значениями интегральных емкостей электрода.

Рассматриваемая выше специфика адсорбционного поведения ГМГ и ДМА находит объяснение в почти полном структурном соответствии молекул соадсорбатов. В моделях обеих молекул по Стюарту-Бриглебу можно отметить одинаковую протяженность неполярных участков центральных групп атомов и определенную локализацию полярных атомов кислорода в молекулярных цепях соединений. Эти обстоятельства создают особо благоприятные условия для проявления межмолекулярных аттракционных взаимодействий между плоскоориентированными молекулами двух веществ у поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия*, 13, 816 (1977).
2. Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Федорович, *Электрохимия*, 15, 114 (1979).

3. Г.А.Добренъков, Л.Т.Гусева, *Электрохимия*, 14, 764 (1978).
4. Г.А.Добренъков, Л.Т.Гусева, *Электрохимия*, 15, 1212 (1979).
5. Г.А.Добренъков, А.Ф.Добрынина, *Электрохимия*, 15, 1777 (1979).
6. Г.А.Добренъков, Л.Т.Гусева, *Электрохимия*, 11, 1721 (1975).

ОБ ОЦЕНКЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА,
ПОКРЫТОГО ТОНКИМ СЛОЕМ ПОЛУПРОВОДНИКА

А.Г.Дубинин

Шелковский филиал ВНИИ Химических средств
защиты растений

Многие окислы, образующиеся на поверхности индифферентного электрода при анодной поляризации или определенным образом нанесенные на инертную подложку (окисные электроды), обладают полупроводниковыми свойствами и отличаются величиной и характером проводимости /1-3/. Часто толщина окисного слоя d оказывается меньше таковой для пространственного заряда данного полупроводника L . Кроме того, особенно для анодных окисных пленок при увеличении приложенного потенциала E происходит рост d .

В связи с этим представляло интерес попытаться оценить в рассматриваемых условиях изменение поверхностного потенциала E_s на границе раздела фаз полупроводниковая окисная пленка-электролит при варьировании E . Естественно, что реальные окисные пленки представляют собой достаточно сложные образования, поэтому для упрощения будем предполагать, что окисный слой является однородным и потенциал в нем изменяется монотонно.

Известно, что зависимость E в данной точке пространственного заряда от расстояния x этой точки до поверхности металла описывается уравнением Пуассона /4-6/

$$d^2E(x)/dx^2 = -e[n_0 - n(x)] / \epsilon \epsilon_0 \quad (I)$$

При условии $d < L$ с точностью до $\exp[-E(x)/kT]$ общее решение уравнения (I) имеет вид

$$E(x) = -en_0(d-x)^2/2\epsilon\epsilon_0 + C_1(d-x) + C_2 \quad (2)$$

Постоянные интегрирования C_1 и C_2 находим из граничных условий

$$E(d) = E_s$$

$$E'(0) = dE/dx|_{x=0} = en_0/\epsilon\epsilon_0$$

и после подстановки их в уравнение (2) имеем

$$E(x) = -en_0(d-x)^2/2\epsilon\epsilon_0 - en_0(L-d)(d-x)/\epsilon\epsilon_0 + E_s \quad (3)$$

При $x = 0$ $E(0) = E$. Тогда

$$E = +en_0d^2/2\epsilon\epsilon_0 - en_0Ld/\epsilon\epsilon_0 + E_s \quad (4)$$

Определив d при данном E , например, из эллипсометрических или интерферометрических измерений, а ϵ — по предельной емкости окисных пленок /7/, можно оценить значение E_s и сравнить его с рассчитанной более сложным образом при помощи методов статистической физики E_s /8/ или с величиной E_s' /9/.

В связи с тем, что на различных электродах картина роста окисного слоя при изменении E должна, в принципе, быть различной, то в более общем виде уравнение (4) предстанет в виде

$$E = +en_0[f(E)]^2/2\epsilon\epsilon_0 - en_0L[f(E)]/\epsilon\epsilon_0 + E_s \quad (5)$$

и при условии знания $d = f(E)$ можно выделить три случая

$$dE_s/dE > 0 \quad , \quad dE_s/dE = 0 \quad , \quad dE_s/dE < 0 \quad .$$

Наиболее интересен третий случай, когда приращение окисного слоя при данном изменении ΔE может оказаться большим, чем та часть слоя пространственного заряда в окисле, которая должна соответствовать этому ΔE , т.е. когда с увеличением E происходит снижение E_s ; а именно значения E_s обуславливают протекание определенных электродных процессов, включая адсорбционные явления и электрохимические реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Юнг, Анодные окисные пленки, Л., Изд-во "Энергия", 1967.
2. В.И.Веселовский, А.А.Раков, Э.В.Касаткин, А.А.Яковлева, Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, М., Изд-во "Наука", 1972, с.132.
3. А.А.Кабанов, Е.М.Зангель, Успехи химии, 44, 194 (1975).

4. В.А.Мямлин, Ю.В.Плесков, Электрохимия полупроводников, М., Изд-во "Наука", 1965, с. 3, 23.
5. А.Ф.Иоффе, Физика полупроводников, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1957.
6. В.И.Фистуль, Введение в физику полупроводников, М., Изд-во "Высшая школа", 1975, с.199.
7. Е.П.Мацас, В.С.Маштаков, О.В.Снитко, В.И.Чайкин, Электрохимия, 12, 431 (1977).
8. А.М.Кузнецов, Р.Р.Догонадзе, Изв. АН СССР, серия химическая, 12, 2140 (1964).
9. М.Грин, Новые проблемы современной электрохимии, М., Изд-во "Иностранная литература", 1962, с.378.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.А.Евсеева, Г.А.Китаев, О.С.Лебедева

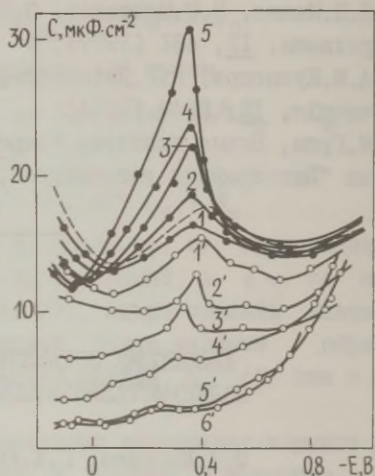
Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

На поликристаллическом медном электроде изучалась адсорбция ряда катионов на основе алифатических аминов – метиламмония (МА), гептиламмония (ГА) и додециламмония (ДА) в виде хлоридов. Мостовым методом измерялась дифференциальная емкость C медного (марки МО) электрода в 0,25 М растворе Na_2SO_4 при частоте 120 Гц. Электрод поляризовался от стационарного потенциала E в катодную сторону. Подготовка поверхности производилась согласно /1/, вода и реактивы очищались, как принято при емкостных измерениях.

На рисунке приведены C, E -кривые, полученные в присутствии ДА и МА (кривые для ГА по характеру совпадают с последними). Минимум емкости в растворе фона при потенциалах $-60 \pm \pm 20$ мВ отвечает п.н.з. медного электрода /1, 2/. Горб при потенциалах $-350 - -400$ мВ связан с десорбцией сульфат-иона /3, 4/. В присутствии ДА общий вид кривых сохраняется, но по мере повышения концентрации емкость уменьшается, а горб слегка сдвигается в положительную сторону и сглаживается, что можно объяснить вытеснением сульфат-ионов хлоридом ДА. Для

остальных двух катионов ход кривых совпадает с описанным только при малых заполнениях. Начиная с некоторой концентрации катиона пик емкости растет как по высоте, так и по ширине, причем потенциал пика не зависит от концентрации. После спада C, E -кривые сливаются с фоновыми.

Рис. C, E -кривые в 0,25 М растворе Na_2SO_4 (пунктир) и в присутствии МА (1-5) и БА (1'-6'). Концентрация МА: 1 - $0,25 \cdot 10^{-5}$; 2 - $0,5 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1 \cdot 10^{-5}$; 4 - $2 \cdot 10^{-5}$; 5 - $5 \cdot 10^{-5}$. Концентрация БА: 1' - $2 \cdot 10^{-5}$; 2' - $3 \cdot 10^{-5}$; 3' - $5 \cdot 10^{-5}$; 4' - $1 \cdot 10^{-4}$; 5' - $5 \cdot 10^{-4}$; 6' - $6 \cdot 10^{-4}$ М.



Объяснить кривые можно следующим образом. При стационарном потенциале поверхность меди заряжена положительно, поэтому катион ориентирован своей полярной частью в сторону воды и удерживается на поверхности своей углеводородной частью за счет дисперсионных сил. При катодной поляризации начиная с некоторой величины потенциала кулоновское притяжение полярной группы превосходит дисперсионные силы и происходит перестройка двойного слоя, что вызывает появление максимума на C, E -кривой, растущего с концентрацией катиона. С ростом концентрации эта перестройка наступает даже при положительном (относительно п.н.з.) потенциале, поскольку SO_4^{2-} -ионы, специфически адсорбирующиеся в этой области, усиливают кулоновское притяжение катионов [5]. Десорбция катионов происходит, по-видимому, в интервале потенциалов -250 - -350 мВ, и ее максимум сливается с пиком переориентации. В пользу этого толкования свидетельствует тот факт, что восходящая ветвь пика растянута по потенциалу значительно сильнее, чем нисходящая. Видимому слиянию максимумов способствует растянутость пиков, свойственная измерениям на поликрист-

таллических электродах. При равных заполнениях величина емкости в пике для МА примерно на 40% больше, чем для ГА, поскольку на катоде МА с его малым углеводородным радикалом адсорбируется сильнее, чем ГА /6/.

Иной характер адсорбции ДА связан со следующим. Хлорид ДА – соль очень слабого основания и сильной кислоты, она способна гидролизываться с образованием амина /7/. В исследуемом нейтральном растворе ДА должен преимущественно находиться в форме додециламина, который и адсорбируется на электроде. Алифатические амины с длинным углеводородным радикалом адсорбируются на медном электроде неполярным концом /8/, поэтому поляризация не вызывает переориентации додециламина. При его адсорбции на поверхности толщина двойного слоя больше, а диэлектрическая проницаемость меньше, чем для МА и ГА, поэтому он должен снижать емкость значительно сильнее, чем эти катионы, что и наблюдается в действительности (таблица).

На основании модели двух параллельных конденсаторов производился расчет степени заполнения θ при потенциале +100 мВ, т.е. положительнее п.н.з. Для МА и ГА при малых θ (кривая I) справедлива изотерма Лэнгмюра, при достаточно

больших (кривые 3-5) – изотерма Фрумкина. Аттракционная постоянная a равна соответственно -1,1 и -0,4. Более сильное взаимное отталкивание катионов МА связано с тем, что вблизи электрода диэлектрическая проницаемость воды, гидратирующей NH^+ -группы и ослабляющей их взаимодействие, падает. Адсорбция ДА описывается изотермой Фрумкина. При малых заполнениях аттракционная постоянная равна 0,6, при достаточно больших 1,2, что объясняется способностью аминов к образованию ассоциатов /9/.

Из таблицы следует, что в отсутствие кулоновского взаимодействия с удлинением углеводородного радикала энергия адсорбции возрастает.

Таблица
Параметры адсорбции при
потенциале +100 мВ

Катион	$C_{\text{нас}}^2$ мкФ/см ²	a	B , л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
МА	11,8	-1,1	880	26,3
ГА	10,3	-0,4	1200	27,1
ДА	2,2	0,6	9800	32,2

Л и т е р а т у р а

1. Л.Я.Егоров, И.М.Новосельский, Электрохимия, 6, 521 (1970).
2. В.Л.Хейфец, Б.С.Красиков, ДАН СССР, 109, 586 (1966).
3. F.G.Houtermans, D.Vincent, G.Wagner, Z.Elektrochem., 56, 944 (1952).
4. Л.Я.Егоров, И.М.Новосельский, Электрохимия, 6, 869 (1970).
5. Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина, Электрохимия, 5, 124 (1969).
6. Р.И.Каганович, В.М.Герович, Электрохимия, 2, 977 (1966).
7. К.Сазерленд, И.Уорк, Принципы флотации, М., "Металлург-издат", 1958, с.229.
8. J.O'M. Bockris, D.A.Swinkels, J.Electrochem.Soc., 111, 736 (1964).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА МОНО- И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА УГОЛЬНОМ НОСИТЕЛЕ

Н.А.Закарина, Н.Ф.Токтабаева, В.П.Куйдина

Институт органического катализа и электрохимии АН Каз.ССР

Активация водорода является одной из стадий электрокаталитических и каталитических реакций с его участием, протекающих на поверхности платиновых металлов. В связи с этим, выяснение закономерностей адсорбции водорода является важным этапом для создания электродов-катализаторов с заданными свойствами. В настоящем сообщении изложены результаты изучения адсорбции водорода на моно- (33 \AA) и полидисперсных Pt/C-электродах, а также адсорбция и растворение водорода на моно- (75 \AA) и полидисперсных Pd/C-электродах электрохимическими методами. Монодисперсные Me/C-электроды готовились путем пропитки угольного волокна золями платины и палладия с заданным размером металлических частиц, полученными при жидкофазном восстановлении H_2PtCl_6 или H_2PdCl_4 цитратом натрия. Полидисперсные образцы были приготовлены пропиткой носителя растворами H_2PtCl_6 и Na_2PdCl_4 с последующим восстановлением в токе водорода.

Показано, что количество водорода и удельная поверхность S катализатор с одним и тем же размером частиц платины (33 \AA), нанесенных на разные марки "углена", приблизительно одинаковы (табл. I).

Таблица I

Адсорбция водорода моно- (33 \AA) и полидисперсными Pt/C-электродами при 293 К

Электрод	Потенциал конца водородной области, В	Количество $H_{адс}$, 10^{19} ат/г Pt	$S, \text{ м}^2/\text{г Pt}$		$d_{ср}, \text{ \AA}$		Теплота адсорбции, ккал/моль ($\theta=0,1-0,6$)
			по I, E-кривым	по кривым заряжения	по I, E-кривым	по кривым заряжения	
1% Pt/C* (33 \AA)	0,26	102,3	79,1	82,5	35	34	100-4,5
1% Pt/C** (33 \AA)	0,20	118,9	91,8	84,8	31	33	7,8-5,4
поли-1% Pt/C*	0,26	88,4	68,3	69,3	41	40	8,9-4,5
поли-1% Pt/C**	0,20	89,5	64,7	48,2	43	58	7,8-3,3

C^* и C^{**} - две различные марки угольного волокна.

Поверхности, рассчитанные по кривым заряжения и потенциодинамическим кривым, колеблются в пределах $79,1-91,8 \text{ м}^2/\text{г Pt}$. Диаметр кристаллитов платины ($d_{ср}$), определенный исходя из поверхности по адсорбции водорода, составил для двух образцов монодисперсных катализаторов 31 и 35 \AA . При расчетах принималось, что адсорбция происходит в атомарной форме и на каждом поверхностном атоме платины адсорбируется один атом водорода. Таким образом, при нанесении платины из золя с размерами металлических частиц $32-33 \text{ \AA}$, сохраняется заданная монодисперсность платины.

На полидисперсных Pt/C-катализаторах количество адсорбированного водорода ниже, чем на монодисперсных. Средний размер частиц составил $40-42 \text{ \AA}$, эти катализаторы содержат более крупные частицы платины по сравнению с монодисперсными.

Теплоты адсорбции водорода на моно- и полидисперсных

образцах катализаторов различаются не более, чем на 1-2 ккал/моль.

Потенциодинамические кривые монодисперсного 1% Pd/C-электрода с размером частиц 75 Å имеют характерный вид с площадкой ионизации растворенного водорода и максимумом ионизации адсорбированного водорода. Сравнение количества растворенного и адсорбированного водорода на моно- и полидисперсных Pd/C-электродах показало, что с уменьшением размера частиц количество растворенного водорода падает, а адсорбированного увеличивается (табл.2).

Таблица 2

Влияние метода приготовления и дисперсности палладиевых катализаторов на сорбцию водорода при 293 К

Электрод	Потенциал конца водородной области, В	Количество		Поверхность м ² /г Pd (по I, E-кривым)	Средний размер частиц, Å	
		$N_{\text{раст}} \cdot 10^{19}$, ат/г Pd	$N_{\text{адс}} \cdot 10^{19}$, ат/г Pd		I, E-кривые	электронная микроскопия
1% Pd/C* (75Å)	0,64	79,7	93,2	70,1	71	-
1% Pd/C** (75Å)	0,65	167,0	80,7	60,8	82	75
1% Pd/C* (75Å) Тв-473 К	0,64	146,5	79,1	56,0	90	-
поли-1% Pd/C*	0,55	34,1	109,7	83,2	60	-

Поверхность, рассчитанная по хемосорбции водорода, составляет для двух образцов катализаторов 70,1 и 60,8 м²/г Pd, которым соответствует средний размер кристаллитов 71 и 82 Å. Монодисперсные катализаторы показали высокую термическую стабильность по сравнению с полидисперсными.

Для платиновых и палладиевых катализаторов показано, что расчетная дисперсность, найденная по хемосорбции водорода, хорошо совпадает с результатами электронномикроскопических измерений.

Таким образом, монодисперсные катализаторы обладают более высокой термической стабильностью и сорбционной способностью по водороду.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА 5% Rh-Mo/УГЛЕН-ЭЛЕКТРОДАХ

Г.Д.Закумбаева, Л.А.Бекетаева, З.И.Азербаетова

Институт органического катализа и электрохимии АН Каз.ССР

Биметаллические электроды-катализаторы на основе родия мало исследованы. Вместе с тем они могут проявлять новые каталитические свойства, в частности, в реакциях с участием водорода. В данной работе потенциодинамическим методом изучено состояние адсорбированного водорода на 5% Rh-Mo/углен-электродах-катализаторах.

Электроды-катализаторы готовились методом пропитки углена водным раствором смеси хлорида родия и молибдата аммония, восстанавливали в токе водорода, отмывали от ионов Cl^- . Электроды закреплялись при помощи специальной конструкции, состоящей из позолоченных Pt-пластинок, соединенных позолоченной Pt-проволокой. Применение позолоченной платины связано с тем, что золото не адсорбирует водород и не вносит ошибку в измерения. Температуру восстановления электродов варьировали от 200 до 500 $^{\circ}C$. Содержание молибдена в активной фазе изменяли от 5 до 20%. I, E-кривые снимались в I и H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 0,25 мВ/сек. В этих условиях процесс адсорбции водорода обратим, кривые хорошо воспроизводятся.

Введение молибдена в состав электрода-катализатора влияет на количество и соотношение форм адсорбированного водорода. На 5% Rh/углен-электроде обнаружены две формы $H_{адс}$, причем преобладает водород с высокой энергией связи (25,2-45,8 кДж/моль). С увеличением содержания молибдена в составе активной фазы количество $H_{адс}$ сокращается и на электроде, содержащем 80% Rh-20% Mo, практически отсутствует вторая форма адсорбированного водорода (таблица). Необходимо отметить, что 5% Mo/углен-электрод не адсорбирует водород.

Количество и соотношение форм адсорбированного водорода и его теплоты адсорбции зависят от температуры восстановления. При 200 или 300 $^{\circ}C$ присутствие молибдена в составе электрода практически не изменяет количество адсорбированного водорода и его теплоту адсорбции (таблица). Иная кар-

Таблица

Влияние молибдена на свойства 5% Rh-Mo/углен-электрода

Содержание молибдена, %	Температура восстановления, °C	Теплота адсорбции, ккал/моль	Количество $H_{адс}$, мл/г Σ Me		Количество $H_{адс}$, Кл/г Rh
			I форма	II форма	
0	200	10,8-4,3	4,6	10,9	131,4
5	"	10,8-3,3	4,6	10,8	131,4
10	"	10,8-3,3	4,5	10,9	133,4
20	"	10,2-3,3	4,6	11,0	135,0
100	"	-	-	-	-
0	300	10,4-3,3	4,6	7,6	114,8
5	"	10,0-3,3	4,6	7,4	115,1
10	"	9,4-2,2	4,6	7,2	108,0
20	"	8,9-2,2	4,6	7,0	106,2
100	"	-	-	-	-
0	400	10,2-3,3	3,8	3,4	61,9
5	"	10,0-3,3	3,3	2,8	60,0
10	"	8,9-3,2	3,2	1,2	31,6
20	"	6,3-2,2	3,2	-	21,0
100	"	-	-	-	-
0	500	10,0-3,3	2,9	2,9	54,5
5	"	9,2-2,2	2,9	2,6	52,3
10	"	8,9-2,2	2,8	1,5	33,0
20	"	6,3-2,2	2,8	-	20,0
100	"	-	-	-	-

тина наблюдается при температурах восстановления при 400 и 500°C (таблица). Рентгеноструктурный анализ показал, что при $T_{восст} < 400^\circ C$ родий и молибден не образуют твердых растворов, а находятся на носителе в виде смеси. Количество адсорбированного водорода, рассчитанное на грамм Rh, в этих условиях практически не изменяется, т.е. при низкотемпературных термообработках молибден не оказывает влияния на адсорбционные свойства родия. При $T_{восст} > 400^\circ C$ количество $H_{адс}$ (Кл/г Rh) с увеличением содержания молибдена падает примерно в 3 раза. По-видимому, при высоких температурах восстановления часть родия взаимодействует с молибденом с образованием поверхностных кластеров Rh-Mo. Взаимодействие

Rh—Mo в первую очередь идет с участием самых активных центров поверхности кристаллов родия, что приводит к уменьшению количества водорода с высокой теплотой адсорбции. Имеется корреляция между содержанием молибдена в электроде и количеством водорода с низкой энергией связи.

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ОБНОВЛЯЕМОГО ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

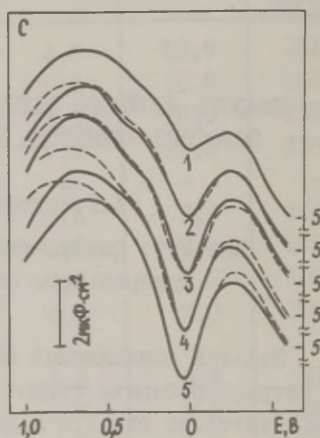
А.Г.Зелинский, Б.П.Толочко

Институт физико-химических основ переработки
минерального сырья Сиб.отд. АН СССР

Золотой обновляемый электрод в ацетонитрильном растворе тетрафторобората тетраэтиламмония в области потенциалов приблизительно от 1,0 В до -0,7 В (потенциалы приводятся относительно водного насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения) можно рассматривать как идеально поляризуемый. В этой области потенциалов на зависимости измеряемой импедансным методом емкости от потенциала в растворах с концентрацией от 0,03 М до 0,002 М наблюдается минимум, обусловленный диффузностью двойного электрического слоя. Положение минимума при потенциале $E = 0,02 \pm 0,02$ В практически не изменяется при изменении концентрации раствора, а значения емкости C , определенные в минимуме C, E -кривой для различных концентраций удовлетворительно укладываются на прямую линию в координатах $I/C, I/C_d$, где C_d - емкость диффузной части двойного слоя, рассчитанная по теории Гуи-Чапмена. Полагая, что величина наклона прямой $I/C, I/C_d$ обусловлена шероховатостью электрода, аналогично Грэму, были рассчитаны теоретические C, E -кривые для растворов с разной концентрацией. В расчетах использовались значения емкости плотной части двойного слоя, найденные из измерений в 0,03 М растворе. Результаты сопоставления измеренных и рассчитанных по модели Гуи-Чапмена-Грэма значений емкости двойного слоя представлены на рисунке в зависимости от потенциала электрода. Хорошее согласие этих значений в области миниму-

ма С,Е-кривых свидетельствует о том, что потенциал нулевого заряда золота в ацетонитрильных растворах специфически неадсорбирующегося электролита расположен вблизи 0,02 В, а строение двойного электрического слоя обновляемого золотого электрода в таких растворах может быть описано указанной моделью.

Рис. Зависимости измеренных и рассчитанных по теории Гуи-Чапмена-Грэма (пунктир) значений емкости двойного слоя от потенциала и концентрации раствора: 1 - 0,03; 2 - 0,01; 3 - 0,005; 4 - 0,003; 5 - 0,002 М.



При интерпретации результатов изучения двойного слоя твердых электродов важное значение имеет информация о состоянии кристаллической решетки в поверхностном слое электрода. Такая информация для обновляемого электрода становится доступной при его изучении методами рентгеноструктурного анализа с применением синхротронного излучения. Аппаратурное оформление и характеристики источника приведены в работе /1/. Результаты исследования обновляемого путем среза электрода свидетельствуют о том, что в поверхностном слое свежееобновленного электрода присутствует металл в аморфном состоянии. Размеры блоков когерентного рассеяния, соответствующих структурам с низкими индексами имеют порядок 50–60 ангстрем, соотношение площадей занимаемых структурами с разной кристаллографической ориентацией отличается от их соотношения в отожженном образце. Это дает основание предположить, что на обновляемом электроде эффекты, связанные с влиянием кристаллографической неоднородности поверхности металла на емкость двойного слоя не являются доминирующими.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Гончаренко, Н.А.Мезенцев, А.С.Соколов, А.В.Сухоруков, Б.П.Толочко, М.А.Шеромов, И.Г.Фельдман, Дифрактометр синхротронного излучения для исследования быстропротекающих процессов, Препринт ИЯФ СО АН СССР, Новосибирск, № 81-32, 1981.

АДСОРБЦИЯ СУРЬМЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ АНТИМОНИТОВ НА ОКСИДЕ И ГИДРОКСИДЕ КАДМИЯ И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.В.Кадникова, И.А.Казаринов, Л.А.Львова, Д.К.Грачев
Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

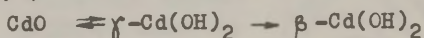
В последние годы оксид сурьмы используется наряду с окислами никеля в качестве технологической добавки в активную массу кадмиевого электрода щелочных аккумуляторов. Это обусловлено, во-первых, способностью оксида сурьмы подавлять процесс гидратации оксида кадмия в щелочных растворах /1, 2/, во-вторых, его высоким активирующим действием /2/. Однако, природа взаимодействия растворимых продуктов оксида сурьмы с оксидом и гидроксидом кадмия, механизм активирующего действия сурьмы на работу кадмиевого электрода еще не изучены.

В настоящей работе с целью выяснения механизма антигидратационного действия оксида сурьмы на оксид кадмия был изучен процесс адсорбции антимоит-ионов из щелочных растворов на оксидных соединениях кадмия. Концентрация сурьмы в образцах Sb_2O_3 и $Sb(OH)_3$, а также в растворе определялась фотокolorиметрически.

Проведенные исследования показали, что между оксидом или гидроксидом кадмия и антимоит-ионами в растворе имеет место специфическое взаимодействие. Концентрация сурьмы в образцах зависит от ее концентрации в растворе и может изменяться от сотых долей процента по отношению к кадмию до

нескольких десятков процентов.

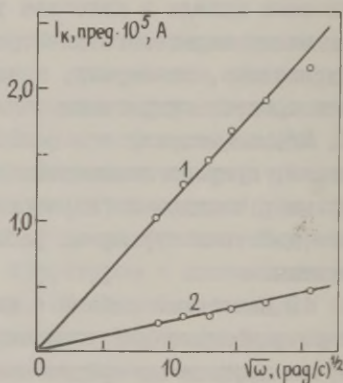
Резкое торможение процесса гидратации оксида кадмия при его обработке в антимонитных растворах наблюдается уже в присутствии сотых долей процента сурьмы в образцах. Малые количества сурьмы в образцах и зависимость его от концентрации сурьмы в растворе свидетельствуют об адсорбционной природе взаимодействия антимонитных ионов с оксидом кадмия. Учитывая то обстоятельство, что процесс гидратации оксида кадмия в щелочных растворах протекает при непосредственном участии растворимых продуктов — гидроксокадматных комплексов по схеме /3/



было высказано предположение о снижении скорости химического растворения оксида кадмия вследствие специфической адсорбции антимонит-ионов. В результате этого и наблюдается резкое торможение процесса гидратации оксида кадмия.

Для доказательства этого предположения с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом /4/ было проведено сравнительное изучение скорости химического растворения в 8,1 М КОН оксида кадмия и обработанного в антимонитном растворе оксида кадмия (концентрация сурьмы в образце составляла 0,05 %вес.).

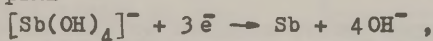
Рис. Зависимость предельного тока восстановления на кольцевом электроде растворимых продуктов анодного растворения кадмия от скорости вращения электрода в отсутствии (1) и в присутствии (2) в образце соединений сурьмы.



Как видно из рисунка, на котором приведена зависимость предельного тока катодного восстановления на кольцевом электроде растворимых продуктов от $\sqrt{\omega}$, наличие в образце соединений сурьмы (кривая 2) приводит к резкому снижению скорости химического растворения оксида кадмия. Такой эффект

может быть обусловлен не только ингибирующей адсорбцией антимо-нит-ионов на оксиде кадмия, но и образованием в результате хемосорбции труднорастворимых поверхностных соединений оксида кадмия с сурьмой.

Снижение скорости химического растворения оксидных соединений кадмия в антимо-нитных растворах приводит также к торможению электродных процессов на кадмиевом электроде на первых циклах его работы, что проявляется как в увеличении анодной и катодной поляриза-ций, так и в снижении электрохи-мической емкости электрода. Это хорошо согласуется с современными представлениями о механизмах анодного и катодного процессов на кадмиевом электроде, протекающих с участием растворимых промежуточных продуктов - гидроксокадматных комплексов /5, 6/. Однако, в процессе катодного восстановления оксидных соединений кадмия имеет место и электрохимическое превращение сурьмы



что в конечном счете приводит к образованию твердых раство-ров или сплавов кадмия с сурьмой. Именно в металлическом состоянии сурьма оказывает активирующее влияние на работу кадмиевого электрода в процессе циклирования.

Таким образом, торможение процесса гидратации оксида кадмия в щелочных растворах с добавкой оксида сурьмы связа-но с адсорбцией антимо-нит-ионов из раствора, приводящей к снижению скорости химического растворения оксида кадмия. Ак-тивирующее влияние соединений сурьмы на работу кадмиевого электрода обусловлено электрохимическим превращением ад-сорбированных на поверхности электрода тетрагидроксоантимо-нитных комплексов.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Розовский, Н.А.Соловьева, Г.В.Самойлова, Г.Г.Тихоно-ва, А.В.Бутягина, Авт.свид.СССР № 528644. Булл. изобр. 1976, № 34, с.133.
2. И.А.Казаринов, Н.В.Кадникова, Л.А.Львова, Ж.прикл.химии, 51, 1950 (1978).
3. И.А.Казаринов, Р.Э.Тугушев, Л.А.Львова, И.К.Кучкаева, Н.В.Кадникова, Ж.прикл.химии, 50, 2359 (1977).
4. Л.А.Львова, И.А.Казаринов, Г.В.Сучкова, И.Л.Иванова, Элек-трохимия, 15, 1051 (1979).

5. И.А.Казаринов, Л.А.Львова, Д.К.Грачев, Ю.И.Объедков, Электрохимия, 10, 964 (1974).
6. И.А.Казаринов, Н.В.Кадникова, Л.А.Львова, Электрохимия, 16, 809 (1980).

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА И ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДА НА СОСТАВ
ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В.Е.Казаринов, В.С.Багоцкий, Ю.Б.Васильев
В.Н.Андреев, С.А.Кулиев

Институт электрохимии АН СССР

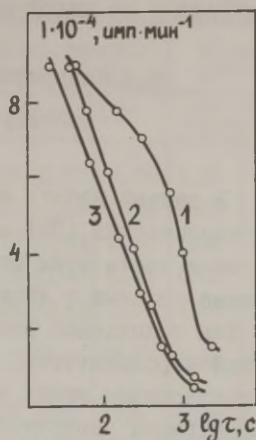
В настоящей работе методами меченых атомов с использованием ^{14}C , сложных потенциодинамических импульсов, i, E -, E, τ - и i, τ -кривых исследованы основные закономерности адсорбции, электроокисление и стехиометрический состав хемосорбированных частиц формальдегида на платиновых и родиевых электродах.

На платиновом электроде в случае адсорбции формальдегида при $E = 0,4$ В показано, что на окисление одной частицы расходуется около двух электронов, т.е. это соответствует стехиометрическому составу частицы $\overset{\text{CO}}{\times\times}$.

С помощью катодных кривых заряжения установлено, что при смещении потенциала электрода в $0,5$ М H_2SO_4 от $0,4$ В до $0,05$ В частицы, адсорбированные при $0,4$ В, восстанавливаются и для своего восстановления требуют около одного атома водорода в расчете на одну углеродсодержащую частицу. Восстановленные частицы по своему поведению полностью идентичны частицам, хемосорбированным в водородной области потенциалов и частицам, хемосорбированным при разомкнутой цепи. Такие частицы требуют для окисления около 3-х электронов на частицу и это соответствует стехиометрическому составу частицы $\overset{\text{COH}}{\times\times}$. Было установлено также, что частицы состава $\overset{\text{CO}}{\times\times}$ и $\overset{\text{COH}}{\times\times}$ характеризуются одинаковыми значениями потенциалов площадок электроокисления и имеют практически одинаковые скорости электроокисления при проведении процесса в потенциостатических условиях.

На родиевом электроде скорость адсорбции формальдегида максимальна при $E = 0,15$ В и снижается при сдвиге потенциала как в катодную, так и в анодную стороны.

Рис. Кинетика окисления хемосорбированных частиц при $E = 0,55$ В в растворе $0,5$ М H_2SO_4 после адсорбции при $E = 0,4$ В (1), $0,05$ В (2) и после адсорбции при $E = 0,4$ В и выдержке при $E = 0,0$ В (3).



Установлено, что на родиевом электроде потенциал адсорбции формальдегида влияет на скорость окисления хемосорбированных частиц при постоянном потенциале и на положение площадки электроокисления хемосорбированных частиц при проведении процесса в гальваностатических условиях (рисунок). Показано, что при потенциалах адсорбции $0,05$ В и $0,4$ В на поверхности электрода имеется одинаковое количество хемосорбированных частиц, а величина q^R/q_H^0 отличается приблизительно в 1,5 раза при их окислении в гальваностатическом режиме — (q^R/q_H^0) при $0,05$ В $>$ (q^R/q_H^0) при $0,4$ В.

Определение числа электронов, затраченных на окисление одной хемосорбированной частицы, показало, что на поверхности родиевого электрода в области потенциалов $0,0-0,4$ В находится смесь частиц CO и $COOH$, соотношение которых является функцией потенциала электрода.

Таким образом, результаты исследования адсорбции и природы хемосорбированных частиц формальдегида на платиновом и родиевом электродах показывают, что состав хемосорбированных частиц зависит от природы и потенциала электрода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ШЕРОХОВАТОСТИ И ВЫХОДОВ
ОТДЕЛЬНЫХ ГРАНЕЙ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ
МЕТАЛЛОВ СО ЗНАЧИТЕЛЬНЫМ РАЗЛИЧИЕМ В СВОЙСТВАХ ГРАНЕЙ

В.Е.Казаринов, М.А.Воротынцева, М.Я.Кац

Институт электрохимии АН СССР

В данной работе изучаются параметры поверхностей поликристаллических (ПК) электродов в рамках предположения, что основная часть этих поверхностей занята несколькими равновесными гранями с достаточно большими характерными размерами. Для нахождения этих параметров (коэффициента геометрической шероховатости $r^{ПК}$ и выходов граней θ^i) используется соотношение между емкостными кривыми при одной и той же концентрации поверхностно-неактивного электролита для изучаемой ПК поверхности $C^{ПК}(E)$ и отдельных граней $C^i(E)$ по модели "независимых электродов"

$$C^{ПК}(E) = \sum_i r^i C^i(E) . \quad (1)$$

В общем случае следует различать "микроскопические" и "макроскопические" значения параметров $r^{ПК}$ и θ^i . Первые характеризуют истинную геометрическую шероховатость ($r_{ист}^{ПК}$) и выходы идеальных монокристаллических граней ($\theta_{ист}^i$)

$$r_{ист}^{ПК} = \sum_i r^i r^i; \quad \theta_{ист}^i = r^i r^i / r_{ист}^{ПК} , \quad (2)$$

где r^i - геометрическая шероховатость отдельных граней. В предположении, что ПК поверхность составлена из областей, сходных с реальными гранями, можно ввести также параметры $r_{макр}^{ПК}$ и $\theta_{макр}^i$, характеризующие шероховатость ПК поверхности после "сглаживания" поверхностей каждой из граней и выход i -ой реальной грани

$$r_{макр}^{ПК} = \sum_i r^i ; \quad \theta_{макр}^i = r^i / r_{макр}^{ПК} . \quad (3)$$

Коэффициенты r^i , а следовательно, и параметры $r_{ист}^{ПК}$, $\theta_{ист}^i$, $r_{макр}^{ПК}$, $\theta_{макр}^i$ могут быть определены из условия наименьшего среднеквадратичного отклонения экспериментально измеренных $C^{ПК}(E)$ и $\sum_i r^i C^i(E)$. Конкретные расчеты проведены для Ag на основе данных /1/ при каждой из четырех

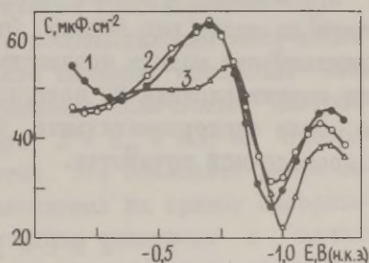
концентраций фторида натрия: 0,005 М; 0,01 М; 0,02 М; и 0,04 М. Учитывались вклады трех основных граней (III), (100) и (110).

Таблица

Концентрация NaF, М	Параметры р			Кэф. выхода "идеал" $\theta_{ист}^1$			Кэф. выхода "реальн". $\theta_{макр}^1$			Кэф. шероховат.	
	III	100	110	III	100	110	III	100	110	$f_{ист}^{пк}$	$f_{макр}^{пк}$
0,005 М	0,19	0,40	0,48	0,17	0,37	0,46	0,18	0,37	0,45	1,25	1,08
0,01 М	0,18	0,48	0,40	0,16	0,45	0,39	0,17	0,45	0,38	1,23	1,06
0,02 М	0,17	0,47	0,41	0,16	0,44	0,40	0,17	0,44	0,39	1,23	1,06
0,04 М	0,21	0,48	0,38	0,18	0,43	0,37	0,19	0,47	0,36	1,23	1,06
среднее	0,19	0,46	0,42	0,17	0,44	0,41	0,18	0,43	0,39	1,24	1,06
$\Delta_{ср.кв.} \cdot 10^{-2}$	1,45	3,55	4,28	1,25	3,67	3,77	1,3	3,65	3,7	1,24	0,9
$\delta_{ср.кв.} \%$	7,74	7,8	10,2	7,5	8,6	9,25	7,38	8,5	9,4	0,99	0,88

В таблице приведены значения оптимальных параметров р и выходов $\theta_{ист}^1$, $\theta_{макр}^1$ для всех трех граней, а также коэффициентов геометрической шероховатости $f_{ист}^{пк}$ и $f_{макр}^{пк}$ при каждой концентрации электролита. Там же указаны средние значения этих величин для всех составов раствора, а также их абсолютное ($\Delta_{ср.кв.}$) и относительное ($\delta_{ср.кв.}$) среднеквадратическое отклонения. Обращает на себя внимание весьма хорошее согласие между значениями каждого из параметров при различных концентрациях электролита — величина $\delta_{ср.кв.}$ для выходов всех граней составляет 7,4–9,4%. Разброс в значениях факторов шероховатости оказался исключительно мал (менее 1%).

Рис. С, Е-кривые для поликристаллического серебряного электрода в индифферентном растворе NaF концентрации 0,01 М. 1 — экспериментальная зависимость; 2 — теоретическая зависимость, рассчитанная по оптимальным p^1 ; 3 — теоретическая зависимость, рассчитанная по коэффициентам выхода $\theta^{(III)} = 0,31$; $\theta^{(100)} = 0,23$; $\theta^{(110)} = 0,46$.



Теоретическая $C^{\text{ПК}}, E$ -кривая, рассчитанная по формуле (I) с использованием оптимальных значений параметров r^1 , приведена на рисунке. Видно, что она неплохо воспроизводит экспериментальную $C^{\text{ПК}}, E$ -кривую, в частности, потенциал минимума и его форму, а по величине $\Delta_{\text{ср.кв.}} = 0,72$ ближе к эксперименту, чем теоретическая кривая, полученная в работе /I/ (для кривой 3 $\Delta_{\text{ср.кв.}} = 1,4$).

В работе /I/ измерены также емкости ПК электрода и отдельных граней для больших катодных потенциалов при более высокой частоте 160 Гц. Это позволило оценить фактор шероховатости $f_{\text{ист}}^{\text{ПК}} = 1,2 \pm 0,1$ /I/. Эти же экспериментальные данные позволяют найти коэффициент макрошероховатости $f_{\text{макр}}^{\text{ПК}} = 1,06$. Оба этих значения прекрасно согласуются с данными таблицы. Следует подчеркнуть, что эти методы определения факторов шероховатости независимы, так как в работе /I/ были использованы емкости при потенциале $E = -1,55$ В, а в данной работе анализировался интервал от $-0,15$ В до $-1,25$ В.

Все эти результаты являются аргументами в пользу по крайней мере качественной применимости модели независимых электродов для описания емкостных свойств ПК Ag. Разброс в значениях параметров выхода, а также различие в теоретической и экспериментальной $C^{\text{ПК}}, E$ -кривых может объясняться различными причинами - наличием граней малого размера, влиянием межкристаллитных областей, неточностью экспериментальных данных и т.д.

В данной работе проанализировано также влияние погрешностей в экспериментальных $C^{\text{ПК}}, E$ -кривых на оптимальные значения параметров r^1 , θ^1 и $f^{\text{ПК}}$. Показано, что при максимальной погрешности в $0,2$ мкФ/см² разброс в выходах граней $\theta_{\text{ист}}^1$ и $\theta_{\text{макр}}^1$ не превышает 2-5%, а при погрешности в $0,5$ мкФ/см² - 6-14%. Разброс в коэффициентах шероховатости во много раз меньше. Это показывает, что в пределах применимости модели независимых электродов можно находить эти характеристики ПК поверхности для металлов типа серебра, если экспериментальные $C^{\text{ПК}}, E$ - и C^1, E -кривые измерены с достаточной точностью.

Л и т е р а т у р а

I. G.Valette, A.Hamelin, J.Electroanalyt.Chem., 45, 301 (1973).

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ДИОКСИДЕ МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.З.Каксис, А.В.Восекалнс

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Электрохимическим методом ежегодно в мире производится 50 тыс.т. диоксида марганца /1/ для химических источников тока. Электроды из MnO_2 представляют интерес как мало-растворимые аноды. Благодаря своим ионообменным и адсорбционным свойствам MnO_2 может быть использован для очистки растворов и концентрирования микроколичеств тяжелых металлов и некоторых анионов. В работе /2/ радиохимическим методом установлена область pH незначительной адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} ($5 \leq pH \leq 8$) на MnO_2 . Также для электрохимически осажденного MnO_2 в работах /3, 4/ показано, что адсорбция анионов серной кислоты начинается при $pH = 4,5 \pm 0,5$ и возрастает при уменьшении pH.

В настоящей работе для дальнейшего исследования границы раздела оксид/электролит изучалась адсорбция некоторых ионов на MnO_2 методом радиоактивных индикаторов по ранее описанной методике /3, 4/. Диоксид марганца осаждался на платиновой подложке, толщина полученного слоя $\sim 6000 \text{ \AA}$ (кулонометрический расчет при плотности MnO_2 2,2-2,3 г·см⁻³ /5/). Изучена зависимость адсорбции анионов серной, ортофосфорной кислот и катионов Fe^{3+} , Zn^{2+} от потенциала MnO_2 -электрода и pH раствора. Изменение потенциала электрода достигалось анодной поляризацией ($i = 16 \text{ мкА/см}^2$) до потенциала выделения кислорода E_0 и катодной поляризацией ($i = -6 \text{ мкА/см}^2$) до потенциала восстановления (растворения) E_p .

Вблизи потенциала катодного восстановления MnO_2 -электрода E_p наблюдается максимальное значение адсорбции анионов H_2SO_4 , при увеличении потенциала количество адсорбированных анионов уменьшается. При $E \approx E_p + 200 \text{ мВ}$ адсорбция анионов H_2SO_4 не наблюдается. Это объясняет ранее полученные результаты /3, 4/ о максимумах на кривых адсорбционной кинетики, для которых потенциал электрода в начале процесса адсорбции меньше, чем при достижении адсорбционного равновесия. Причина десорбции при потенциалах, более положительных равновесного потенциала, очевидно, связано с за-

мещением анионов H_2SO_4 другими частицами. По всей вероятности, этими частицами являются OH^- -ионы. В пользу такого механизма свидетельствуют измерения в растворах различной кислотности, при увеличении pH исходного раствора ($3,7 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4) и сопоставлении величин адсорбции при потенциалах E_p выявляется уменьшение адсорбции анионов H_2SO_4 в области pH от 1,5 до 4,0. При $pH \geq 4,0$ адсорбция анионов H_2SO_4 на MnO_2 не наблюдается. Зависимость адсорбции анионов H_2SO_4 от pH при E_p согласуется с выводами ранее полученных результатов /3, 4/.

В области исследованных концентраций ортофосфорной кислоты (10^{-4} M - 10^{-2} M) максимальные величины адсорбции Γ_M анионов H_3PO_4 в пределах экспериментальных ошибок совпадают, что свидетельствует о предельном заполнении поверхности MnO_2 (таблица). Изменение pH раствора (в области 1,5-8) и потенциала электрода ($E_p \leq E \leq E_0$) существенно не влияет на величину Γ_M . Однако поляризация электродов оказывает влияние на скорость адсорбции анионов H_3PO_4 - при катодной поляризации скорость больше, чем при анодной.

На рисунке представлена зависимость адсорбции Fe^{3+} на MnO_2 от времени. В начальной стадии скорость адсорбции Fe^{3+} большая, однако в дальнейшем она значительно замедляется и предельное значение адсорбции достигается через 24 часа. Анодная, а особенно катодная поляризация MnO_2 -электродов повышает скорость адсорбции. При циклической поляризации в области

потенциалов $E_p \leq E \leq E_0$ величина Γ_M достигается в течение 5 часов. Поляризация электрода не влияет на величину Γ_M . При этом электрод становится относительно стабильнее к катодной поляризации, т.е. к растворению. В области $pH = 2-5$ наблюдается постоянная, соответствующая Γ_M , величина адсорбции. В растворах большей кислотности выявляется процесс десорбции Fe^{3+} .

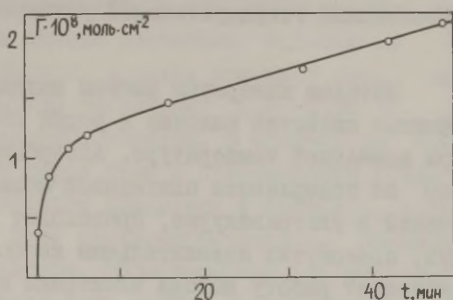
При изучении адсорбции Zn^{2+} на MnO_2 в зависимости от потенциала электрода и pH растворов в экспериментально реа-

Таблица

Ион	c, M	$\Gamma_M \cdot 10^8$, МОЛЬ/СМ ²
PO_4^{3-}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \pm 0,15$
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \pm 0,15$
	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \pm 0,5$
Fe^{3+}	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \pm 0,5$
Zn^{2+}	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$14,5 \pm 2,0$

лизуемых пределах установлено, что в области $\text{pH} = 3-5$ является примерное равенство величин адсорбции Zn^{2+} , не зависящих от pH и потенциала. Увеличение кислотности растворов ($\text{pH} \leq 3$) существенно снижает адсорбируемость ионов Zn^{2+} на MnO_2 , а также приводит к некоторой зависимости от потенциала электрода.

Рис. Зависимость адсорбции Fe^{3+} на MnO_2 от времени в сернокислом растворе Fe^{3+} с концентрацией $1,15 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH} = 2,5$.



В таблице представлены величины Γ_M , полученные для изученных ионов. На основе этих данных и размеров соответствующих ионов оценены коэффициенты шероховатости f MnO_2 -электродов (при предположении мономолекулярной предельной адсорбции). Рассчитанные значения f , однако, значительно расходятся для изученных ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} и PO_4^{3-} (f соответственно 5, 23 и 70). По всей вероятности, изученные ионы из-за различающихся зарядов и размеров занимают неадекватное расположение на границе раздела оксид/электролит.

Л и т е р а т у р а

1. М.Я.Фиошин, В.В.Павлов, Электролиз в неорганической химии, М., Изд-во "Наука", 1976.
2. Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.29.
3. Г.Я.Слайдинь, А.З.Каксис, В.Н.Андреев, А.В.Восекалнс, Изв. АН Латв. ССР, сер.хим., № 1, 1981.
4. А.З.Каксис, Девятая конференция молодых научных работников института неорганической химии, Рига, 1980, с.56.
5. А.Kozawa, Batteries, vol.1. Marcel Dekker, JNC, New-York, 1974.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ПЛАТИНЕ И РОДИИ

Т.В.Калиш, О.А.Петрий, Г.Ф.Воронина, М.Е.Беляева, А.В.Ушмаев

Институт электрохимии АН СССР

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Методом измерения работы выхода ϕ исследованы адсорбционные свойства платины и родия по отношению к парам воды при комнатной температуре. Адсорбция воды при $p_{H_2O} = 10^{-5}$ тор на поверхности платиновой фольги, предварительно очищенной в ультравакууме, происходит необратимо в виде молекул, повернутых положительным концом к газовой фазе, что уменьшает работу выхода электрона из платины на ~ 1 эВ /1/. Медленная диссоциация адсорбированной воды сопровождается выделением водорода в газовую фазу и приводит к снижению ϕ на 0,2–0,3 эВ. Отсутствие кислорода в газовой фазе может быть связано с проникновением его в металл /2, 3/. Скорость диссоциации адсорбированных молекул воды заметно увеличивается при температуре выше 300°C.

Исследование адсорбции паров воды было проведено также на поверхности платинированной платины вакуумно-электрохимическим методом. Предварительная очистка платинированной платины проводилась в менее жестких условиях, чем платиновой фольги. Использование вакуумно-электрохимической системы в этих опытах позволяло дополнительно контролировать состояние поверхности с помощью электрохимических методов /4/. Проведенные измерения показали, что влияние адсорбированных паров воды на работу выхода платинированной платины существенно меньше, чем в случае гладкой поверхности, уменьшение работы выхода составляет 0,2–0,3 эВ. Это связано, по-видимому, с увеличением скорости диссоциации молекул воды на поверхности платинированной платины по сравнению с гладкой. В отличие от гладкой, на платинированной платине при диссоциации молекул воды, согласно потенциодинамическим измерениям, возникают кислородсодержащие частицы, которые более прочно связаны с поверхностью металла, чем кислород, адсорбированный на том же образце при анодной поляризации. Прочно связанная форма кислорода обнаружена также после адсорбции паров воды на платинированной платине, предварительно

адсорбировавшей кислород из газовой фазы. Сопоставление разностей работ выхода и потенциалов нулевого заряда ртути и платинированной платины показывает, что слои адсорбированной воды из паров и из раствора обладают различными свойствами.

Адсорбция паров воды на поверхности родиевой фольги имеет свои особенности. Наблюдаемое в начальных стадиях адсорбции уменьшение работы выхода достигает 0,3–0,6 эВ. Со временем этот эффект снижается, а затем изменяет знак, при этом увеличение работы выхода составляет 0,2–0,25 эВ по сравнению с чистой поверхностью металла. В отличие от платины, при соприкосновении паров воды с поверхностью родия в газовой фазе наряду с водородом обнаружен и кислород, количество которого, однако, ниже стехиометрического. По-видимому, заметная часть кислорода, образующегося при диссоциации воды, остается на поверхности родия. Уменьшение поверхностной концентрации недиссоциированных молекул воды и накопление кислорода в адсорбированном слое является причиной снижения наблюдаемого эффекта уменьшения работы выхода родия и изменения знака этого эффекта при длительных экспозициях. Таким образом, скорость разложения адсорбированной воды на поверхности родия значительно выше, чем на платине.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Ф.Воронина, Л.А.Ларин, Т.В.Калиш, *Электрохимия*, 16, 172 (1980).
2. Л.А.Ларин, Г.Ф.Воронина, Т.В.Калиш, Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов, М., 1974, т. I, с. 225.
3. A. Metcalfe, S. U. Shankar, *J. Chem. Soc., Far. Trans. I*, 75, 962 (1979).
4. Т.В.Калиш, О.А.Петрий, А.В.Ушмаев, Г.Ф.Воронина, *Электрохимия*, 8, 1236 (1980).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PbO_2 В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Ю.И.Капустин, Г.А.Кокарев, Е.Н.Козлова

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

В последние годы резко возросло число публикаций по электрохимическому поведению оксидов металлов в апротонных растворителях /1, 2/. Исследователей интересует возможность использования оксидов в качестве положительных электродов в источниках тока с органическими растворителями и при создании новых электрохимических преобразователей информации. Однако систематического исследования строения двойного слоя на оксиде в неводном растворителе не было выполнено.

В настоящей работе начато изучение поведения двуокиси свинца в ацетонитрильных растворах. Исследования проводились потенциостатическим, потенциодинамическим и импедансным методами. Состояние поверхности электрода анализировалось на сканирующем микроскопе с приставкой для рентгеновского микроанализа (ЭСМ и РМ), а также при помощи электронной Оже-спектроскопии.

Компактные осадки PbO_2 тетрагональной кристаллической структуры получали осаждением из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при $i = 10^{-2}$ А/см² на платиновую или титановую подложку. Толщину покрытия варьировали от 1 до 30 мкм. Ацетонитрил (АН) подвергался фракционной перегонке и дополнительной осушке на молекулярных ситах. В качестве электролитов фона использовали NaClO_4 и LiClO_4 . Содержание воды в растворах не превышало 0,1 %вес. Измерение потенциала PbO_2 -электрода проводилось относительно электрода сравнения $\text{Ag}/\text{O}, 1 \text{ M AgNO}_3$ в АН.

При изучении электрохимического поведения различных электродов в среде апротонных растворителей важным вопросом является установление области потенциалов, в которой исследуемый электрод является идеально поляризуемым, а также выяснение факторов, влияющих на величину области идеальной поляризуемости.

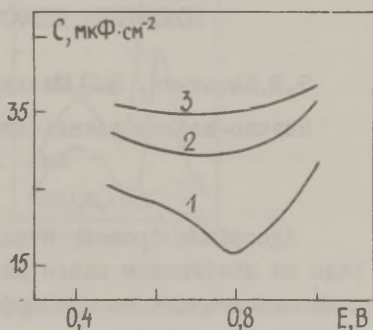
Очевидно, что PbO_2 не является полностью идеально по-

ляризуемым электродом в АН, хотя величины фоновых токов соизмеримы с таковыми на платине. При скорости развертки 4 мВ/сек токовый уровень составляет 15 мкА/см² в расчете на видимую поверхность. Было найдено, что область идеальной поляризуемости составляет более двух вольт. Анодный предел не отличается от полученного ранее в работах /2, 3/ и, по-видимому, обусловлен разложением растворителя. Катодный предел наблюдается при потенциале -0,8 В. Установлено, что при этом потенциале происходит почти необратимое восстановление двуокиси свинца, что подтверждается данными Оже-спектроскопии. Кроме этого в растворах перхлоратов натрия происходит блокирование поверхности электрода образующимися кристаллами NaOH.

Концентрация воды до 0,5 %вес. не оказывает заметного влияния на ход потенциодинамической кривой, однако добавка воды свыше 1 %вес. существенно сокращает область идеальной поляризуемости, приводя к более раннему началу как анодного, так и катодного процессов.

В настоящей работе было проведено измерение дифференциальной емкости С на электроде из двуокиси свинца. Надо отметить, что получить надежные результаты при измерении емкости двойного электрического слоя на оксидах в водных растворах электролитов трудно из-за сложности выбора эквивалентной схемы, сильной частотной зависимости и т.д. Поэтому для одного и того же окисла в литературе имеется несколько различных значений потенциала нулевого заряда /4,5/.

Рис. Зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода. На электроде из β -PbO₂ в ацетонитрильных растворах: 1 - 10⁻³ М NaClO₄; 2 - 10⁻² М NaClO₄; 3 - 10⁻¹ М NaClO₄.



Кривые дифференциальной емкости PbO₂-электрода в растворах перхлората натрия приведены на рисунке. Как видно из рисунка, на C, E-кривых имеется минимум при потенциале

$0,78 \pm 0,03$ В, который углубляется при разбавлении раствора. Зависимость C от E в ацетонитрильном растворе LiClO_4 аналогична. При добавлении 1 %вес. воды минимум исчезает, а при 5 %вес. H_2O величина дифференциальной емкости возрастает. Влияние спиртов (1 М CH_3OH и 1 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) на ход C, E -кривых незначительно.

Отмеченное действие небольших количеств воды на форму кривой емкости, по-видимому, обусловлено сильной хемосорбцией последней на поверхности окисла.

Л и т е р а т у р а

1. Amjad Muhamma, Pakistan J. Sci., 30, 59 (1978).
2. D.R.Rolison, K.Kuo, M.Umana, D.Brundage, R.W.Murray, J. Electrochem.Soc., 126, 407 (1979).
3. О.А.Петрий, И.Г.Хомченко, Электрохимия, 14, 1435 (1978).
4. Г.А.Кокарев, М.Я.Фиошин, В.Е.Казаринов, Н.Т.Горохова, В.А.Колесников, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.93.
5. J.P.Carr, N.A.Hampson, Chem.Rev., 72, 679 (1972).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ НА ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФОСФАТА И ПЕРСУЛЬФАТА

Э.В.Касаткин, Н.Б.Миллер, Г.Ф.Потапова, О.Г.Тюрикова

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

Адсорбция промежуточных частиц, образующихся при разряде на платиновом аноде различных анионов, оказывает определяющее влияние на процессы электросинтеза при высоких анодных потенциалах.

Уже давно эмпирически было установлено, что некоторые добавки существенно повышают выход по току пероксодифосфата калия (F^- -ионы) и пероксодисульфата аммония (SNS^- -ионы) при

окислении фосфатов и сульфатов, соответственно, однако механизм их действия не был изучен. Для выявления закономерностей адсорбции основных и прототирующих компонент электролита и влияние ее на селективность процессов электросинтеза $K_4P_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ был применен комплекс методов (меченые атомы ^{32}P , ^{35}S и ^{14}C , импульсная потенциодинамика, импедансометрия, эллипсометрия и др.). Полученные результаты указывают на наличие определенной общности в механизме прототирования рассматриваемых реакций.

В условиях электросинтеза пероксодифосфата при электролизе растворов K_2HPO_4 и K_3PO_4 (рН 10 и 13) на платине, как было выяснено ранее [1] эллипсометрическими и подтверждено импедансными измерениями, наблюдается появление значительного количества прочносвязанных, практически не восстанавливаемых при катодной поляризации частиц на границе с металлом. При введении в раствор достаточной концентрации KF эллипсометрия показывает, что этот слой солевого характера не образуется, а выход по току пероксодифосфата возрастает. Импедансометрические измерения указывают на возрастание подвижности хемосорбированных частиц при введении добавки KF и на подавление образования вышеуказанного слоя при высоких потенциалах.

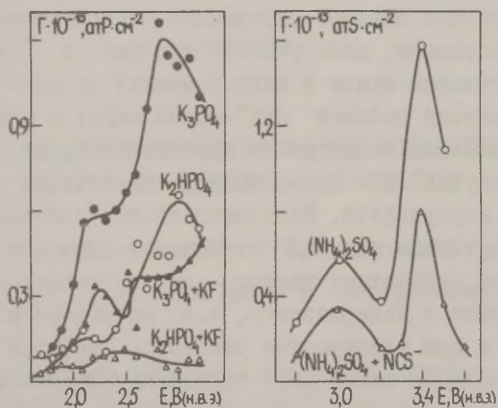


Рис. Зависимость адсорбции фосфор- и серосодержащих соединений на платине от потенциала.

Прямые измерения с меткой ^{32}P , результаты которых даны на рисунке, доказали хемосорбцию фосфатных частиц во всей

области потенциалов электролиза. В растворах K_3PO_4 из-за большей скорости разряда анионов PO_4^{3-} заполнение выше, чем для K_2HPO_4 . Как в растворе двузамещенного, так и трехзамещенного фосфата KF резко подавляет адсорбцию прочносвязанных фосфатных частиц, особенно при потенциалах выше 2,4 В, где без KF формируется фосфатное солевое покрытие. Радиометрические измерения показали, что хемосорбированные в присутствии KF фосфатные частицы легко десорбируются при катодном восстановлении и частично удаляются при отмывке.

Этот эффект взаимосвязан с обнаруженным нами методами эллипсометрии и потенциодинамики процессом разряда на поверхности Pt-анода фторида, приводящим к образованию хемосорбционного слоя фтор-окси-частиц. Это покрытие качественно изменяет природу платинового анода, придавая ему новые электрокаталитические свойства. В присутствии фосфата наблюдается активное участие в процессе хемосорбированных фтор-окси промежуточных частиц, выступающих как электронный переносчик, в ходе взаимодействия с которым адсорбирующиеся фосфат-ионы не успевают упрочнить связь с поверхностью и вовлекаются в реакцию димеризации, давая пероксодифосфат-ионы и освобождая поверхность.

При электролизе кислых растворов сульфата аммония наблюдается аналогичное явление. Сульфат-ионы, разряжаясь, создают достаточно высокое заполнение относительно прочно связанными частицами, доля участия которых в электросинтезе пероксодисульфат-ионов в каждый момент времени невелика. Введение в раствор добавки CNS^- -ионов ведет к заметному снижению заполнения поверхности прочносвязанными сульфат-частицами (рисунок) при одновременном увеличении скорости образования персульфата. Радиометрические измерения указывают, что в присутствии роданида изменяется кинетика десорбции с поверхности сульфатных частиц — они оказываются менее прочно связанными с поверхностью, т.е. наблюдается тот же эффект, как и при электролизе растворов фосфатов с KF .

Это вызвано изменением электрокаталитических свойств платины из-за хемосорбции на поверхности продуктов разряда и деструкции ионов, что показано результатами измерений с роданидом, помеченным $I^{14}C$ и S^{35} . Как обнаружено потенциодинамическими измерениями, вследствие этой трансформации хемосорбционных поверхностных слоев резко снижается количество хемосорбированного кислорода, особенно формы ХК-2,

благодаря чему снижается скорость побочной реакции выделения O_2 . Изменения свойств электрода из-за адсорбции продуктов разряда роданида настолько велики, что отражаются даже на способности платины хемосорбировать водород, так как характерные пики его посадки и ионизации пропадают. В результате введения роданид-ионов резко изменяется селективность анодных процессов и существенно возрастает выход по току персульфата, чем уже давно пользуются на практике.

Таким образом, впервые комплексом методов установлено, что адсорбция продуктов разряда промотирующих добавок, фторида и роданида, влияет на энергию связи с поверхностью платины других хемосорбированных промежуточных частиц - кислорода и разряжающихся анионов, что является причиной изменения перенапряжения выделения кислорода и ускорения процессов димеризации анионов, ведущих к электросинтезу пероксосоединений фосфора и серы.

Л и т е р а т у р а

- И. Э.В.Касаткин, В.А.Шепелин, Б.Н.Коган, С.О.Мартикян, О.Г.Тюрикова, Н.Б.Миллер, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.81.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТРУДНОВОСТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ АНИОНОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СПЛАВОВ

Р.К.Кварацхелия, Т.Ш.Мачавариани

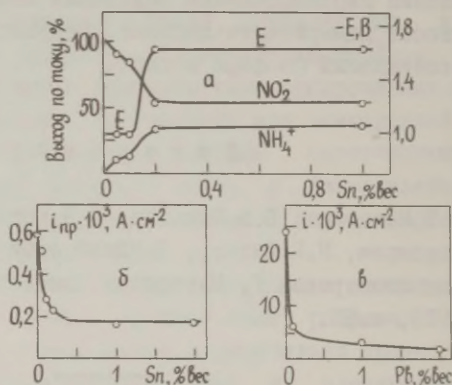
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Природа металла электрода оказывает сильное влияние на кинетику процессов электровосстановления трудновосстанавливаемых анионов. Особенно заметно это влияние в случае восстановления нитрат-иона (различие в перенапряжении данного процесса на некоторых металлах достигает 1,5 В). С наибольшей скоростью NO_3^- -ион восстанавливается на электродах из металлов I и II побочных подгрупп периодической системы -

Cd, Ag, Zn, Cu. На чистых s,p-металлах (Sn, Pb, In) и d-металлах (Ni, W, Ti, Ta) данный процесс слабо выражен.

В настоящем сообщении описаны результаты изучения кинетики электровосстановления типичных трудновосстанавливаемых анионов - NO_3^- и IO_3^- на электродах из сплавов Cd (активного катода-восстановителя) с Sn, Pb (малая восстановительная активность по отношению к NO_3^- -иону) и Cu (активный катод-восстановитель). Методика подготовки поверхности сплавов к измерениям включала тонкую полировку и длительную катодную поляризацию (травление и электрополировка не применялись во избежание нарушения количественного состава сплава на поверхности электрода).

Рис. Зависимость показателей процесса электровосстановления иона NO_3^- от содержания Sn и Pb в электродах из сплавов Cd - Sn и Cd-Pb: а) гальваностатический электролиз ($1 \text{ M KNO}_3, 0,04 \text{ A/cm}^2$); зависимость предельного тока восстановления иона NO_3^- от состава сплава: б) на вольтамперограммах ($0,1 \text{ M LiCl}, \text{IO}_3^- \text{ и } \text{KNO}_3, 1080 \text{ об/мин}$); в) в потенциостатическом режиме ($1 \text{ M KNO}_3, -1,0 \text{ В, нас. Ag/AgCl-электрод}$).



Из рисунка видно, что уже при весьма малом содержании неактивного компонента (Sn и Pb) в эвтектических сплавах Cd-Sn и Cd-Pb происходит резкое уменьшение скорости восстановления NO_3^- -иона в характерной для Cd области потенциалов $E = -0,8 - -1,0 \text{ В}$ (нас. Ag/AgCl -электрод). Это уменьшение выражается в резком сдвиге значений потенциала катода и выходов ионов NO_2^- и NH_4^+ к характерным для электродов из Sn и Pb величинам при гальваностатическом электролизе в нитратсодержащем растворе (а), в падении значений тока при потенциостатическом электролизе (в) и предельного тока $i_{\text{пр}}$ восстановления NO_3^- -иона на вольтамперограммах (б). Следует

отметить, что волны NO_3^- -иона при содержании Sn в сплаве Cd-Sn до 2% подчиняются закономерностям смешанной кинетики, при более высоком содержании Sn процесс восстановления NO_3^- -иона осуществляется в кинетической области, а в случае сплава Cd-Pb уже при 1% Pb наблюдается кинетический режим процесса. Из таблицы видно, что значения стандартных констант скорости процесса с ростом содержания Sn заметно уменьшаются. Добавки LaCl_3 приводят к сильному возрастанию значений $i_{\text{пр}}$, однако не в состоянии полностью устранить отрицательное действие добавок неактивного компонента. С ростом содержания Sn в электроде $i_{\text{пр}}$ NO_3^- -иона уменьшается и в присутствии LaCl_3 , хотя и не так значительно, как в отсутствие данной добавки.

Таблица

Sn, %вс.	k_n , см/с
0	$2,3 \cdot 10^{-9}$
0,1	$2,4 \cdot 10^{-11}$
2	$1,7 \cdot 10^{-12}$
20	$1,0 \cdot 10^{-15}$
60	$2,6 \cdot 10^{-18}$
80	$2,0 \cdot 10^{-19}$
100	нет волны

Таким образом, уменьшение скорости процесса восстановления NO_3^- -иона при переходе от Cd к Sn и Pb происходит не плавно, а скачкообразно уже при малом содержании инертного компонента в сплаве (0,1-0,2%). В то же время ни одно из свойств металла, рассматриваемых обычно при обсуждении кинетики электродных процессов (гидрофильность, значения п. в.з., работы выхода электрона, энергии Ферми, адсорбционная способность по отношению к иону NO_3^- и продуктам его восстановления) не должно заметно изменяться при добавлении к Cd малых количеств Sn или Pb. Гидрофильность сплавов Cd с малым содержанием Sn или Pb, например, должна быть идентична гидрофильности Cd, так как Sn и Pb являются соседями в ряду гидрофильности. Таким образом, обнаруженное нами явление резкого уменьшения скорости электровосстановления NO_3^- -иона на электродах из Cd, содержащих 0,1-0,2% Sn или Pb, не может быть связано с изменением какого-либо одного свойства металла.

Ион IO_3^- , восстанавливающийся с высокой скоростью как на Cd, так и на Sn, и в случае электродов из сплавов Cd-Sn дает четко выраженные волны, кинетические параметры которых мало изменяются с составом сплава. Однако на электродах из сплавов Cd-Pb (на свинце волны IO_3^- -иона не наблюдаются), как и в случае NO_3^- -иона, уже при малом содержании

Рв (0,1-0,2%) происходит резкое уменьшение значений $i_{пр}$ IO_3^- -иона.

В случае электродов из сплавов $Cd-Cu$ (образующих несколько интерметаллических соединений), значения $E_{I/2}$ и k_s процессов электровосстановления анионов NO_3^- и IO_3^- мало изменяются с составом сплава. Однако значения $i_{пр}$ обоих анионов достигают максимума в случае электрода из сплава с 28% Cu , соответствующего γ -фазе - соединению Cu_5Cd_8 .

Данные по кинетике электровосстановления анионов NO_3^- и IO_3^- на электродах из сплавов кадмия - активного восстановителя обоих ионов показывают, что в основе сильно выраженного влияния природы электрода на подобные процессы лежит, очевидно, сложный комплекс причин, связанных как с различными свойствами металла электрода (структурными, энергетическими, поверхностными), так и с природой аниона. Несомненно, что проблема роли природы электрода в сложных по своему механизму процессах восстановления трудновосстанавливающихся анионов требует в каждом отдельном случае глубокого и тщательного исследования.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНЕ И ПАЛЛАДИИ

Х.Э.Кейс, Т.Х.Сильк, А.А.Прукс

Тартуский государственный университет

В настоящее время обращают большое внимание на вопросы, связанные с электроокислением органических соединений, в том числе окиси углерода. Хотя и большинство исследователей считает, что важную роль в процессе имеют кислородсодержащие частицы на поверхности электрода, предложенные механизмы превращения CO отличаются природой промежуточных продуктов и замедленной стадией. Следует отметить, что большинство работ по изучению окисления CO выполнено в кислых растворах.

В настоящей работе изучено электроокисление CO на вращающихся платиновом и палладиевом электродах в щелочных растворах при $pH = 10-14$. Поляризационные кривые на обоих

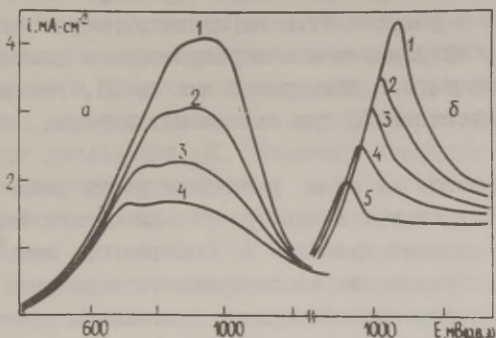


Рис. 1. i, E -кривые электроокисления CO на вращающихся электродах из Pt (а) и Pd (б) в растворе с $pH=10,6$. Скорость вращения электрода: 1 - 88,2; 2 - 47,5; 3 - 23,8; 4 - 11,9; 5 - 5,8 об/с, $v = 80$ мВ/с.

электродах имеют одинаковую форму с максимумами тока, однако, между ними существуют и определенные различия. Окисление CO на платиновом электроде начинается при потенциале 0,4 В (о.в.э.), на Pd при $E = 0,6-0,7$ В и поляризационная кривая в области роста i также смещена на 0,2-0,3 В в анодную сторону. На Pt наблюдается плато предельного диффузионного тока i_d , соответствующая ему область потенциалов сужается с увеличением диффузионного потока j (рисунок, а). Это связано со сдвигом потенциала полуволны в сторону положительных потенциалов при росте концентрации CO и скорости вращения электрода ω , а также ингибированием процесса при увеличении E . На Pd предельный ток отсутствует даже при небольших j и поляризационная кривая имеет острый максимум (рисунок, б). Характерной для палладиевого электрода является также независимость тока от ω в области роста i на i, E -кривых и значительная зависимость тока от скорости развертки потенциала v , причем при максимальной используемой нами $v = 80$ мВ/с ток в максимуме по величине близок к i_d . Аналогичные особенности характерны процессу на платине в нейтральной среде. На i, E -кривых имеется небольшой максимум тока, площадь под которым соответствует переносу заряда $q \approx 500$ мкКл/см² и мало зависит от ω . Величина q и влияние на него v позволяет предполагать, что

этот максимум имеет адсорбционный характер. По имеющимся данным нельзя с уверенностью определить, 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 окись углерода.

Независимость i от m в области роста тока указывает на то, что отсутствует концентрационная поляризация по СО и лимитирующей стадией является не собственно окисление СО, а, вероятно, образование на поверхности электрода кислородсодержащих частиц, способствующих протеканию реакций окисления органических соединений /1-5/. В последующей, более быстрой стадии $\text{Pd}-\text{OH}_{\text{адс}}$ восстанавливается в гетерогенной химической реакции окисью углерода аналогично предложенной для Pt в кислых растворах /4-5/. Смещение потенциала ингибирования процесса в анодную сторону при увеличении j может быть объяснено способностью СО восстанавливать кислородное покрытие электрода /6/. Этот факт подтверждается также проведенными нами хронопотенциометрическими исследованиями. Было установлено, что скорость восстановления окисленного электрода сильно зависит от потока СО. При более высоких потенциалах скорость окисления электрода возрастает, меняется также природа кислородсодержащих частиц /7, 8/ и в области спада тока лимитирующей будет стадия окисления СО на окисленном электроде. Доля активной для процесса поверхности, определенная соотношением i/i_d , линейно убывает с ростом потенциала.

На различие в механизмах окисления СО на Pt и Pd в щелочных растворах указывает также сравнение i, E -кривых в присутствии СО с потенциодинамическими кривыми, снятых в растворе фона. На Pt процесс начинается при потенциалах, где на электроде отсутствует образовавшийся переносом заряда кислородное покрытие и в процессе, вероятно, участвуют адсорбированные OH^- -ионы. На палладии реакция начинается именно при потенциалах электрохимического окисления электрода, примерно в этой же области E ток окисления СО на Pt начинает уменьшаться. Процесс на Pd ингибируется при $E \approx 1,1$ В образовавшимся оксидом. Используя исправленные на концентрационную поляризацию токи были построены $\lg i, E$ -прямые, из наклона которых был определен кажущийся коэффициент переноса $1 - \alpha$, оказавшийся равным 0,15-0,18 как для Pt,

так и для палладиевого электрода. Была рассчитана зависимость константы скорости процесса k от потенциала электрода для растворов с различными значениями pH. Построенные $\lg k, E$ -зависимости являются параллельными прямыми для данного электрода, которые смещаются в сторону положительных потенциалов при увеличении pH. Константа скорости реакции на изученных электродах значительно различается: пересчитанная на бестоковый потенциал $E = 0,3$ В константа k^0 равна $2 \cdot 10^{-4}$ см/с для Pt и $2 \cdot 10^{-5}$ см/с для палладиевого электрода. Для палладиевого электрода зависимость $\lg k^0$ от pH выражается прямой линией с наклоном, близким к единице, что указывает на первый порядок реакции по иону OH^- . Рассчитанные использованием полученных параметров и учетом концентрационной поляризации i, E -зависимости хорошо согласуются с экспериментальными поляризационными кривыми.

Л и т е р а т у р а

1. K.F.Blurton, J.M.Sedlak, J.Electrochem.Soc., 121, 1315 (1974).
2. C.N.Hamann, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 75, 1134 (1971).
3. А.Н.Фрумкин, Б.И.Подловченко, ДАН СССР, 15, 349 (1963).
4. S.Gilman, J.Phys.Chem., 66, 2657 (1962); 68, 70 (1964).
5. C.McCallum, D.Pletcher, J.Electroanal.Chem., 70, 277 (1976).
6. В.Фильштих, Топливные элементы, М., Изд-во "Мир", 1968, с.150.
7. H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway, W.B.A.Sharp, J.Electroanal.Chem., 43, 9 (1973).
8. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Л.А.Смирнова, Ю.В.Батталова, Электрохимия, 9, 532 (1973).

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Н.Ф.Кизим, С.В.Добрыднев

Новомосковский филиал Московского химико-технологического
института им. Д.И.Менделеева

Асимметрия силового поля вблизи границы раздела фаз приводит к ориентационной упорядоченности молекул вдоль определенного направления, вследствие чего при наличии у молекул дипольного момента возникает двойной электрический слой, формирование которого приводит к скачку потенциала. Ранее /1/ нами был предложен метод расчета среднего значения нормальной составляющей вектора дипольного момента молекул поверхностного слоя жидкости. Однако дальнейший расчет поверхностного потенциала по формуле Гельмгольца имел приближенный характер, так как не учитывалось изменение дипольного момента молекул в жидкости по сравнению с дипольным моментом изолированной молекулы, пренебрегалось влиянием температуры на величину диэлектрической проницаемости. Во втором приближении мы попытались учесть изменение дипольного момента, уточнить значение диэлектрической проницаемости, используя основные положения теории жидких полярных диэлектриков Онзагера-Кирквуда-Фрелиха /2/. Величину диэлектрической проницаемости ϵ можно оценить по уравнению Кирквуда /2/, используя экспериментальное значение ϵ_2 . Векторная сумма дипольного момента находящегося в центральной сфере и сохраняющего фиксированное направление и сумма моментов ближайших соседей может быть рассчитана по методу /1/. При нахождении этой величины для воды считали, что вода имеет квазикристаллическую трехмерную структуру тетраэдрических конфигураций. Координационное число принято равным 4. При 300 К величина ϵ оказалась равной 5,3, что находится в согласии с величиной диэлектрической проницаемости при критической температуре (4,5-5,53), которая использовалась нами в приближенных расчетах. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ΔE проводили на основе данных по температурной зависимости поверхностного потенциала.

Изучение температурной зависимости поверхностного потенциала полярной жидкости проводили методом динамического кон-

денсатора. Измерительную камеру нагревали до максимальной температуры опыта (50°C), выдерживали в течение 30 минут и приступали к измерениям. Если компенсируемая разность потенциалов оставалась неизменной при 4–5 измерениях, проводимых с десятиминутным интервалом, переходили к снятию температурной зависимости. По мере охлаждения измерительной камеры, протекающего достаточно медленно (5–6 град/час), проводили измерения компенсируемой разности потенциалов через каждые 2° . Температурную зависимость потенциала вспомогательного электрода изучали на отдельной компенсационной установке. В интервале температур 298–323 К изменение потенциала вспомогательного электрода невелико и при проведении расчетов им можно пренебречь. В указанном интервале температур можно считать постоянной также разность потенциалов на границе металл/воздух для вибрирующего электрода.

С учетом вышеизложенного температурное изменение компенсируемой разности потенциалов можно отождествить с температурным изменением поверхностного потенциала жидкости, т.е. $(dE/dT) \approx (d\chi/dT)$. Величины температурных коэффициентов поверхностного потенциала по модулю для исследованных жидкостей в интервале температур 298–323 К составили: $\text{H}_2\text{O} - 2,9 \cdot 10^{-4}$; *n*-октанол - $0,96 \cdot 10^{-4}$; *n*-нонанол - $1,22 \cdot 10^{-4}$; *n*-деканол - $2,24 \cdot 10^{-4}$; *n*-ундеканол - $3,21 \cdot 10^{-4}$ и *n*-додеканол - $3,28 \cdot 10^{-4}$ В/К.

Зависимость поверхностного потенциала от температуры имеет линейный характер, что согласуется с результатами наших расчетов. Величина температурного коэффициента поверхностного потенциала воды находится в хорошем согласии с оценкой, выполненной авторами /4/ с использованием метода струи. Наблюдается корреляция между величиной температурного коэффициента и длиной углеводородного радикала спирта. Выпадает из этой зависимости додециловый спирт, что, по видимому, связано с достаточно высокой температурой плавления, так как вблизи точки фазового перехода наблюдается изменение степени упорядоченности молекул.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Ф.Кизим, С.В.Добрыднев, Г.А.Ягодин, Изв. ВУЗ СССР. сер. химия и хим. технология, 24, 74 (1981).
2. Г.Фрелих, Теория диэлектриков, М., Изд-во "ИЛ", 1960, 251 с.
3. Э.Т.Брук-Левинсон, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, Ж.физ.химии, 45,

12 (1971).

4. А.Н.Фрумкин, Э.А.Иофа, М.А.Герович, К.физ.химии, 30,1455 (1956).

ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ
НЕЛОКАЛИЗОВАННОЙ АДСОРЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
(ИОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ РАСТВОРА, ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА)

В.А.Кирьянов

Институт электрохимии АН СССР

Тематика этого цикла работ является продолжением тематики предыдущих работ /1-5/ по разработке теории влияния адсорбции индифферентных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на кинетику электродных процессов. Ранее, однако, рассматривался лишь случай локализованной адсорбции ПАВ на электроде. В наших предыдущих исследованиях анализируется роль электрохимически инертных ПАВ в кинетике электродных процессов применительно к случаю их нелокализованной адсорбции на электроде. В соответствии с принципом Франка-Кондона (адиабатический принцип) решение этой проблемы требует, как и ранее, проведения в явном виде операции статистического усреднения $\langle W \rangle$ локальной вероятности W межфазного перехода электрона по полному ансамблю всех т.н. тяжелых частиц системы (ионы, молекулы). Исходя из соотношения Бренстеда между энергией активации процесса E_a и тепловым эффектом реакции ΔI , в работе получено выражение для макроскопической скорости электродного процесса $i \sim \langle W \rangle$ при наличии нелокализованной адсорбции электрохимически индифферентных ионов и дипольных молекул. Для случая разряда иона-реагента из плотной части двойного слоя (адсорбционной области) выведено конкретное выражение для тока i как функции степени заполнения θ адсорбционного слоя и потенциала электрода E . Такой анализ выполнен на основе общего статистического аппарата, метода коррелятивных функций (функций распределения). При наличии адсорбции дипольных молекул данный метод позволяет представить показатель экспонента в выражении для тока в

степенной ряд по Θ . Осуществлен также последовательно статистический вывод изотерм адсорбции для дипольных молекул и ионов при их нелокализованной адсорбции на границе электрод/раствор.

Л и т е р а т у р а

1. В.А.Кириянов, Электрохимия, 15, 140 (1979).
2. В.А.Кириянов, Электрохимия, 15, 1405 (1979).
3. В.А.Кириянов, В.С.Крылов, Электрохимия, 15, 1611 (1979).
4. И.Ф.Фиштик, В.А.Кириянов, В.С.Крылов, Электрохимия, 16, 850 (1980).
5. В.С.Крылов, В.А.Кириянов, И.Ф.Фиштик, Электрохимия, 16, 340 (1980).

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

А.Г.Кичеев, А.Е.Больших

Московский энергетический институт

Сорбция кислорода на серебре в водных растворах является сложным и недостаточно изученным процессом. Кислород хемосорбируется на серебре в различных формах, отличающихся по химической природе и энергии связи. Эти формы взаимно переходят друг в друга, растворяются в объеме металла, окисляют его поверхность.

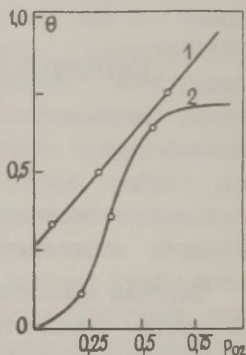
В данном сообщении описана последовательность хемосорбции отдельных форм кислорода на серебре и соответственно показано изменение состояния его поверхности. Методика исследования описана в предыдущем сообщении /1/. Все потенциалы даны относительно водородного электрода в том же растворе.

Методом модуляционной спектроскопии показано, что хемосорбция кислорода на серебре начинается при $E \geq 0$ В /2/. Исследование нами кинетики хемосорбции показало, что эта реак-

ция имеет первый порядок по иону гидроксилу и осуществляется за счет его разряда. Из-за склонности серебра к окислению хемосорбированная атомарная форма кислорода не сохраняется на поверхности металла, а внедряется в его поверхность, и в результате при $E \geq 0,6$ В образуется на электроде двумерный оксид. Процессы разряда иона гидроксила, реконструкции поверхности серебра и образования оксида протекают быстро. Образовавшийся на поверхности серебра оксид, как показали адсорбционные измерения, имеет переменный состав Ag_nO , где $n=4-2$.

На таком электроде, покрытом нижним поверхностным оксидом серебра, в области $E \geq 0,65-1,1$ В наблюдается сорбция растворенного в растворе молекулярного кислорода /1/. Этот процесс протекает сравнительно медленно и необратимо. Однако часть адсорбата, особенно при относительно катодных потенциалах, электрохимически восстанавливается, и поэтому через 40-60 мин после начала процесса наблюдаются стационарные покрытия серебра кислородом, величина которых зависит от потенциала и парциального давления кислорода p_{O_2} над раствором гидроксида калия.

Рис. Стационарные изотермы сорбции кислорода: 1 - диссоциативная хемосорбция, приводящая к образованию оксида; 2 - адсорбция молекулярной формы кислорода.



Сорбирующаяся на серебре молекулярная форма сохраняется на окисленной поверхности электрода и диссоциирует на свободных от окислов участках или на дефектах и дислокациях, где энергия адсорбции более высока. Полученный при диссоциации атомарный кислород далее окисляет поверхность серебра и образуется двумерный оксид состава AgO . На сформировавшейся окисленной поверхности серебра постепенно стабилизируется слой молекулярной формы кислорода, максимальная степень заполнения которой равна 0,6-0,7.

На рисунке показаны стационарные изотермы сорбции кис-

лорода. Хемосорбция молекулярного кислорода, идущая через диссоциацию и приводящая к образованию оксида, линейно возрастает с повышением парциального давления кислорода. Хемосорбция молекулярной формы, устойчивой на окисленной поверхности электрода, описывается изотермой Фрумкина:

$$\theta/(1-\theta) e^{-2a\theta} = B p_{O_2},$$

где $a=2$ и $B=0,54$.

S-образный вид изотермы и положительная величина аттракционного фактора в уравнении показывают, что в адсорбционном слое молекулярной формы кислорода преобладают силы притяжения. Можно предположить, что такой характер взаимодействия связан с образованием молекулярных комплексов кислорода типа O_3^- или O_4^- , описанных в работе /3/.

Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Коровин, А.Г.Кичеев, А.Е.Больших, В.М.Шебловинский, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 99.
2. Е.Б.Брик, Р.М.Лазоренко-Маневич, Я.М.Колотыркин, Электрохимия, 13, 1520 (1977).
3. К.Н.Спиридонов, О.В.Крылов, Проблемы кинетики и катализа, т. 16. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе, М., Изд-во "Наука", 1975, с. 7.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ХЕМОСОРБЦИИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В.Н.Ковтун, Ю.М.Ложкарев, В.П.Журавель

Днепропетровский государственный университет

Влияние органических веществ на кинетику растворения металлов в водных растворах электролитов в области высоких анодных потенциалов отмечалось в работах советских и зарубежных авторов. При этом в качестве вероятной причины тор-

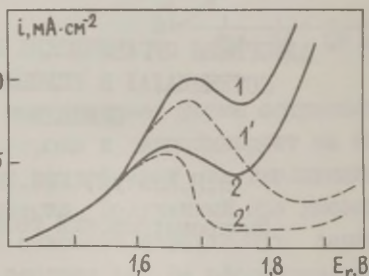
можения реакции перехода металла в раствор рассматривается адсорбция органических веществ на поверхности электрода. В настоящей работе проведено изучение адсорбции некоторых органических веществ (сульфоуреида, сульфопоната и некоторых полимерных четвертичных аммониевых солей), применяемых в качестве добавок к электролитам для электрохимического полирования металлов.

С применением метода электрокапиллярных кривых установлено, что изучаемые добавки адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности и что они являются поверхностно-активными веществами катионного типа. Объяснить адсорбцию этих веществ в области высоких анодных потенциалов, т.е. на положительно заряженной поверхности электрода, с точки зрения классических представлений об адсорбции органических веществ весьма затруднительно. В то же время их адсорбция на платине, никеле и других металлах подтверждается следующими экспериментальными данными.

1) Исследуемые органические вещества значительно тормозят реакцию выделения кислорода. Если для I в растворе H_2SO_4 тафельский наклон i, E -кривой для реакции выделения кислорода на платине составляет $110-120$ мВ, то при введении в раствор 2 г/л органического вещества наклон увеличивается до $240-250$ мВ.

2) Из анализа представленных на рисунке кривых анодной поляризации никеля следует, что добавки органических веществ значительно тормозят как реакцию перехода металла в раствор, так и реакцию выделения кислорода. При этом максимальное торможение скорости растворения металла наблюдается в области вторичной пассивации.

Рис. Стационарные кривые анодной поляризации никеля: I - в I N растворе H_2SO_4 ; 2 - с добавкой 2 г/л сульфоуреида; I' и $2'$ - соответственно парциальные кривые перехода металла в раствор.



Ранее с применением метода спада потенциала после выключения поляризующего тока нами было показано, что вторичная пассивация возникает в связи с адсорбцией перекиси водорода или перекисного радикала на окисленной поверхности

никелевого электрода. Этот вывод основан на следующих экспериментальных данных:

1) потенциал задержки E_3 на E, t -кривых спада потенциала соответствует 1,73–1,75 В и зависит от рН раствора. Экспериментально найденная зависимость $E_3 = 1,77 - 0,059 \text{ рН}$ совпадает с термодинамически рассчитанной для реакции образования перекиси водорода при анодном окислении молекул воды $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$;

2) длительность задержки потенциала на E, t -кривых спада зависит от потенциала электрода. Максимум длительности задержки потенциала совпадает с максимальным торможением скорости перехода металла в раствор;

3) в растворах H_2SO_4 с добавками стабилизатора перекиси водорода длительность задержки потенциала увеличивается. Катализаторы разложения перекиси, наоборот, уменьшают длительность задержки потенциала. Соответственно уменьшается или увеличивается скорость перехода металла в раствор.

Проведенные исследования на никеле в растворах H_2SO_4 с добавками органических веществ показали, что длительность задержки потенциала в этом случае становится минимальной, т.е. наблюдается тот же эффект, как и при наличии в растворе катализатора разложения перекиси. Однако если с добавкой катализатора разложения перекиси скорость растворения металла увеличивается, то в присутствии органического вещества происходит резкое торможение скорости перехода металла в раствор. Эти данные свидетельствуют о том, что на никелевом электроде в транспассивной области адсорбция исследуемых органических веществ происходит в условиях хемосорбции ион-радикалов кислорода, в частности перекиси водорода, которые представляют собой продукты окисления молекул воды. Хемосорбированные ион-радикальные формы кислорода на окисленной поверхности металла обладают высокой реакционной способностью и являются активными центрами адсорбции молекул органического вещества /1/. Полученная логарифмическая изотерма адсорбции при $E = 1,70$ В дает основание считать, что молекулы органических веществ с хемосорбированными частицами ион-радикальных форм кислорода образуют поверхностные соединения.

Результаты работы могут быть использованы при выборе органических веществ в качестве добавок к электролитам для электрохимического полирования металлов.

Л и т е р а т у р а

И. А.С.Морковник, О.Ю.Охлобистин, Успехи химии, 48,6 (1979).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

В.А.Козлов, В.С.Вилинская, А.А.Черненко, Г.А.Тедорадзе

Институт электрохимии АН СССР

Значительный интерес для развития теории двойного электрического слоя представляют измерения дифференциальной емкости в предельно разбавленных растворах. В этих условиях структура диффузной части двойного слоя должна достаточно точно описываться теорией Гуи-Чапмена.

Измерения дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах с концентрацией ниже 10^{-3} М проводились неоднократно, однако результаты этих работ не согласуются между собой. Возможно, это обусловлено недостаточной очисткой воды, используемой для приготовления разбавленных растворов, а также большими погрешностями при измерении емкости двойного слоя в низкопроводящих растворах.

Цель данной работы - исследование строения двойного электрического слоя на ртутном электроде в предельно разбавленных (10^{-3} - $5 \cdot 10^{-6}$ М) растворах I, I-валентных электролитов (HCl, KCl, NaF). Измерения проводили на специальной установке, состоящей из устройства для получения сверхчистой воды, свободной от углекислого газа и аммиака, устройства для приготовления разбавленных растворов, ячеек для контроля чистоты воды и концентрации раствора по электропроводности, ячейки для измерения емкости двойного слоя и контроля чистоты раствора в процессе измерений.

Электропроводность сверхчистой воды, на которой готовились растворы, составляла $(6,7-8,0) \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, что сравнимо с теоретической величиной удельной электропроводности чистой воды $6,2 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 25°C.

Измерения дифференциальной емкости двойного слоя прово-

дили в диапазоне частот 1–10 Гц с помощью инфразвукового моста переменного тока с высоким (более 10^9 Ом) входным сопротивлением нуль-прибора. В качестве исследуемого электрода использовали висющую ртутную каплю с поверхностью 0,02–0,035 см². Вспомогательный электрод в виде симметрирующего цилиндра был выполнен из тантала. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Высокая стабильность электропроводности растворов, контролируемая во времени, свидетельствовала об отсутствии загрязнения электролита в процессе измерений.

При потенциале нулевого заряда на ртути наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений емкости в интервале концентраций 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-6}$ М. Это свидетельствует о применимости теории Гуи-Чапмена в растворах I, I-валентных электролитов вплоть до концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М.

При больших отрицательных зарядах поверхности измеренные величины емкости ниже теоретических, рассчитанных по значениям дифференциальной емкости плотной части двойного слоя в концентрированных растворах.

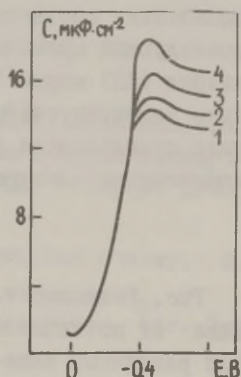


Рис. Зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала ртутного электрода в $3 \cdot 10^{-5}$ М растворах NaF (1), KCl (2), HCl (3) и теоретическая зависимость (4).

На рисунке представлены зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала электрода в растворах NaF, KCl, HCl (кривые 1, 2, 3, соответственно), измеренные на частоте 7 Гц, и теоретическая зависимость (кривая 4) для концентрации I, I-валентных электролитов $3 \cdot 10^{-5}$ М.

Как видно из рисунка, при отрицательных потенциалах имеет место уменьшение емкости в ряду HCl > KCl > NaF. В этой же последовательности происходит снижение электропроводности растворов. Таким образом, между емкостью электрода, концентрацией и электропроводностью раствора имеется определенная корреляция.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

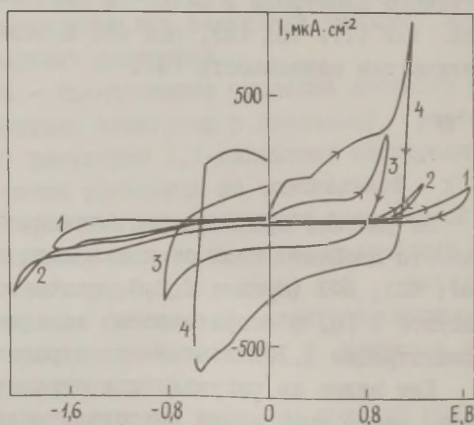
Г. А. Кокарев, Ю. И. Капустин, Е. Н. Остапчук, А. А. Коробанов

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

В продолжение наших исследований по строению границы раздела оксид/электролит изучено электрохимическое поведение металлоокисных электродов (ОРТА , RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4) в растворах ацетонитрила и диметилсульфоксида /1/. В литературе соответствующие данные практически отсутствуют.

Исследование границы оксид/неводный раствор электролита проводилось потенциодинамическим методом и методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала с помощью моста переменного тока Р-5021 при частоте 130 Гц. Электроды обычно приготавливались намазыванием кистью или напылением соответствующих солей на титановую подложку с последующим прокаливанием при заданной температуре. Ацетонитрил (АН) марки "ч" и диметилсульфоксид (ДМСО) марки "хч" были подвергнуты фракционной перегонке. В качестве электролита использовали растворы NaClO_4 . Непосредственно перед измерениями электролит осушался на молекулярных ситах 4А.

Рис. Зависимость тока от потенциала для различных электродов в 0,1 М растворе NaClO_4 в ацетонитриле: 1 - RuO_2 ; 2 - Co_3O_4 ; 3 - IrO_2 ; 4 - ОРТА .



Содержание воды в растворах не превышало 0,1 % вес. Электродом сравнения служила серебряная проволока, опущенная в 0,1 М раствор AgNO_3 в АН или в ДМСО.

Потенциодинамические кривые соответствующих окисных

электродов в ацетонитрильном растворе NaClO_4 представлены на рисунке. Видно, что пределы по потенциалу и уровни фоновых токов сильно зависят от природы окисла. Однако, по-видимому, это различие кажущееся. Главную роль, вероятно, играет степень развитости поверхности. Факторы шероховатости для электродов, полученные из потенциодинамических измерений, хорошо коррелируют с величинами, определенными по БЭТ. Аналогичные зависимости получены в ДМСО. Следует отметить, что анодные пределы по потенциалам в ДМСО меньше примерно на 0,6 В, чем в АН.

Добавление воды значительно изменяет область электроактивности. Это изменение вызвано смещением катодных и анодных пределов.

На окислах RuO_2 и IrO_2 была измерена дифференциальная емкость, которая идентифицирована как емкость двойного электрического слоя. Она составляет в 0,1 М растворе NaClO_4 в ацетонитриле 3–5 мкФ/см² для обоих электродов в расчете на истинную поверхность.

Л и т е р а т у р а

1. Г.А.Кокарев, М.Я.Фиошин, В.Е.Казаринов, Н.Т.Горохова, В.А. Колесников, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 93.
2. D.R.Rolison, K.Kuo, M.Umana, D.Brundage, R.W.Murray, J. Electrochem. Soc., 126, 407 (1979).
3. Hiroshi Yoneyama, Taka-aki Murai, Tamura Hideo, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 1254 (1979).

К ВОПРОСУ О ТОЧКАХ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В.А.Колесников, Н.С.Леонова

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

При исследовании строения межфазной границы раздела оксид/раствор большинство авторов исходят из того, что заряд

поверхности оксида в контакте с водным раствором электролита возникает с участием ионов H_3O^+ или OH^- водной фазы и гидратированной поверхности оксида металла /1,2/. Если состав раствора подобран таким образом, что концентрация ионов фона значительно превышает концентрацию ионов H^+ или OH^- , то заряд поверхности связано с ионами H^+ (OH^-), а анионы и катионы фона участвуют в образовании ионной обкладки двойного слоя. При таком допущении возможно определение потенциала нулевого свободного заряда (п.н.з.) двумя путями:

1) потенциометрически из условия $\Gamma_{\text{H}^+}=0$ и $\Gamma_{\text{OH}^-}=0$ или $\Gamma_{\text{H}^+}=\Gamma_{\text{OH}^-}$;

2) радиоизотопным методом из условия $\Gamma_{\text{A}^-}=\Gamma_{\text{K}^+}$, как это принято на металлах /3/. Заряд поверхности оксида в избытке инактивного электролита

$$q = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) . \quad (I)$$

Если $\Gamma_{\text{H}^+}=0$ и $\Gamma_{\text{OH}^-}=0$ или $\Gamma_{\text{H}^+}=\Gamma_{\text{OH}^-}$, то $q=0$ и реализуется точка нулевого свободного заряда (т.н.з.), которой в шкале pH соответствует некоторое значение pH_0 . Из уравнения (I) следует, что при определении заряда поверхности возможна реализация следующих случаев:

$$\text{pH} \gg \text{pH}_0, \quad \Gamma_{\text{H}^+} \ll \Gamma_{\text{OH}^-}, \quad q < 0, \quad \Gamma_{\text{A}^-} < 0, \quad \Gamma_{\text{K}^+} > 0;$$

$$\text{pH} \ll \text{pH}_0, \quad \Gamma_{\text{H}^+} \gg \Gamma_{\text{OH}^-}, \quad q > 0, \quad \Gamma_{\text{K}^+} < 0, \quad \Gamma_{\text{A}^-} > 0;$$

$$\text{pH} = \text{pH}_0, \quad \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-} \quad q = 0, \quad \Gamma_{\text{A}^-} = \Gamma_{\text{K}^+} .$$

В настоящей работе применялся потенциометрический и радиоизотопный методы для определения т.н.з. исследуемых оксидов. Поскольку потенциал окисных электродов, измеренный относительно стандартного электрода сравнения в отсутствии внешней поляризации, подчиняется уравнению Нернста, то в интервале $\text{pH}=2-11$ значение $\text{pH}=\text{pH}_0$ соответствует значению $E=E_{q=0}$, который может быть интерпретирован как п.н.з., а значение pH_0 - как т.н.з. Значения pH_0 и $E_{q=0}$ для некоторых оксидов приведены в таблице. Электроды RuO_2 , IrO_2 , ОРТА, ОИТА, Co_3O_4 , ОНЭ получали термическим разложением соответствующих солей, электроды из PbO_2 , MnO_2 - электроосаждением из растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и MnSO_4 .

При определении т.н.з. оксидов исследовали влияние природы и концентрации электролита. Поверхностную активность ионов характеризовали величиной сдвига pH_0 (ΔpH) по сравнению с разбавленными растворами инактивных электролитов

$$\Delta \text{pH} = (\text{pH}_0)_{\text{IM}} - (\text{pH}_0)_{\text{IO}} - 3M . \quad (2)$$

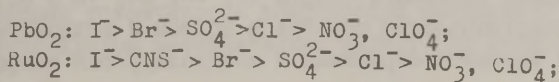
Наличие сдвига $\Delta pH > 0$ характерно для преимущественной адсорбции анионов, при $\Delta pH < 0$ большей адсорбцией обладают катионы. Было установлено, что для многих окислов в растворах KNO_3 , $NaNO_3$, $NaClO_4$ и других значение pH_0 в исследованном интервале концентраций 10^{-3} – 1 М практически не меняется. В других растворах, типа Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaBr$, $NaCNS$, $Ba(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ значение pH_0 зависит от концентрации соли, природы иона и окисла.

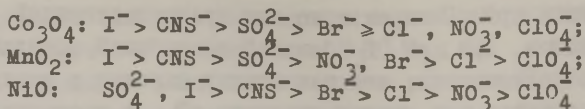
Таблица

Точки нулевого свободного заряда оксидов

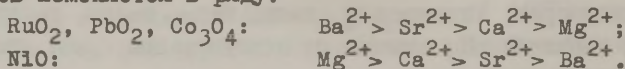
Порошки, электроды*	$pH_0 \pm 0,2$ ед. pH в 10^{-3} – 1 М $NaNO_3$ (т.н.з.)	$\pm 0,05$ В н.в.э. в 10^{-3} – 1 М $NaNO_3$ (п.н.з.)
γ - MnO_2	5,4	
α - PbO_2	7,3	
β - PbO_2	5,4	
Co_3O_4	5,0	
RuO_2	4,0	
NiO	8,4	
Ta_2O_5	2,8	
ZrO_2	4,6	
SnO_2	5,8	
* PbO_2	4,5–5,4	1,2–1,15
* ОПТА (30 % RuO_2)	5,5	0,65
* RuO_2	5,5	0,70
* IrO_2	5,6	0,70
* ОИТА (30 % IrO_2)	4,7	0,65
* Co_3O_4	7,4	0,65
* MnO_2	3,7	0,85
* NiO	8,2	0,85

Совершенно очевидно, что для оксидов деление ионов на поверхностно-активные и инактивные условно, поскольку эффект адсорбции катионов и анионов соизмерим, а влияние его на pH_0 направлено в противоположные стороны. Поэтому целесообразнее говорить об относительной поверхностной активности ионов. Для исследованных окислов анионич можно расположить в ряд:





Поверхностная активность катионов щелочноземельных элементов изменяется в ряду:



В случае окислов никеля наблюдается обращение ряда поверхностной активности катионов.

Полученные в работе данные показывают, что т.н.з. оксида в отсутствие внешней поляризации реализуется при $\text{pH}=\text{pH}_0$. При $\text{pH} < \text{pH}_0$ преимущественно адсорбируются анионы, при $\text{pH} > \text{pH}_0$ — катионы. В области $\text{pH} \sim \text{pH}_0$ возможна адсорбция органических соединений, как это было обнаружено на PbO_2 и Co_3O_4 радиоизотопным методом.

Л и т е р а т у р а

1. J.W.Diggle, Oxides and oxide films, Vol.1, Marcel Dekker Inc., New York, 1972, p. 319.
2. G.A.Parks, Chem. Review, 65, 177 (1965).
3. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М.,Изд-во "Наука", 1980, с. 67.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СЕРЕБРА НА ПЛАТИНЕ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ 2,2'-ДИПИРИДИЛА

Э.Г.Конакбаева, Е.А.Мамбетказиев, А.Н.Каримов

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

В продолжение работ по исследованию электрохимического поведения металлов на твердых электродах в присутствии 2,2'-дипиридила изучена реакция восстановления Ag^+ -ионов на вращающемся платиновом электроде на фоне 0,1 М KNO_3 при различном содержании этилового спирта (0; 25; 50; 75 % об.).

Процесс восстановления серебра в водном и водно-этанольных растворах является обратимым и контролируется скоростью

диффузии деполяризатора. Величина предельного тока i_d восстановления Ag^+ уменьшается с увеличением концентрации органического растворителя, причем уменьшение тока при переходе от водного раствора к водно-этанольному выражено более значительно, чем для растворов с возрастающей концентрацией этилового спирта. Изменение величины тока можно объяснить адсорбцией этанола на платиновом электроде /1/. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ восстановления Ag^+ в водно-органических растворах смещается к более положительным значениям, что объясняется уменьшением энергии связи металла со спиртом по сравнению с энергией связи с водой /2/.

При добавлении в исследуемый раствор 2,2'-дипиридила происходит смещение волны восстановления в катодную область вследствие комплексообразования. Проведенный логарифмический анализ данных вольтамперных кривых свидетельствует об обратимости процессов восстановления Ag^+ из комплексов в изученных растворах. Результаты по зависимости i_d от $\omega^{1/2}$ указывают на диффузионный характер тока.

Зависимость $E_{1/2}$ восстановления комплекса от логарифма концентрации 2,2'-дипиридила во всех растворах прямолинейна, что указывает на одноступенчатое комплексообразование ионов серебра с 2,2'-дипиридилем в данных условиях. Поэтому расчет состава и констант устойчивости равновесия комплексообразования проводили по уравнению Линггейна. В водном растворе образуется нерастворимое соединение серебра с 2,2'-дипиридилем. Полученные в водно-этанольных растворах данные представлены в таблице.

Таблица

Влияние состава растворителя на координационное число P и константу устойчивости K комплексных соединений серебра с 2,2'-дипиридилем

Содержание этанола, %	P	$\lg K$
25	2,20	6,84
50	2,11	6,67
75	2,28	7,00

Как видно из таблицы, с увеличением содержания этанола в растворах устойчивость комплексных соединений серебра с 2,2'-дипиридилем незначительно падает при переходе к 50 %-но-

му водно-этанольному раствору, а при дальнейшем увеличении концентрации органического растворителя устойчивость растёт.

Полученные результаты подтверждают имеющуюся в литературе /3/ закономерность о связи изменения устойчивости комплекса металла с 2,2'-дипиридиллом с изменением величины pK_a дипиридила. Значения pK_a дипиридила уменьшаются на порядок при переходе от водного к 50 %-ному водно-этанольному раствору, а для устойчивости комплексных соединений серебра с 2,2'-дипиридиллом наблюдается прохождение через минимум.

Л и т е р а т у р а

1. С.В.Горбачев, З.А.Рычкова, *Ж.физ.химии*, 46, 775 (1972).
2. П.К.Мигаль, К.И.Плоаз, *Ж.неорг.химии*, 10, 2517 (1965).
3. Г.В.Буду, Л.В.Назарова, *Ж.неорг.химии*, 18, 2960 (1973).

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ АНОДНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ПРИСОЕДИНЕНИЯ НА ПЛАТИНЕ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Н.Б.Кондриков, Л.А.Миркинд

Дальневосточный государственный университет
Государственный научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности

Сложность связей между селективностью анодных реакций в области высоких потенциалов (ОВП) и состоянием поверхности окисленной платины требует выяснения закономерностей адсорбции компонентов этих реакций - карбоксилатов, растворителей, акцепторов радикалов в условиях, соответствующих процессам электросинтеза.

С помощью методов импульсной потенциодинамики и ингибирования реакции выделения кислорода (РВК) в зоне потенциалов $E_T = 1,0-3,0$ В изучены закономерности адсорбции некоторых представителей димеризующихся (Д) и недимеризующихся (НД) карбоксилатов - ацетата натрия (АЦН), фенилацетата натрия (ФАН), бензоата натрия (БН), а также адсорбции растворителей, применяющихся в реакциях окисления карбоксилатов, ме-

танола (МН) и ацетонитрила (АН). Общими закономерностями адсорбции Д и НД карбоксилатов - АЦН и ФАН являются одинаковые типы стационарных изотерм, соответствующие уравнениям Темкина и Фрейндлиха в области средних заполнений

$$\Theta = a + \frac{1}{f} \ln c \quad (1) \quad \text{и} \quad \Theta = kc^{1/n} \quad (2)$$

с величинами $f=6-18, n \approx 5-6$ и зависящими от потенциала. Для этих карбоксилатов характерен полиэкстремальный характер зависимостей $\Theta-E_r$ с тремя областями максимальной адсорбции для АЦН ($E_r=1,7; 2,3; 2,8$ В) и двумя для ФАН ($E_r = 2,3; 2,8$ В). Кинетические изотермы АЦН и ФАН описываются уравнением Бенхемма-Барта $\Theta = kc^{1/n}$, что по-видимому, свидетельствует о справедливости модели экспоненциально-неоднородной поверхности. Различия в закономерностях адсорбции этих карбоксилатов проявляются в большей степени вытеснения второй формы хемосорбированного кислорода (ХК-II) ароматическим карбоксилатом (ФАН), $\Delta\Theta \approx 0,05-0,15$ при $c=\text{const}$ и $E_r=2,3; 2,8$ В и эффекте частного промотирования (ХК-I) в интервале $E_r = 1,9-2,4$ В /I/. Данные адсорбционного поведения АЦН и ФАН свидетельствуют о том, что характер адсорбционного взаимодействия органических веществ с окисленной платиной определяется не только составом окисного слоя, но и структурой адсорбата.

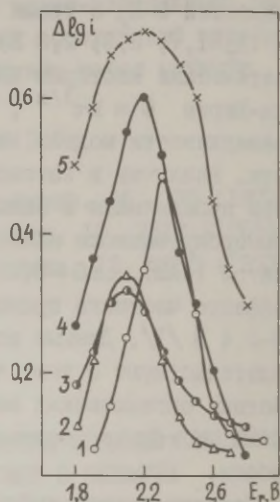
Дополнительная информация о влиянии природы карбоксилатов на протекание реакции анодной конденсации и присоединения получена методом ингибирования РВК, поскольку степень подавления этой реакции определяет выход димеров и аддуктов. Нами определены коэффициенты ингибирования РВК $\Delta \lg i = \lg i_{\text{ф}} / \lg i_{\text{пр}}$ на фоне $0,5$ М Na_2SO_4 для АЦН, ФАН, БН при эквимольных концентрациях карбоксилатов ($c=10^{-2}$ М) (рисунок). Отсутствие максимумов при $E_r=1,7$ и $2,8$ В, фиксируемых потенциодинамически, свидетельствуют о том, что методом ингибирования определяется адсорбция только тех частиц, которые ответственны за подавление РВК. Степень ингибирования РВК (величина $\Delta \lg i$ при E_r^{max}) на фоне $0,5$ М Na_2SO_4 падает в ряду АЦН > ФАН > БН, и составляет соответственно $0,48; 0,35; 0,32$. Стационарные изотермы ингибирования $\Delta \lg i - \lg c$ и $\lg(\Delta \lg i) - \lg c$ линеаризуются в координатах уравнений (1) и (2).

Известно, что растворители оказывают существенное влияние на кинетику реакций анодной конденсации, например, в водно-ацетонитрильном растворе удается осуществлять реакцию димеризации аномальных НД фторкарбоксилатов /2/. Нами изучена адсорбция АН на фоне $0,5$ М Na_2SO_4 и $0,1$ М АЦН, определе-

ны $\Delta \lg i$ РВК, получены зависимости $\Delta \lg i - \lg c$ и $\lg(\Delta \lg i) - \lg c$, которые свидетельствуют о линейаризации изотерм ингибирования в координатах уравнений (1) и (2). Абсолютные значения $\Delta \lg i$ для АН больше, чем АЦН (соответственно 1,64 и 0,7) при $c=10^{-1}$ М. На фоне 0,1 М АЦН адсорбция АН ($c=10^{-1}$ М) несколько ниже за счет одновременной адсорбции АЦН, $\Delta \lg i=0,7$ при $E_r^{\max}=2,25$ В. Высокая адсорбционная способность АН на

Рис. Зависимость коэффициента ингибирования реакции выделения кислорода от потенциала в 0,5 М растворе Na_2SO_4 с эквимоллярными добавками ($c = 10^{-2}$ М):

1 - CH_3COONa , 2 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$, 3 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, 4 - CH_3OH , 5 - CH_3CN .



платине в ОБП, вероятно, способствует дополнительному торможению РВК даже в присутствии сильноадсорбирующегося АЦН. Для МН и АН на фоне 0,5 М Na_2SO_4 при концентрации растворителей ($c=10^{-1}$ М) $\Delta \lg i$, соответственно, 0,9 и 1,4 при $E_r^{\max}=2,25$ В, т.е. способность к ингибированию РВК у АН выражена значительно сильнее, чем у МН. Стационарные изотермы ингибирования АН и МН на фоне 0,5 М Na_2SO_4 [$\lg(\Delta \lg i) - \lg c$] линейаризуются в координатах уравнения Фрейндлиха. Изучение адсорбции компонентов реакций анодной конденсации и присоединения позволяет выявить некоторые причины аномального поведения ароматических карбоксилатов и влияния растворителей на кинетику этих реакций - низкие коэффициенты ингибирования РВК и эффект частного промотирования ХК-I, конкурентная адсорбция растворителей и карбоксилатов, способность растворителей к подавлению РВК.

Л и т е р а т у р а

Г. Н.Б.Кондриков, К.Г.Богословский, Л.А.Миркинд, Электрохи-

мия, 15, 755 (1979).

2. В.А.Гринберг, О.А.Хазова, Л.С.Каневский, Ю.Б.Васильев, Электрохимия, 16, 899 (1980).

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОТИПНЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПЛАТИНЕ

И.А.Копылева, Г.Н.Афоньшин

Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова
Дзержинский завод пластмасс

Фотоэлектрохимические исследования платины /1/ показали эффективность подхода к изучению состояния анодно окисленной поверхности и взаимодействия ее с компонентами фона, в первую очередь с кислородом. Отмечается различная фотоактивность фазовых и хемосорбционных окисных слоев. Неоднородность хемосорбционного слоя описана в работах /2,3/. Указывается на генетическую связь одной из форм хемосорбированного кислорода, а именно, хемосорбированного кислорода второй формы с фазовым окислом (ФО). Как и для ФО местами локализации ХК-II являются дислокации и неравновесные дефекты, генерируемые при сжати первоначально возникающей и хемосорбционной пленки ХК-I.

Для идентификации различных форм связанного кислорода по проявляемой при ультрафиолетовом облучении фотоактивности нами был выбран метод фотоэлектрической поляризации как структурно-чувствительный метод /4/. Установка для фотоэлектрической поляризации является подобной, описанной в /5/. Термостатируемая ячейка выполнена из фторопласта. Исследуемые электроды представляли собой платиновые пластинки с видимой поверхностью около $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, впаянные в стекло. Перед каждым окислением испытуемые электроды выдерживались 1-2 мин в горячей концентрированной серной кислоте и тренировались прямоугольными импульсами потенциала от 0 до 1,2 В в I N H_2SO_4 . Частота модуляции света была не ниже 10-12 об/с. Чувствительность электрической схемы была $5 \cdot 10^{-6}$ В.

Платина, не подвергавшаяся ранее глубоким анодным окислениям, при освещении ее в I N H_2SO_4 ультрафиолетовым све-

том проявляет незначительную фотоактивность, совпадающую по направлению пиков фотосигналов с фотоактивностью типичных p -полупроводников.

Согласно /4/, внутренний фотоэффект, являясь структурно-чувствительным свойством кристаллов, может быть использован для получения информации о дефектной структуре окисной фазы, характере и степени отклонения от стехиометрии. Например, режим фото-э.д.с. реализуется при наличии сильно поглощаемого излучения или барьера, когда происходит разделение неравновесных носителей тока в пределах освещаемой фазы или за счет диффузии, или на барьере.

Для платины общепризнано наличие пленки адсорбированного кислорода, минимальная толщина которого около трех атомных слоев и допускается возможность проникновения кислорода в виде анионов O^{2-} в объем металла с образованием твердого раствора /6/. Следовательно, еще до начала анодного окисления мы имеем дело не с однородной металлической поверхностью, а с поверхностью, на которой при поглощении падающих фотонов и образовании электронно-дырочных пар возможно акцептирование дырок. Проникновение кислорода в виде O^{2-} вглубь pt с образованием твердых растворов имеет место в процессе длительного кипячения платины в концентрированной азотной кислоте. Наблюдаемое нами возрастание величины отрицательного фотосигнала после 30 мин кипячения платины в азотной кислоте и последующее ее снижение до первоначального уровня при длительном освещении свидетельствует о том, что связанный с платиной кислород, как поверхностный, так и глубинный ответствен за возникающую барьерную фото-э.д.с., уменьшающуюся при освещении из-за процессов адсорбции и десорбции кислородосодержащих частиц.

При окислении новой платины в области потенциалов от 1,0 до 3,0 В и при температурах от 20 до 60°C наблюдаются лишь незначительные уменьшения фотоактивности при потенциале 2,3 В. После многократных циклов окисления-восстановления в растворах кислот и щелочей, особенно при повышенных температурах (60-80°C) в условиях так называемого жесткого окисления, зависимость величины фото-э.д.с. от потенциала окисления несколько изменяется. Знак фотоэффекта, начиная с потенциала 1,6 В меняется на положительный, характерный для типичных p -полупроводников, а высота пиков фотосигналов, возрастая с потенциалом окисления, проходит через максимум в области потенциалов 2,2-2,4 В. Подобным же образом, с макси-

мумом при 2,3 В проходят кривые зависимости величин заполнения электрода хемосорбционными и Ф0 от потенциала окисления в растворах 0,2-10 N H₂SO₄, полученные интегрированием потенциодинамических кривых. На платине, подвергавшейся жестким окислениям, способной образовывать Ф0 при 2-5 минутном окислении при потенциале 2,3 В в 0,2 N H₂SO₄ при 60-80°C, положительно фотоактивны кислородосодержащие пленки, образующиеся при потенциалах выше 1,6 В. Значительные же фотоэффекты, достигающие нескольких милливольт, наблюдаются лишь после длительного (около часа) окисления платины при 2,2 В в 0,2 N H₂SO₄ при 80°C. На потенциодинамических кривых окисленной в этих условиях платины наблюдаются пики в области потенциалов восстановления Ф0 (0,4-0,2 В), т.е. Ф0 обладают фотоактивностью, типичной для р-полупроводников.

По данным /8/ Ф0 не образуются при окислении платины в I N NaOH и в 10 N H₂SO₄. Проявление окисленной в этих условиях платиной положительной фотоактивности говорит о сходстве фотоэлектрических свойств Ф0 и ХК-II, образование которых в описываемых условиях установлено. Чтобы подтвердить факт положительной фотоактивности ХК-II, мы измеряли активность так называемого полувосстановленного электрода, с которого единичным щелочным импульсом от 1,2 до 0,0 В снято все, кроме ХК-II /9/. Проявление положительной фотоактивности полувосстановленным электродом не только подтверждает положительную активность ХК-II, но и подчеркивает генетическое родство Ф0 и ХК-II. Невозможность выделения ХК-II в виде отдельной фазы заставляет как и в случае с растворенным глубинным кислородом, предположить не диффузионный, а барьерный характер наблюдаемого внутреннего фотоэффекта. Акцепторами электронов в этих случаях, вероятно, служат как катионы платины более высокой степени окисления в катионной подрешетке Ф0, так и сверхстехиометрический кислород ХК-II.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Я.Винников, В.А.Шелепин, В.И.Веселовский, Электрохимия, 10, 1557 (1973).
2. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Электрохимия, 6, 1186 (1970).
3. Ю.В.Батталова, Л.А.Смирнова, Г.Ф.Володин, Ю.М.Тюрин, Электрохимия, 11, 1276 (1975).
4. Е.К.Оше, И.Л.Розенфельд, сб. "Итоги науки и техники", Кор-

- розия и защита от коррозии, 7, М., 1978.
5. Е.К.Оше, И.Л.Розенфельд, Коррозия и защита металлов, М., Изд-во "Наука", 1970, с. 189.
 6. R.Duerow, R.P.Merrill, Surface Sci, 55, 227,245 (1976).
 7. J.P.Noare, J. Electrochem. Soc., 112, 1026 (1965); 113, 1078 (1966).
 8. Г.Т.Громико, Г.Ф.Володин, С.Н.Постников, Ю.М.Тюрин, Труды Горьковского политехнического ин-та, т.27, в. 13, Горький, 1971, с. 5.
 9. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Л.А.Смирнова, Ю.В.Батталова, Электрохимия, 9, 532 (1973).
-

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ RuO_2 И IrO_2

А.А.Коробанов, М.Я.Фиошин

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

В настоящее время имеются данные по адсорбции анионов на электродах ОРТА /1-3/ и некоторых других окисных электродах, полученные радиоизотопным методом. Кроме того, адсорбция ионов изучалась на порошках оксидов методом потенциометрического титрования и было показано /4/, что экспериментальные данные, полученные этими двумя методами, хорошо совпадают.

В работе представлены данные по адсорбции анионов на электродах IrO_2 , RuO_2 , ОРТА (30 % мол. RuO_2 , 70 % мол. TiO_2), ОИТА (30 % мол. IrO_2 , 70 % мол. TiO_2). Активный слой электродов получали при термическом разложении соответствующих солей, нанесенных на титановую основу. Истинную поверхность электродов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона.

Для потенциометрических измерений использовалась стеклянная ячейка объемом 40 см³. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребрянный электрод, вспомогательным электродом служила платина. Измерения проводили в в растворах NaNO_3 и NaCl . Раствор адсорбата для удаления двуокиси углерода и перемешивания продували инертным га-

зом. В качестве титранта использовались 0,01 М растворы HCl и HNO_3 .

Как и в случае порошкообразных окислов, при помещении окисных электродов с большой истинной поверхностью в раствор электролита при некотором значении $\text{pH} > \text{pH}_0$ наблюдается подкисление раствора, при $\text{pH} < \text{pH}_0$ — подщелачивание. При $\text{pH} = \text{pH}_0$ изменения состава раствора по H^+ - или OH^- -ионам не происходит.

Адсорбцию ионов на окисных электродах определяли по формуле

$$\Gamma = \Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}, \quad (1)$$

где $\Gamma_{\text{H}^+}, \text{OH}^-$ — адсорбция ионов H^+ и OH^- (моль/см²).

Значение pH_0 , при котором $\Gamma = 0$, может быть интерпретировано как точка нулевого свободного заряда окисного электрода. В 10^{-3} -1 М растворах NaNO_3 значения pH_0 для $\text{RuO}_2, \text{IrO}_2, \text{ОРТА}$ и ОИТА составляют, соответственно, 5,6; 5,5; 5,5 и 4,7. Так как зависимость равновесного потенциала от pH раствора для исследованных электродов линейна в интервале $\text{pH} = 2-12$ с наклоном ~ 59 мВ на единицу pH , то значениям pH_0 соответствуют определенные значения $E_{q=0}$, которые могут быть интерпретированы как потенциалы нулевого свободного заряда окисных электродов. Для $\text{RuO}_2, \text{IrO}_2, \text{ОРТА}$ и ОИТА значения $E_{q=0}$ составляют, соответственно, 0,70; 0,71; 0,65 и 0,68 В (н.в.а.).

В настоящем сообщении представлены результаты по изучению поведения электродов при $\text{pH} < \text{pH}_0$. В этом случае $\Gamma_{\text{H}^+} \gg \Gamma_{\text{OH}^-}$. Адсорбция анионов рассчитывается исходя из материального баланса системы и принципа электронейтральности поверхностного слоя

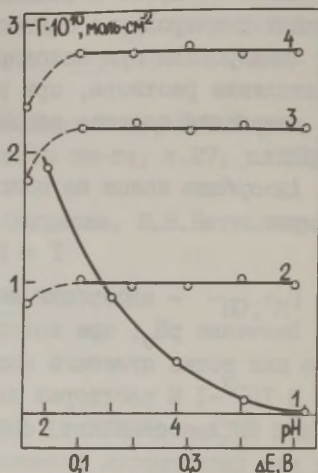
$$\Gamma = \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{A}^-}. \quad (2)$$

На рисунке представлена зависимость адсорбции анионов NO_3^- от pH раствора (кривая I) на электроде ОРТА в 1 М NaNO_3 . Можно видеть, что при $\text{pH} < \text{pH}_0$ величина адсорбции анионов возрастает с уменьшением pH раствора. Для других исследованных электродов зависимости Γ от pH имеют аналогичный характер. Экспериментально обнаружено, что адсорбция ионов Cl^- больше, чем NO_3^- .

Изучено влияние анодной поляризации на адсорбционное поведение окисных электродов в интервале $\text{pH} = 2-6$, где адсорбция анионов легко определяется потенциометрическим методом. Было найдено, что наложение анодной поляризации вызывает изменение состава раствора, pH уменьшается. Прямой и обратный

ход зависимостей рН от ΔE существенно различаются, наложение катодной поляризации не приводит к изменению состава раствора.

Рис. Зависимость адсорбции анионов NO_3^- от рН раствора (I) и величины анодной поляризации при исходных рН: 2 - 5,0; 3 - 4,0; 4 - 3,0.



Экспериментальные результаты по влиянию анодной поляризации на адсорбцию анионов представлены на рисунке (кривые 2-4) для электрода ОРТА в 1 М NaCl. Можно видеть, что в исследованном интервале рН анодная поляризация не оказывает влияния на величину адсорбции. Аналогичное явление было обнаружено ранее в кислых растворах на ОРТА для анионов Cl^- , HSO_4^- и H_2PO_4^- /2/.

Таким образом, основным фактором, оказывающим влияние на адсорбцию анионов на окисных электродах, является состав раствора, т.е. природа и концентрация адсорбата и активность ионов H^+ в водной фазе. Наложение анодной поляризации не оказывает влияния на количество адсорбированных ионов при постоянном составе раствора. Скачок потенциала и образование двойного электрического слоя на границе раздела окисный электрод/водный раствор электролита возникает с участием ионов H^+ водной фазы и гидратированной поверхности оксида. Изменение скачка потенциала при анодной поляризации, по-видимому, не локализовано в плоскости адсорбции исследуемых ионов электролита. Можно сделать предположение, что локализация скачка потенциала происходит в слое хемосорбированной на поверхности оксида воды. При $\text{pH} \ll \text{pH}_0$ изменение потенциала при поляризации локализовано в слое воды, диссоциированной за счет изменения концентрации потенциалопределяющих ионов H^+ в водной фазе.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е. Казаринов, В.Н. Андреев, Электрохимия, 13, 685 (1977).
2. В.Е. Казаринов, В.Н. Андреев, Электрохимия, 14, 577 (1978).
3. В.Е. Казаринов, В.Н. Андреев, Электрохимия, 14, 1278 (1978).
4. Л.Т. Горохова, В.А. Колесников, Г.А. Кокарев, Н.А. Балашова, М.Я. Фиошин, В.Е. Казаринов, ISE 28 Meeting, Ext. Abs., Varna, 1977, p. 75.

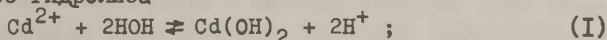
РОЛЬ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Ca^{2+} И NO_3^- В ИЗМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ni-ЭЛЕКТРОДА, ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРОМ НИТРАТА КАДМИЯ

Н.В. Коровин, Н.И. Козлова, О.Н. Савельева, Т.В. Лапшина
Московский энергетический институт

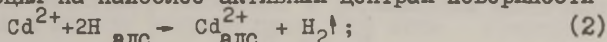
Исследование влияния обработки нитратом кадмия поверхностного скелетного никеля на перенапряжение /I/ и адсорбцию водорода /2/ показало, что такая обработка снижает перенапряжение выделения водорода и вызывает перераспределение адсорбированного водорода по энергиям связи. Настоящее сообщение посвящено выяснению роли ионов Ca^{2+} и NO_3^- в изменении электрохимических свойств Ni-ПСК при обработке раствором нитрата кадмия. Условия приготовления Ni-ПСК и обработка его растворами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ описаны ранее /1/.

Рентгеноструктурный анализ Ni-ПСК показал, что скелетный слой обработанного Ni-ПСК состоит из двух фаз - кубического NiZn и гидроокиси кадмия. С учетом явлений подщелачивания раствора и адсорбционного сдвига потенциала при обработке /I/ процесс адсорбции кадмия на поверхность Ni-ПСК можно представить следующим образом:

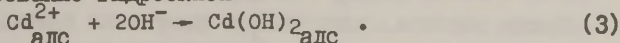
а) процесс гидролиза



б) адсорбция на наиболее активных центрах поверхности



в) образование гидроокиси



Однако, адсорбционный сдвиг потенциала в область положительных значений может свидетельствовать и о восстановлении анионов. Известна способность анионов NO_3^- легко восстанавливаться на многих металлах даже при стационарном потенциале. Подтверждением протекания на электрокатализаторе процесса восстановления явились такие экспериментальные факты, как повышение pH раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и появление в растворе значительных количеств NO_2^- . Принимая во внимание данные по адсорбции водорода, показывающие, что после обработки Ni-ПСК нитратами различных металлов происходит значительное уменьшение количества растворенного водорода, можно предположить, что в реакции восстановления NO_3^- участвует растворенный в никеле водород

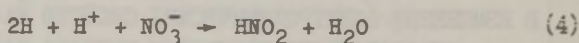
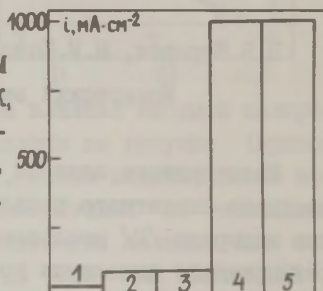
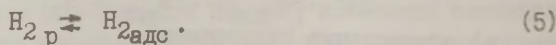


Рис. Активность электродов в 6 М KOH при $E_r=0,16$ В и 25°C : 1 - Ni-ПСК, 2 - Ni-ПСК, обр. при $E_r=0,1$ В, 3 - Ni-ПСК, обр. HNO_3 , 4 - электрод №2, обр. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 5 - электрод №1, обр. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.



Косвенным доказательством этой реакции служат также данные рисунка, показывающие, что активность Ni-ПСК, выдержанного при потенциале окисления растворенного водорода, равна активности электрода, обработанного раствором азотной кислоты. Данные оптических измерений, проведенных на микроскопе ISM-I, показывают, что на поверхности Ni-ПСК после обработки сеть мелких каналов закрывается гидроксидом кадмия, однако крупные поры оказываются несколько расширены, что тоже может быть частично связано с необратимым удалением глубинного водорода. Известно, что глубинный водород не является химически активным, и, в основном, участвует лишь в процессе



Таким образом, роль NO_3^- в изменении электрохимических свойств Ni-ПСК сводится к удалению глубинного водорода и

вовлечению в процесс выделения водорода ранее неакционно-способных каталитических центров, а роль Cd^{2+} сводится к образованию новых активных центров типа $\text{Ni-Cd}(\text{OH})_2$, с оптимальной энергией связи Me-H , на которых энергия активации процесса выделения водорода оказывается сниженной.

Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Коровин, Н.И.Козлова, О.Н.Савельева, *Электрохимия*, **14**, 1575 (1978).
2. Н.В.Коровин, Н.И.Козлова, О.Н.Савельева, *Электрохимия*, **16**, 585 (1980).

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДА В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Г.А.Корчинский

Винницкий политехнический институт

Проблема нестационарных электродных процессов привлекает все большее внимание исследователей. В настоящее время получили широкое распространение для исследований циклическая вольтамперометрия, метод отдельных импульсов, строго программируемых по времени, и метод фарадеевского выпрямления высокого уровня. Однако совсем не ясна роль двойного электрического слоя в этих условиях.

В данной работе сделана попытка оценить изменение емкости двойного электрического слоя по характеру переходного процесса, используя формулу /1/

$$C = i \cdot [(\partial E / \partial t)_{t=a} - (\partial E / \partial t)_{t=0}]^{-1},$$

где $(\partial E / \partial t)_{t=a}$, $(\partial E / \partial t)_{t=0}$ - скорость изменения потенциала до и сразу после разрыва цепи переменного тока, i - плотность переменного тока в момент разрыва цепи. При этом электрод был заполяризован постоянным током до определенного потенциала по отношению к электроду сравнения, а затем накладывался переменный ток нужной амплитуды. Разрыв цепи перемен-

ного тока программировался строго по величине фазового угла. Сигнал синхронизации поступает на входной усилитель-ограничитель, выполненный на транзисторе V2, усиливается им до ограничения и поступает на пороговое устройство (триггер Шмидта), собранный на транзисторах V3 и V4, где преобразуется в прямоугольные импульсы с высокой крутизной фронтов. Длительность первого периода этих импульсов равна длительности первого периода входного сигнала - 20 мсек. Далее эти импульсы поступают на инвертор, собранный на транзисторе V24, где поворачиваются по фазе на 180° . Затем они поступают на формирователь отрицательных стробирующих импульсов, соответствующих началу периода исследуемого процесса (V5, V6). Эти же стробирующие импульсы, только повернутые по фазе на 180° логическим элементом Д1-1, используются для установки в нулевое состояние счетчиков Д3 и Д5 во время начала каждого из периодов исследуемого процесса.

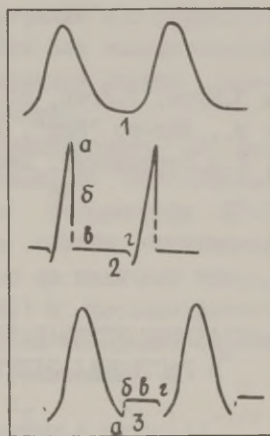
Тактовый генератор, собранный на транзисторах V8, V9 и логических элементах Д16-1 и Д16-2, вырабатывает прямоугольные импульсы положительной полярности (скважность 2) частотой 4 кГц, которые через дифференцирующую цепь V23, VC6 подаются на вход первого счетчика Д3, включенного по схеме счета на К10. На диодах V20-V23 и логическом элементе Д4-1 собран дешифратор нуля, формирующий логическую единицу только тогда, когда на всех четырех выходах Д3 будут логические нули.

Управляемый дешифратор собран на логических элементах "8 и Же" и Д7-Д14. Состояниями логических элементов Д7-Д14 можно управлять: если все тумблеры находятся в исходном положении, то на выходах всех этих элементов будут логические единицы, а на выходе элемента Д15 - логический нуль. В приборе имеются 2 счетчика на К10 - Д3 и Д5, включенных последовательно. В результате у них общий коэффициент счета -100. Но при прохождении 80 периодов импульсов тактового генератора (т.е. через каждые 20 мсек) счетчики устанавливаются в нулевое состояние. Периоды тактового генератора кодируются, например, 10 периодам соответствует код 0001.

При включении элемента Д9 на выходе логического элемента Д15 появится короткий импульс положительной полярности, сдвинутый относительно начала периода на время, равное времени следования 30 периодов импульсов тактового генератора, и так далее для всех элементов Д7-Д14. Этот короткий поло-

хительный импульс поступает на вход исполнительного устройства, собранного на логических элементах Д2, Д1-2, Д1-3, Д1-4, V7 и К1. На логических элементах Д2-1, Д2-2 и Д2-3 собрана схема разрешения, которая устраняет дребезг контактов тумблера "Пуск". Если тумблер находится в положении "Пуск", то импульсы с выхода элемента Д15 проходят на вход триггера, собранного на элементах Д1-2 и Д1-3 и опрокидывают его. При этом на базе транзистора V7 появляется отрицательное напряжение, он открывается и срабатывает реле К1, размыкающее контакты X1, X2. Триггер так же возвращается в исходное состояние отрицательными стробирующими импульсами, соответствующими началу и концу периода исследуемого процесса. При нахождении тумблера "Пуск" в положении "Стоп", вся схема прибора функционирует, но импульсы с выхода Д15 не поступают на вход триггера: V7 - закрыт, реле К1 обесточено, контакты X1 и X2 - замкнуты, исследуемый процесс не прерывается.

Рис. Осциллограммы изменения потенциала платинового анода под действием переменного тока с частотой 50 Гц $I = \omega t$ и при разомкнутой цепи в моменты: 2 - $\omega t = \pi/2$, 3 - $\omega t = 3/2\pi$.



Для питания микросхемы и остальных схем прибора в нем имеется компенсационный стабилизатор напряжения, имеющий на выходе постоянное напряжение 5 В, не изменяющееся при токе нагрузки до 0,5 А. Стабилизатор собран на транзисторах VI4, VI3 и VII, в нем имеется схема защиты от перегрузок по току, собранная на оптроне VI5. Ключевой каскад на транзисторе V7 питается нестабилизированным напряжением. Программное устройство включалось в цепь переменного тока с помощью контактов X_I и X₂. Исследования производили в 0,3 М в растворе едкого натра гладкого платинового электрода, например, запотенцированного постоянным 0,0143 и переменным токами с амплитудой 0,2 А/см² и частотой 50 Гц. Некоторые осциллограммы

представлены на рисунке. Осциллограмма 1 снятая при изменении потенциала электрода за период, а осциллограмма 2 для случая выключения тока при $\omega t = \pi/2$. Как видно из рисунка, потенциал электрода сначала сильно падает на участке аб, а затем изменяется незначительно (участок вг). Участок аб позволяет вычислить емкость электрода по приведенной выше формуле, а вг предположить о незначительном изменении состояния поверхности электрода при действии переменной составляющей. Емкость двойного слоя за период изменяется в пределах 0–25 мкФ/см², т.е. псевдоемкость не наблюдается. Это согласуется с утверждением, что при исследовании нелинейными методами проблема нефарадеевского тока не столь существенна /1/. Можно полагать, что в этих условиях двойнослойные эффекты раздвигаются на границе раздела фазовый окисел платины (матрица /2/)/раствор.

Л и т е р а т у р а

1. Я.Кута, Э.Егер, сб. "Методы измерения в электрохимии", I. М., Изд-во "Мир", 1977, с. 151.
2. Г.А.Корчинский, Дзп., Укр. НИИНТИ, № 1053, Киев, 1978.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ-ИОНЫ

В.И.Кравцов, Г.К.Столяров

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

Определенные в смешанных 3 М растворах серной и хлорной кислот порядки по сульфат-иону процессов восстановления комплексов $Ce(SO_4)_2$ и окисления Ce^{3+} на платиновом электроде, равные соответственно -1 и ~ 1 , свидетельствуют об участии в медленной электрохимической стадии положительно заряженных комплексов $(CeSO_4)^{2+}$ и $(CeSO_4)^+$ /1/. Они образуются из преобладающих в растворе комплексов $Ce(SO_4)_2$ и Ce^{3+} в результате обратимых предшествующих химических стадий /1/. Сумма кажущихся коэффициентов переноса рассматриваемых катодного

(α') и анодного (β') процессов, определенных из хронопотенциограмм, меньше единицы, что предположительно объяснено /2/ зависимостью концентрации электрохимически активных комплексов церия, участвующих в медленной электрохимической стадии, от потенциала электрода. Поскольку комплексы церия реагируют на платиновом электроде, покрытом примерно монослоем адсорбированного кислорода, то условия их адсорбции могут изменяться при изменении эффективного заряда адсорбированных атомов кислорода.

При переходе от равновесного потенциала системы Ce(IV)-Ce(III) (~I,4 В относительно н.в.э. в 3 М H₂SO₄) к более положительным значениям потенциала отрицательный заряд адсорбированных на платиновом электроде атомов кислорода будет уменьшаться по абсолютной величине. Это должно способствовать уменьшению концентрации адсорбированных комплексов (CeSO₄)⁺ и кажущегося коэффициента переноса анодного процесса. При катодных поляризациях концентрации адсорбированных комплексов (CeSO₄)²⁺ может изменяться как вследствие увеличения отрицательных зарядов адсорбированных атомов кислорода, так и из-за протонирования последних.

Кажущиеся коэффициенты переноса рассчитывались из потенциодинамических кривых, которые снимали на вращающемся дисковом электроде из платины с помощью полярографа ПУ-1 при 25°C. Скорость изменения потенциала обычно составляла 2 мВ/с и ее изменение в 2 раза не влияло на величины токов, проходивших за счет окисления церия (III) и восстановления церия (IV). При расчетах констант скорости катодного (κ_K) и анодного (κ_A) процессов использовалось уравнение

$$i^{-1} = [zF(\kappa_K c_O - \kappa_A c_R)]^{-1} + \frac{1.61 \nu^{1/6}}{zF(\kappa_K c_O - \kappa_A c_R)} \left(\frac{\kappa_K}{D_O^{2/3}} + \frac{\kappa_A}{D_R^{2/3}} \right) \omega^{-1/2},$$

где i (А/см²) - плотность поляризующего тока, измеренная при постоянном потенциале E и постоянной скорости вращения электрода (рад/с) ω ; c_O , c_R (моль/см³) и D_O , D_R (см²/с) - общие концентрации и коэффициенты диффузии церия (IV) и церия (III), соответственно.

Катодные и анодные токи, наблюдавшиеся при разных потенциалах E и концентрациях c_O и c_R , подчинялись линейной зависимости i^{-1} от $\omega^{-1/2}$, из наклона которой и отрезка, отсекаемого на оси ординат при $\omega^{-1/2} = 0$, рассчитывали константы κ_K и κ_A . При указанных расчетах использовали коэффициенты диффузии, определенные из хронопотенциограмм, а также из ли-

нейных зависимостей i от $\omega^{1/2}$, полученных при больших анодных поляризациях при стационарном режиме. При экстраполяции последних на значение $\omega^{1/2}=0$ получены токи, значительно превышающие токи выделения молекулярного кислорода, которые наблюдаются при соответствующем потенциале в фоновом растворе (0,5 М и 3 М H_2SO_4), не содержащем ионов церия. Этот результат свидетельствует о каталитическом ускорении ионами церия процесса выделения молекулярного кислорода на платине в области потенциалов $\sim 1,6-1,7$ В (н.в.э.). Роль катализатора может играть комплекс $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4]^{2+}$, в равновесии с которым на поверхности электрода будут находиться комплексы $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{SO}_4]^+ / 3/$. Гидроксильные группы последних, взаимодействуя с присутствующей на поверхности электрода активной формой хемосорбированного кислорода, могут образовывать молекулярный кислород. Этот эффект, по-видимому, отсутствует при небольших анодных поляризациях (до ~ 100 мВ), при которых образование активной формы адсорбированного кислорода практически не происходит. В пользу этого свидетельствует удовлетворительное совпадение значений константы скорости k_a , определенной с помощью уравнения, приведенного выше, при разных концентрациях (от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М) ионов церия в растворе. Из линейной зависимости E от $\lg k_a$, наблюдаемой при анодных поляризациях, не превышающих ~ 100 мВ, определен коэффициент $\beta' = 0,41$ (3 М H_2SO_4) и $\beta' = 0,33$ (0,5 М H_2SO_4). Из линейной зависимости E от $\lg k_k$, которая наблюдалась в интервале катодных поляризаций до -200 мВ, получен коэффициент $\alpha' = 0,27$ в 3 М H_2SO_4 и $\alpha' = 0,21$ в 0,5 М H_2SO_4 . Сумма определенных кажущихся коэффициентов переноса $\alpha' + \beta'$ существенно меньше 1. Это свидетельствует в пользу обсуждавшейся выше зависимости от потенциала электрода концентрации электрохимически активных комплексов церия, которая, очевидно, уменьшается при увеличении поляризации электрода. Более высокое значение коэффициентов переноса анодного процесса $\beta' = 0,55$ определенного хронопотенциометрическим методом /2/, может быть связано с неучетом каталитического процесса выделения молекулярного кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Кравцов, Г.К.Столяров, *Электрохимия*, **14**, 396 (1978).
2. В.И.Кравцов, Г.К.Столяров, Всесоюзное совещание по поля-

рографии. Тезисы докладов, Тбилиси, Изд-во "Наука", М., 1978, с. 216.

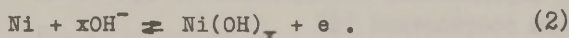
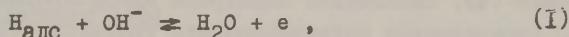
3. В.И.Кравцов, Л.Я.Смирнова, О.А.Бабинцева, Электрохимия, 13, 1487 (1977).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДАМИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ГЛАДКОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

З.И.Кудрявцева, Л.А.Буркальцева, А.Г.Пшеничников,
Н.А.Жучкова, Н.А.Шумилова

Институт электрохимии АН СССР

В отличие от платинового электрода, исследование состояния поверхности компактного никеля потенциодинамическим методом представляет значительные трудности вследствие замедленности электрокаталитических реакций. Методика электрохимической предобработки никелевого электрода в щелочном растворе позволяет получать в процессе эксперимента стандартизованную поверхность никеля /1/. После указанной предобработки в объеме электрода растворенный водород отсутствует. В щелочном растворе в области потенциалов $0 \leq E \leq 0,5$ В состав хемосорбированного слоя определяется квазиравновесными реакциями



В связи с перекрыванием областей адсорбции водорода и кислорода на никеле их изотерма адсорбции можно получить только при использовании независимого метода определения адсорбции одного из компонентов адсорбата. В работе /2/ применен эллипсометрический метод, позволивший выделить адсорбцию кислорода и построить изотермы адсорбции водорода и кислорода в области потенциалов $0-0,5$ В. В этой работе также показано, что при $E \approx 0,5$ В на никеле образуется монослой кислородосодержащих частиц со стехиометрической формулой $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

В данной работе сочетанием электрохимического и эллип-

сометрического методов изучены кинетические закономерности одновременного протекания реакций (1) и (2). В качестве примера рассмотрена реакция восстановления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при потенциале 0,02 В (2), при котором одновременно протекает реакция (1). Эксперименты проводились в 0,1 М КОН при 20°C следующим образом. После трехступенчатой обработки /1/ электрод выдерживался при $E=0,5$ В в течение времени $\tau_{\text{ох}}$, после чего потенциал скачком переключали на значение 0,02 В. На электроде фиксировали изменение во времени оптического параметра $\delta\Delta$ и плотности катодного тока i . Поверхность электрода определяли электрохимическим методом /3/.

Измеряемая плотность тока представляет суммарный процесс, включающий реакции (1) и (2), написанные справа налево

$$i = i_2 + i_1, \quad (3)$$

где индексы обозначают реакций (1) и (2). В работе /2/ было показано, что относительное значение оптического параметра $\delta\Delta$ пропорционально количеству адсорбированных кислородосодержащих частиц

$$\delta\Delta = \alpha q_{\text{адс}} = \beta \Theta_0. \quad (4)$$

Соотношение (4) справедливо для квазиравновесных условий снятия изотермы адсорбции кислорода. Линейный характер этой кривой в области $0,2 \leq E \leq 0,5$ В, где реакция (2) является единственной /2/, указывает на однозначную зависимость $\delta\Delta$ от $q_{\text{адс}}$ независимо от времени выдержки электрода при данном потенциале. Если это допущение справедливо, то заполнение электрода адсорбированным кислородом Θ_0 можно найти по уравнению (4). Заполнение электрода адсорбированным водородом Θ_{H} определяется интегрированием уравнения (3) и использованием соотношения (4)

$$\Theta_{\text{H}} = \frac{1}{a} \int_a^{\tau} i \, d\tau - \frac{1}{a} \delta\Delta, \quad (5)$$

где $a=240$ мкКл/см² - число адсорбционных центров (атомов никеля) на 1 см² поверхности. Зависимости $\Theta_0(\tau)$ и $\Theta_{\text{H}}(\tau)$ при $\tau_{\text{ох}}$, равном 5 и 1 мин, приведены на рисунке. Из рисунка следует, что скорость восстановления адсорбированного кислорода (реакция (2)) в начальный момент времени существенно превышает скорость реакции (1). Характер дальнейшего восстановления сильно зависит от времени выдержки электрода при $E_{\text{ох}}$. Увеличение $\tau_{\text{ох}}$ приводит к значительному возрастанию времени полного восстановления окисла. Результат становится

еще более четким при изображении этих кинетических зависимостей $\ln i_2$ от $\theta_{\text{адс}}$. Для частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$

$$i_2 = 2a(\partial\theta_{\text{адс}}/\partial\tau). \quad (6)$$

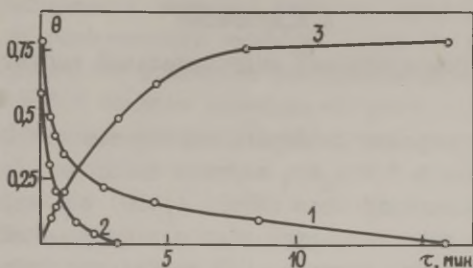


Рис. Зависимость заполнения поверхности никелевого электрода кислородом (1, 2) и водородом (3) от времени при $E_{\text{вос}} = 0,02$ В после выдержки при $E_{\text{ох}} = 0,5$ В. 1 - $\tau_{\text{ох}} = 5$ мин; 2 - $\tau_{\text{ох}} = 1$ мин.

В полулогарифмической системе координат на $\ln i_2, \theta_{\text{адс}}$ -кривых имеются участки, описываемые формулой $\ln i = A + B\theta$. Наклон B не зависит от $\tau_{\text{ох}}$, в то время как параметр A резко уменьшается при увеличении $\tau_{\text{ох}}$. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об увеличении энергии связи $\text{Me}-\text{O}_{\text{адс}}$ при выдержке электрода при анодных потенциалах. Неизменность наклона B указывает на постоянство фактора неоднородности в процессе упрочнения связи, т.е. о "равномерном" старении всего адсорбированного слоя.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Буркальцева, А.Г.Пшеничников, Электрохимия, 12, 42 (1976).
2. А.Г.Пшеничников, З.И.Кудрявцева, Л.А.Буркальцева, Н.А.Кучкова, Н.А.Шумилова, Электрохимия, 16, 161 (1980).
3. Л.А.Буркальцева, А.Г.Пшеничников, Электрохимия, 13, 248 (1977).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
НА ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ
ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Кузнецов

Днепродзержинский индустриальный институт

Методом измерения дифференциальной емкости C электрода из железа Армко в 1 N H_2SO_4 изучена адсорбция криптоцианина (КР), β -нафталинсульфоната натрия (β -НС) и β -нафтола (β -Н). Исследованные вещества, относящиеся к соединениям с конденсированными ядрами, являются ПАВ различного типа: криптоцианин (иодид четвертичного аммония) — катионного, β -нафталинсульфонат натрия — анионного и β -нафтол — молекулярного.

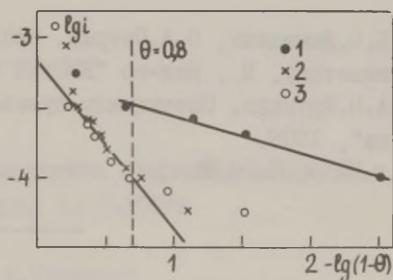
Скорость их адсорбции на железе подчиняется закономерностям адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности и описывается уравнением Рогинского-Зельдовича /1/.

При больших временах выдержки электрода в растворах с добавками при $E = -0,35 - -0,4$ В (н.в.э.) были построены опытные зависимости заполнения Θ от концентрации c и определен вид изотермы адсорбции. Адсорбция криптоцианина описывается изотермой Ленгмюра, а адсорбция β -НС и β -Н — изотермой Темкина с фактором неоднородности поверхности равным, соответственно, 10 и 14,4. При этом заполнении $\Theta = 0,6$ отвечают концентрации добавок $5 \cdot 10^{-6}$ М КР; $1 \cdot 10^{-4}$ М β -Н; $5 \cdot 10^{-3}$ М β -НС. Значительная адсорбируемость КР обусловлена совместной адсорбцией органического катиона и ионов иода. Последние, хемосорбируясь на железе, изменяют заряд электрода, гидрофобизируют его поверхность /2/, уменьшая тем самым ее энергетическую неоднородность, и снижают электростатическое отталкивание катионов. В случае β -Н и β -НС различия в адсорбционном поведении связаны с различной поверхностной активностью этих веществ. Что же касается различий в значениях f , то этот коэффициент характеризует не только свойства поверхности, но и взаимодействие частиц адсорбата друг с другом /2/. Адсорбция аниона β -НС на положительно заряженной поверхности железа локализована и электростатическое отталкивание анионов проявляется меньше, чем отталкивание молекул β -Н, которые могут плоско располагаться на электроде при π -электронном взаимодействии с поверхностными атомами

железа в области средних и малых Θ .

Так как адсорбция изученных соединений на железе протекает с низкой скоростью, то на С,Е-кривой, снятой при поляризации электрода с установившимся при заданном начальном потенциале Е адсорбированным слоем, в широком диапазоне потенциалов наблюдаются значения емкости, практически не отличающиеся от равновесного значения С при начальном потенциале. Это позволяет проводить поляризационные измерения, когда в некоторой области потенциалов $\Theta = \text{const}$. В таких условиях было изучено выделение водорода из $\text{I N H}_2\text{SO}_4$, содержащей КР и β -Н. На Е,lg i-кривых при различных Θ наблюдаются тафелевские прямые. При $\Theta < 0,75$ угол наклона прямых, как и в чистом растворе, равен 0,11 В. При более высоких Θ наклон прямых изменяется и принимает значение 0,13 В. Изменение коэффициента b в уравнении Тафеля свидетельствует об изменении характера выделения водорода при больших Θ .

Рис. Зависимость $\lg i$ от $\lg(1-\Theta)$ выделения водорода на железе при $E = -0,35$ В (н.в.э.) в присутствии: 1 - криптоцианина; 2 - β -нафтола; 3 - β -нафталинсульфоната натрия.



На рисунке в координатах зависимости $\lg i$ от $\lg(1-\Theta)$, в которых линейризуется уравнение Сатиянараяны /3/, представлены зависимости плотности тока i от Θ для растворов с КР, β -НС и β -Н при $E = -0,35$ В (н.в.э.). Пунктир разграничивает области Θ , в которых изменяется коэффициент b в уравнении Тафеля в кислоте, содержащей КР и β -Н. В растворах с КР $b = 0,13$ В начиная с $\Theta = 0,76$. Диапазон Θ , в котором происходит изменение b в растворах с β -Н, составляет 0,05.

При низких Θ β -НС и β -Н увеличивают скорость выделения водорода по сравнению с чистым раствором. В области средних Θ скорость катодного процесса на железе, адсорбировавшем β -Н и β -НС, удовлетворительно описывается уравнением Сатиянараяны с углом наклона $r = 1,25$. При больших Θ наблюдаются отклонения от этой зависимости в сторону увеличения i . Хотя Е,lg i-кривые в растворах с β -НС не снимались, можно пред-

положить, что при $\Theta > 0,8$ они будут иметь наклон, совпадающий с наклоном поляризационных кривых в растворах, содержащих КР и β -Н.

При $\Theta \geq 0,76$ выделение водорода в растворах с КР также описывается уравнением Сатиянараяны с $r=0,35$. Присутствие ионов иода в поверхностном слое электрода приводит к тому, что токи в растворах с КР при Θ , примерно совпадающих с Θ в растворах с β -Н и β -НС, намного выше.

Роль различных факторов в процессе ингибирования выделения водорода органическими веществами можно будет оценить только при дальнейшем накоплении экспериментальных данных. Сейчас же можно утверждать только то, что при изменении степени заполнения поверхности железа адсорбатом происходит изменение механизма выделения водорода.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, М., Изд-во "Высшая школа", 1975.
2. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М., Изд-во "Наука", 1979.
3. S.Sathyanaarayana, J. Electroanalyt.Chem., 10, 119 (1965).

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ СЛАБОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕАГЕНТОВ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

А.М.Кузнецов

Институт электрохимии АН СССР

Выведено выражение для вольтамперной характеристики катодной реакции для случая слабого взаимодействия реагентов с растворителем. На примере реакции выделения водорода показано, что исправленные тафельские кривые в этом случае существенно отличаются от тафельских.

Исследовано влияние зависимости электронного матричного элемента (т.е. вероятности туннелирования электрона на реагент) от потенциала электрода на вид вольтамперной характе-

ристики. Показано, что эффект существенно зависит от строения границы раздела и прежде всего от характера распределения потенциала в двойном слое непосредственно вблизи поверхности электрода. При больших плотностях тока (безактивационная область) в зависимости от распределения потенциала возможны два предельных случая: 1) независимость плотности тока от потенциала (имеется в виду исправленная тафельская зависимость) и 2) убывание тока с ростом перенапряжения. В последнем предельном случае зависимость электронного матричного элемента от перенапряжения должна влиять на вид вольтамперной характеристики также и в нормальной и в безбарьерной областях. В частности, может иметь место зависимость коэффициента переноса от температуры. Исследование этих особенностей вольтамперных кривых, в принципе, позволяет судить о характере распределения потенциала вблизи поверхности электрода непосредственно в области потенциального барьера, сквозь который происходит туннелирование электрона.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ — ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ТИПА ЯЩИКА ВАНТ-ГОФФА

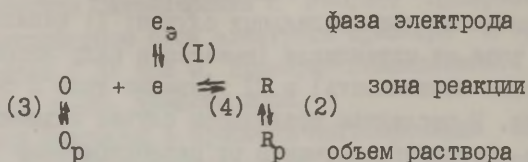
В. А. Кузнецов

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей
и нефтехимической промышленности

Принятая в электрохимии совокупность предположений, что перенос электрона является элементарным актом, энергия активации которого зависит от потенциала электрода E , дает возможность объяснить экспериментально наблюдаемые тафельские зависимости. Каждое из этих предположений в отдельности не подтверждено, однако, прямым экспериментом. Поэтому можно рассматривать модели переноса электрона, основанные на иных допущениях.

Предположим, что перенос электрона происходит в две стадии: электрон из фазы металла сначала адсорбируется в его поверхностном слое, а затем реагирует здесь с частицей окис-

лителя O . Перенос электрона с восстановителя R в фазу электрода также происходит через стадию образования адсорбированного электрона. Схему предлагаемого механизма электрохимической реакции можно описать совокупностью стадий:



Предложенная схема является логическим развитием концепции А.Н.Фрумкина о зоне электрохимической реакции /1/. Совокупность стадий (I)–(4) полностью совпадает со схемой равновесного механизма осуществления реакции типа $A+B=C$, предложенной Вант-Гоффом /2/. Действительно, в системе электрод/раствор легко усмотреть все необходимые элементы известного гипотетического устройства Вант-Гоффа: электрод (электронный проводник) является резервуаром электронов и одновременно мембраной, проницаемой только для них, раствор выполняет аналогичные функции для O и R . Электроны свободно проходят через фазу электрода в его поверхностный слой и не могут проникнуть в раствор, не претерпев химических изменений. Частицы O и R свободно проникают через раствор в его поверхностный слой, но не в фазу электрода. Поверхностные слои металла и раствора в контакте составляют двойной электрический слой, в котором, как известно, и находится зона электрохимической реакции. Двойной слой, таким образом, играет роль ящика Вант-Гоффа /2/ для электрохимической реакции. Этим объясняется возможность ее равновесного осуществления.

Если с помощью вспомогательного электрода пропустить через рассматриваемую систему электрод/раствор ток i , то можно практически при равновесном потенциале (квазиравновесно) осуществить электрохимическую реакцию, например, катодную, пока i будет достаточно мал по сравнению со скоростью установления равновесий на стадиях (I)–(4). В этом случае, как и при истинном равновесии, выполняются следующие условия для электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_1$ по стадиям

$$(\bar{\mu}_e)_{\text{э}} = \bar{\mu}_e \quad (5) \quad (\bar{\mu}_O)_{\text{р}} = \bar{\mu}_O \quad (6)$$

$$(\bar{\mu}_R)_{\text{р}} = \bar{\mu}_R \quad (7) \quad \bar{\mu}_R - \bar{\mu}_O - \bar{\mu}_e = 0 \quad (8).$$

Легко показать, что из (5)–(8) следует уравнение Нернста.

Так как электроны металла являются адсорбирующимся ком-

понентом системы электрод/раствор, уравнение Гиббса следует записывать в виде

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d(\bar{\mu}_i)_p - \Gamma_e d(\bar{\mu}_e)_z, \quad (9)$$

где σ - свободная энергия поверхности раздела, Γ_i - адсорбция компонентов раствора, Γ_e - адсорбция электронов. Так как $d(\bar{\mu}_e)_z = -F dE$, где F - число Фарадея, из (9) следует основное уравнение электрокапиллярности.

При достаточном увеличении тока E становится неравновесным, а скорость катодной i_k и анодной i_a реакций будет лимитироваться наиболее медленной из стадий (I)-(4). Если таковой будет одна из стадий (2) или (3) или обе они одновременно, то пользуясь равенствами (5) и (8), а также известными соотношениями для потоков диффузии, получим соответствующие уравнения диффузионной электрохимической кинетики. Когда i_k и i_a лимитируются реакциями (4), а стадии (I)-(3) равновесны, активности a компонентов в зоне реакции определяют равенства (5)-(7). Скорость прямой реакции (4) можно, согласно основному постулату химической кинетики, описать выражением $Fk_k a_O a_e^\alpha$, а обратной /3/ - $Fk_a a_R a_e^\beta$, где k - константы скорости, не зависящие от E , α и β - порядки реакций 4 по электронам, причем $\alpha + \beta = I$. Тогда

$$i_k = Fk_k a_O a_e^\alpha; \quad i_a = Fk_a a_R a_e^\beta. \quad (10)$$

Подставляя в (10) a из (5)-(7), получим основные уравнения электрохимической кинетики. Случай, когда равновесна только стадия (I), соответствует "смешанной" электрохимической кинетике.

Если неравновесна стадия (I), ее кинетику можно изучить экспериментально. Теоретическое описание кинетики этой стадии возможно, по-видимому, только с помощью квантовой механики, так как здесь непосредственно участвуют электроны фазы электрода.

Предлагаемая модель электрохимического переноса электрона дает возможность объяснить также постоянство α в широкой области E (при средних заполнениях поверхности электронами) и кажущееся изменение α от I до 0 при малых и предельных заполнениях, соответственно. Этот вопрос будет подробнее рассмотрен в другом сообщении.

Л и т е р а т у р а

I. A.N.Frumkin, Z.phys. Chem., A164, N°1-2, 121 (1933).

2. К.А.Пугилов, Термодинамика, М., Изд-во "Наука", 1971, с. 310.
3. Дз.Хориути, Проблемы физической химии, вып. 2, 1959, с.39.

ЭФФЕКТ АДСОРБЦИИ ПАВ И РАСТВОРИТЕЛЯ В КИНЕТИКЕ РАЗРЯДА ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

В.В.Кузнецов, В.П.Григорьев, Т.Н.Давиденко,
Л.М.Скибина, О.В.Фадеева

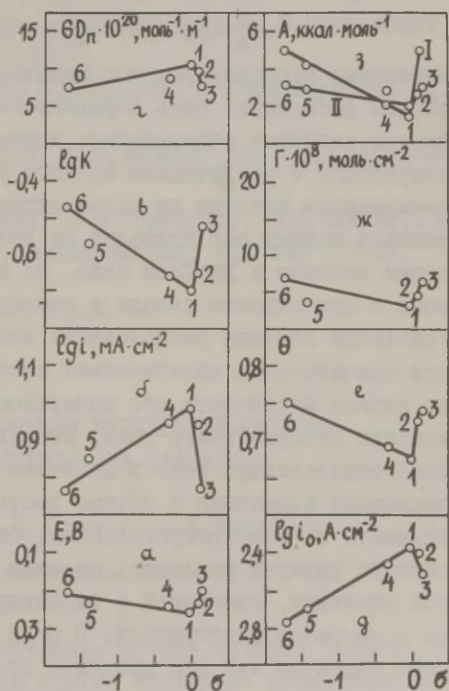
Ростовский государственный университет
НИИ физической и органической химии

Ранее /1/ на примере электровосстановления ионов Cu^{2+} из водного электролита (ВЭ), содержащего реакцию серию (РС) 5-замещенных фуральдегида (ФА), была установлена взаимосвязь между комплексообразованием в растворе и поверхностной концентрацией частиц, адсорбирующихся на электроде. Совместное присутствие в электролите органических ПАВ и неводного растворителя существенно меняет не только кинетические параметры процесса электрокристаллизации меди, но и механизма действия изученных добавок. Этот вывод сделан на основании анализа данных УФ-спектроскопии, хронопотенциометрии, поляризационных и импедансных измерений в ингибированном ФА водно-диметилформамидном электролите меднения (2 моль.% ДМФА, 0,05 М CuSO_4 , 1 N H_2SO_4 , 10^{-3} М ФА). В присутствии ДМФА упрочняются комплексные частицы ион металла-лиганд-растворитель (величина $\text{GD}_D \cdot 10^{20}$, характеризующая состояние поляризации электронного перехода /2/, составляет 11,7 моль $^{-1}$ см $^{-1}$ против 7,6 в ВЭ), что приводит к участию в электродной реакции адсорбированных комплексных катионов. Согласно /3/, об этом свидетельствует рост $i\tau^{1/2}$ с увеличением i для всех изученных ФА (переходное время τ рассчитывали по методу Делакэя /4/). Полагая, что в начальный момент электролиза происходит восстановление адсорбированных комплексных ионов, а по мере истощения приэлектродной зоны начинают разряжаться диффундирующие частицы, количество расходуемого при этом электричества представляли как сумму /5/

$$i\tau = nF\Gamma + (nFc)^2\pi D/4i. \quad (1)$$

Графический анализ уравнения (I) позволил определить величины Γ поверхностной концентрации адсорбированных частиц. Результатом участия в процессе разряда адсорбированных комплексов меди явилось ускорение электродной реакции при активационном контроле процесса и ее замедление в области преимущественно диффузионной кинетики. Повышение роли σ - и π -связывания при замещении в молекуле ФА приводит к ослаблению связи в комплексном катионе, оцениваемой величиной GD_n , повышению поверхностной концентрации лиганда Θ и комплекса Γ , а также увеличению энергии активации диффузионного потока $A_{\text{диф}}/6/$. Результатом, в отличие от ВЭ /I/, является нарастающее торможение реакции разряда ионов Cu^{2+} , что проявляется в соответствующем изменении кинетических параметров процесса ($E, i, K, i_0, \alpha, \kappa_s, \tau, A_{\text{эф}}$), частично представленных на рисунке.

Рис. Зависимость от σ -констант потенциала E ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$) Cu -катода (а); логарифма плотности тока $\lg i$ ($E = 0,23 \text{ В}$) (б); логарифма коэффициента эффективности $\lg K$ ($E = 0,23 \text{ В}$), величины GD_n (Γ); логарифма плотности тока обмена $\lg i_0$ (д); степени заполнения Θ поверхности (е); поверхностной концентрации Γ адсорбированных частиц (ж); эффективной энергии активации $A_{\text{эф}}$ ($\Delta E = 0,015 \text{ В}$) (з, кривая I) и энергии активации диффузионного потока $A_{\text{диф}}$ ($i = 15 \text{ mA/cm}^2$) (з, кривая II) при электроосаждении меди из водно-диметилформамидного электролита, содержащего РС ФА, 25°C . R = H (1), Cl (2), Br (3), CH_3 (4), $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (5), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (6).



Роль адсорбции растворителя и продуктов его химических превращений в кинетике электровосстановления ионов рассмотрена на примере раздельного и совместного разряда ионов Al^{3+} в системе $AlBr_3/MBr/ArH$, где $M=Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ или Sn^{2+} ; ArH = бензол, толуол, м-ксилол, мезитилен или этилбензол. Соотношение компонентов в молях $AlBr_3:ArH=2:5$; $MBr:AlBr_3=0,25$; $SnBr_2:AlBr_3=0,002$ или $0,05$. Содержание воды в электролите $\leq 0,01\%$ мас. В начальный момент электролиза (электрохимическая поляризация процесса) скорость разряда анионов $Al_2Br_7^-$ (или $AlBr_4^-$) возрастает по мере увеличения радиуса катионов фона в последовательности $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$. В том же ряду возрастает адсорбируемость катионов на Al в ArH . По-видимому, рост адсорбции катионов вызывает уменьшение отрицательного значения величины ψ' -потенциала, что в соответствии с уравнением Фрумкина-Флорианович приводит к увеличению скорости процесса восстановления анионов:

$$i = kc_A^0 \exp [(\alpha n - z_A) F \psi' / RT] \exp (-\alpha n F E / RT) \quad (2)$$

Изменение скорости разряда анионов с изменением радиуса катионов фона может быть обусловлено также различной способностью катионов образовывать ионные пары с анионами, которая возрастает с увеличением ионного радиуса в соответствии с уменьшением степени их сольватации. Как известно /7/, образование ионных пар приводит не только к изменению концентрации анионов в двойном слое, но и облегчает переход электрона с поверхности катода к аниону по мостиковому механизму. Указанный порядок расположения катионов фона сохраняется и при значительных поляризациях катода в условиях сравнительно низкой активности его поверхности (невысокая скорость наложения поляризующего тока, неподвижный катод). В этих условиях определяющую роль в кинетике процесса играют концентрационные изменения в объеме раствора, являющиеся функцией вязкости и электропроводности. Однако по мере увеличения ионного радиуса щелочного металла возрастает доля химической кинетики, связанной с пассивированием поверхности катода в процессе электролиза. В роли частиц-пассиваторов выступают молекулы ArH или продукты его переалкилирования /8/. С ростом скорости вращения и развертки потенциала пассивирование катода становится основной причиной снижения скорости процесса в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$, т.е. по мере возрастания способности ArH к адгезионному взаимодействию с поверхностью Al . Сказанное в полной мере относится и к процессу

совместного разряда ионов Al^{3+} и Sn^{2+} , который протекает в режиме диффузионного переноса реагирующих частиц в зону реакции, осложненного пассивированием поверхности катода в ходе электролиза в результате адсорбции ArH или продуктов его дисмутации.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Кузнецов, В.П.Григорьев, О.В.Фадеева, З.Н.Назарова, Изв. ВУЗ СССР, сер. хим. и хим. технология, 21, 1649 (1978).
2. А.Дункан, В.Горди, Н.Джонс, Применение спектроскопии в химии, М., Изд-во "ИЛ", 1959.
3. П.Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, М., Изд-во "ИЛ", 1957.
4. F.C.Anson, Analyt.Chem., 33, 1498 (1961).
5. А.Б.Эршлер, Г.А.Тедорадзе, И.М.Левинсон, Э.М.Подгаецкий, Электрохимия, 7, 1083 (1971).
6. М.С.Шапник, Г.П.Петрова, В.Н.Галеев, Электрохимия, 13, 1200 (1977).
7. Р.Р.Догонадзе, Е.Ульstrup, Ю.И.Харкац, ДАН СССР, 207, 640 (1972).
8. В.В.Кузнецов, В.А.Казаков, В.П.Григорьев, В.Н.Титова, Т.Н. Давиденко, Л.М.Скибина, Электрохимия, 16, 646 (1980).

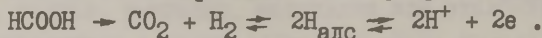
ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ПАЛЛАДИИ

С.А.Кулиев, В.Н.Андреев, Ю.Б.Васильев

Институт электрохимии АН СССР

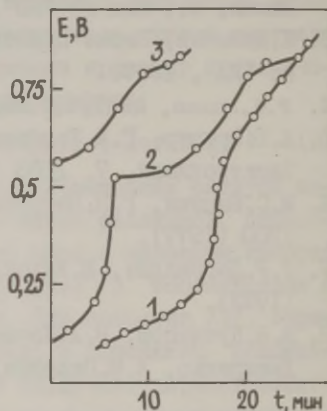
В настоящей работе сочетанием метода меченых атомов с использованием ^{14}C и метода кривых заряжения исследован механизм адсорбции формальдегида и муравьиной кислоты на палладиевом электроде для установления взаимосвязи между механизмом адсорбции и степенью окисленности простых органических соединений. Показано, что при контакте палладиевого

электрода с раствором $2 \cdot 10^{-2}$ М $\text{HCOOH} + 0,5$ М H_2SO_4 во всей исследованной области потенциалов $E = 0,1 - 0,7$ В наблюдается сильное газовыделение. Установлено, что электроокисление муравьиной кислоты идет по механизму каталитического разложения без накопления на поверхности хемосорбированных частиц



В отличие от муравьиной кислоты адсорбция формальдегида на палладию сопровождается накоплением на поверхности электрода хемосорбированных углеродсодержащих частиц. Показано, что величина адсорбции максимальна при $E = 0,1$ В. На анодных кривых заряжения наблюдаются две площадки электроокисления хемосорбированных частиц независимо от потенциала адсорбции ($E = 0,1 - 0,4$ В, рисунок).

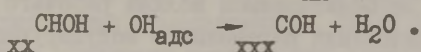
Рис. Анодные кривые заряжения палладиевого электрода в $0,5$ М H_2SO_4 (1) и после адсорбции формальдегида при $E = 0,1$ В (2) и $0,4$ В (3) током $i = 0,5$ мА.



Измерение радиоактивности электрода в процессе снятия кривых заряжения показывает, что при электроокислении частиц, адсорбированных при $E = 0,4$ В, при потенциалах первой задержки ($E = 0,50 - 0,65$ В) изменения количества хемосорбированных частиц практически не происходит, а при потенциале адсорбции $E = 0,1$ В около 30 % хемосорбированных частиц удаляются с поверхности электрода при потенциалах первой задержки. Вероятно, такое поведение продуктов адсорбции формальдегида обусловлено тем, что при потенциалах первой задержки одновременно происходит переход более восстановленных частиц в более окисленную форму без их десорбции с поверхности электрода.

Анализ результатов показывает, что при электроокислении хемосорбированного вещества на второй задержке при $E = 0,79 - 0,82$ В как после адсорбции формальдегида при $E = 0,4$ В, так и при адсорбции при $E = 0,1$ В на один углеродный атом требуется

около трех электронов. По-видимому, на первой площадке в основном происходит окисление частиц СНОН в частицы СОН



Адсорбция формальдегида на палладии при $E=0,1$ В, когда его поверхность покрыта адсорбированным водородом, по-видимому, может приводить и к еще более глубокому гидрированию адсорбирующейся молекулы с образованием наряду с частицей СНОН еще частиц типа $\underset{\text{x}}{\text{СН}_3}$ и $\underset{\text{xx}}{\text{СН}_2}$.

Таким образом, показано, что каталитическая активность палладиевого электрода в процессах электроокисления простых органических соединений растет с увеличением степени их окисленности.

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ ПЛАТИНЫ, ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННОЙ В УЛЬТРАВАКУУМЕ

Р.М.Лазоренко-Маневич, В.И.Лукьянычева,
Л.А.Фокина, Н.А.Шумилова

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

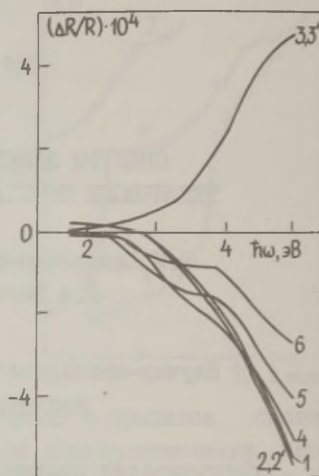
Обезгаживание платины прогревом в ультравакууме меняет ее адсорбционные и каталитические свойства, в частности, приводит к торможению реакции разряда-ионизации водорода и снижению адсорбции водорода /1/. Причиной этого может быть прочная адсорбция воды /1/. Обнаружение прочно адсорбированной воды на предварительно обезгаженном платиновом электроде (ПОЭ) методом электроотражения (ЭО) интересно, поскольку, хотя на ряде гидрофильных переходных металлов адсорбцию воды этим методом удалось обнаружить /2,3/, в литературе нет указаний на какую-либо структуру в спектрах ЭО платины, связываемую с адсорбцией воды. Исходя из гипотезы /1/ об усилении адсорбции воды на ПОЭ ясно, что именно на ПОЭ следует искать указанную структуру в спектрах ЭО.

Подготовка электрода и раствора (I и H_2SO_4) не отлича-

чалась от описанной в /1/. Ячейка была снабжена плоским кварцевым окном и вторым вспомогательным электродом из платиновой сетки, располагавшимся вблизи рабочего электрода и служившим для наложения переменного модулирующего напряжения. Рабочий электрод был сделан из платиновой фольги размером 8x6 мм. Спектры ЭО регистрировались на описанной ранее установке при нормальном падении света. Потенциалы E приведены по отношению к обратимому водородному электроду.

Спектры ЭО обычной платины (ОП), т.е. платины, поляризуемой в потенциодинамическом режиме в диапазоне $E=0,05-1,5$ В (рисунок, кривые 1-3), не отличаются в общих чертах от описанных в литературе /4/ и от полученных на ПОЭ, подвергнутом обработке в указанном режиме, когда ПОЭ необратимо превращается в ОП.

Рис. Спектры ЭО обычной (1-3) и предварительно обезгаженной (1-3, 4-6) платины в $1N H_2SO_4$ при частоте модуляции 2ГГц, амплитуде 70 мВ и E : 1, 1' - 0,5; 2, 2' - 0,3; 3, 3', 4 - 0,05; 5 - -0,02 и 6 - -0,08 В.



Спектры ЭО ПОЭ (кривые 1', 2', 4-6) резко отличаются от спектров ЭО ОП отсутствием положительного сигнала ЭО в водородной области. Отсюда сразу можно сделать вывод, что эта особенность ЭО ОП связана именно с влиянием водорода. С другой стороны, форма спектра ЭО ПОЭ весьма мало зависит от E и отличается только знаком от спектра ЭО ОП водородной области. Это позволяет предположить, что как в двойнослойной, так и в водородной области ЭО платины определяется главным образом плазменным ЭО. Расчет плазменного ЭО платины дает спектр, совпадающий по знаку и довольно близкий по форме к спектру ЭО ПОЭ при всех E и к спектру ЭО ОП в двойнослойной области. Можно сделать вывод, что влияние адсорбции водорода на ЭО

ОП сводится к инверсии /5/ плазменного ЭО, при которой заряд электронов металла изменяется в обратном направлении по сравнению с требуемыми изменениями E . Такая перезарядка металла в /5/ была объяснена уменьшением электронного заряда за счет образования ковалентных связей водорода с металлом, локализуя свободные электроны платины. В дополнение к этому перезарядка может быть связана и с преобладающей долей изменений дипольного скачка E , обусловленного адсорбированным водородом, в общем изменении E при модуляции. При $E < 0,2$ В дипольный момент связи водород-платина направлен положительным зарядом к раствору /6/, и это может при значительном преобладании водородной емкости над двойнослойной приводить к уменьшению и даже обращению знака колебаний заряда электронов платины.

Со сдвигом E в отрицательную сторону в спектрах ЭО ПОЭ появляется широкий и малоинтенсивный отрицательный пик при энергии фотонов $\hbar\omega \approx 3,0-3,2$ эВ, накладывающийся на спектр плазменного ЭО платины. Этот пик отсутствует в спектрах ЭО ОП при $E=0,05$ В. Поляризация ПОЭ до $E=-1,35$ В приводит к полному и необратимому исчезновению этого пика при E водородной области (кривая 3'). После выдержки ПОЭ при $E=-0,08$ В в течение времени, необходимого для получения спектра ЭО при этом E (около 20 мин), пик резко и необратимо уменьшался. Положение пика в спектре ЭО согласуется с предложением, что он обусловлен оптическим переносом электрона в комплексе вода-платина, аналогичном обсуждавшимся в /2,3/. Действительно, разница работ выхода платины (5,65 эВ) и железа (4,3 эВ) близка к разнице положений пиков в спектрах ЭО железа (4,5-4,7 эВ) и платины (3,0-3,2 эВ).

Можно высказать пока лишь предварительные соображения о причинах адсорбции воды на ПОЭ и отсутствия такой формы адсорбции воды на ОП. Согласно /2/, адсорбции воды способствует высокая плотность состояний на уровне Ферми металла ρ_F . Разрыхление поверхности платины при адсорбции кислорода, а также при выделении водорода снижает ρ_F в поверхностном слое платины вследствие роста среднего расстояния между атомами платины и сужения в результате этого d -зоны. Определенную роль может играть в этом снижении ρ_F также заполнение пустых d -состояний электронами адсорбированного водорода. Поскольку это снижение ρ_F необратимо, адсорбция воды также необратимо уменьшается в результате как окисления платины, так и длительной катодной поляризации.

Л и т е р а т у р а

1. В.И. Лукьянычева, Л.А. Фокина, Н.А. Шумилова, В.С. Багоцкий, *Электрохимия*, 14, 389 (1978).
2. Я.М. Колотыркин, Р.М. Лазоренко-Маневич, В.Г. Плотников, Л.А. Соколова, *Электрохимия*, 13, 695 (1977).
3. Я.М. Колотыркин, Р.М. Лазоренко-Маневич, Л.А. Соколова, В.Г. Плотников, *Электрохимия*, 14, 344 (1978).
4. S.Gottesfeld, B.Reichman, *J. Electroanal. Chem.*, 67, 169 (1976).
5. J.D.E. McIntyre, D.M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.*, No. 4, 99 (1970).
6. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, М., Изд-во "Высшая школа", 1975, с.85.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Р.М. Лазоренко-Маневич, В.В. Маринюк

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

Колебательная спектроскопия широко используется для исследования структуры молекул и комплексов, межмолекулярного взаимодействия и кинетики химических реакций в конденсированных средах. Применение ее в исследованиях границы раздела твердое тело/газ также стало обычным уже довольно давно. До последнего времени, однако, колебательная спектроскопия адсорбированных молекул почти не применялась в электрохимии. Отражательная ИК спектроскопия не получила распространения в электрохимии вследствие сильнеешего поглощения ИК света большинством растворов даже в тонких слоях. Отдельные попытки не привели пока к созданию работоспособного метода. По-видимому, по той же причине не было предпринято попыток использовать для исследования адсорбции на электродах Фурье-спектроскопию в ИК области. Была высказана идея получения ИК спектров поверхности извлеченных из раствора электродов, на которых сохраняются тонкая пленка раствора и двойной слой. Однако до сих пор она не реализована. Сообщалось о попытках

использовать метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК области спектра для изучения адсорбции на германиевой призме НПВО. Это начинание также не привилось как из-за методических трудностей, так и из-за ограниченности круга задач, связанной с узким набором пригодных электродных материалов. Нанесение на призмы НПВО тонких металлических пленок, не решая радикально задачу расширения этого набора, существенно увеличивает методические трудности.

Наиболее перспективным методом оказалась спектроскопия КР, с помощью которой к настоящему времени получено подавляющее большинство экспериментальных данных по колебаниям адсорбированных на электродах молекул. Это стало возможным в основном благодаря обнаружению явления аномального (на 4–6 порядков) усиления КР молекулами адсорбата. Такое большое усиление обусловлено возникновением резонансного КР (РКР) молекулой адсорбата при ее взаимодействии с атомом металла. Электронный переход, ответственный за РКР, происходит с квази-уровня атома в свободные состояния металла. Кроме того, возможно взаимодействие молекулы адсорбата и с другими электронными возбуждениями металла (поверхностные плазмоны), которое также может давать определенное усиление КР.

Использование этого явления позволило изучить влияние потенциала на ориентацию адсорбированного на серебре пиридина, строение комплекса пиридина с атомами серебра, меди и золота, взаимодействие адсорбированных пиридина и иодид-иона. Было установлено, что спектр РКР пиридина зависит от типа грани монокристаллического серебряного электрода. Получены спектры КР адсорбированных на серебре аминокислот и белков. Принципиальное для электрохимии значение имеет факт обнаружения в спектрах КР поверхности серебра линий, отвечающих колебаниям связи металл-адсорбат (например, Ag-Cl, Ag-Br, Ag-I, Ag-Sx в соответствующих растворах). Установлено также, что атомы металла проявляют себя в спектрах РКР в виде аномально интенсивного бесструктурного фона.

Возможности обычного КР света адсорбированными молекулами пока сравнительно ограничены и могут быть реализованы только с помощью уникальной аппаратуры. Изучение относительно толстых пленок возможно с помощью обычного КР уже в настоящее время. Так, по спектрам КР был определен состав пленок, образующихся при коррозии свинца в хлоридных раст-

ворах.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что спектроскопия КР обеспечивает получение ценной информации о колебаниях адсорбированных на электродах молекул.

О СООТНОШЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ОТДЕЛЬНЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА

М.Д.Леви, Б.Б.Дамаскин, И.А.Багоцкая

Институт электрохимии АН СССР

подавляющая часть экспериментальных исследований на твердых металлах в электрохимии выполнена на поликристаллических электродах, на поверхности которых представлена совокупность отдельных граней монокристалла. Поскольку свойства двойного слоя отдельных граней могут существенно различаться из-за неодинаковой работы выхода и различной лиофильности, необходимо знать соотношение параметров двойного слоя отдельных граней монокристалла и поликристаллического электрода.

В работе, наряду с ранее описанной в литературе моделью строения двойного слоя в растворе неактивного электролита, по которой каждая из граней, выходящих на поверхность поликристаллического электрода, имеет свой собственный плотный и диффузный двойной слой (модель I) /1/, рассмотрена модель II, по которой каждая из граней имеет собственный плотный слой, а диффузный слой является общим для всей поверхности электрода /2/. Предполагалось, что электрохимические свойства граней, выходящих на поверхность электрода, тождественны свойствам граней монокристалла. На поверхность выходят две грани, выход каждой из которых равен $\Theta=0,5$. Заданные парциальные зависимости емкости плотного слоя C_T от заряда q близки к наблюдаемым на опыте. При $q \ll 0$ величина C_T мало изменяется с q . По мере приближения к точке нулевого заряда значения C_T возрастают. Разности потенциалов нулевых зарядов (п.н.з.) граней варьируются. Размеры граней достаточно велики и граничные зоны не оказывают влияния на свойства поликристалли-

ческого электрода.

Проведенный расчет показал существенное различие свойств двойного слоя поликристаллического электрода в рамках моделей I и II. По модели II, в отличие от модели I, потенциал минимума $E_{\text{МИН}}$ на C, E -кривых в разбавленных растворах соответствует среднему заряду поликристаллического электрода равному нулю, а величина $1/C_{\text{МИН}}$ линейно изменяется с $1/C_{\text{Д}}$ ($C_{\text{Д}}$ — емкость диффузного слоя при $q=0$).

Сопоставление экспериментальных данных /3/ с выводами, вытекающими из моделей, показывает, что на поликристаллических электродах, п.н.з. граней которых существенно различаются (золото и серебро), строение двойного электрического слоя подчиняется закономерностям, вытекающим из модели I.

Влияние кристаллографической неоднородности поверхности твердого электрода на специфическую адсорбцию ионов исследовалось в рамках модели, предполагающей справедливость для граней монокристалла вириальной изотермы адсорбции с учетом энергии прохождения ионом диффузного двойного слоя, а также применимость схемы Грэма-Парсонса для анализа строения двойного слоя на отдельных гранях монокристалла.

Величины емкости поликристаллического электрода $C^{\text{ПК}}$ при постоянном значении потенциала E , также как и в растворе поверхностно-неактивного электролита, определялись по уравнению

$$C^{\text{ПК}} = C^1 \theta_1 + C^2 \theta_2,$$

где C^1 и C^2 — значения емкостей граней (1) и (2), рассчитанные по заданным параметрам вириальной изотермы адсорбции при помощи ЭВМ. Расчет величин заряда специфически адсорбированных ионов q_1 с использованием значений $C^{\text{ПК}}$ для системы смешанного электролита с постоянной ионной силой раствора ($O, I M$) проводился по стандартной методике. Полученные данные обрабатывались по вириальной изотерме адсорбции. Параметры a и B , характеризующие соответственно свободную энергию адсорбции при бесконечно малом заполнении поверхности электрода и отталкивательное взаимодействие между адсорбированными ионами, для поликристаллического электрода и граней монокристалла сопоставлены в таблице.

Видно, что параметры $a^{\text{ПК}}$ и $B^{\text{ПК}}$, а также их зависимость от заряда электрода q существенно иные, чем на отдельных гранях монокристалла. Различный характер специфической адсорбции ионов на поликристаллическом электроде и на отдель-

ных монокристаллических гранях можно объяснить неэквипотенциальностью как внутренней, так и внешней плоскости Гельмгольца в случае поликристаллического электрода.

Таблица

q , мкКл/см ²	$a_{ПК}$	$b_{ПК}$, см ² /мкКл	$a^{1,2}$	$b^{1,2}$, см ² /мкКл
0	4,71	0,593	5,0	0,175
3	6,70	0,435	6,2	0,175
6	8,81	0,395	7,4	0,175

Таким образом, из проведенного расчета следует, что даже в том случае, когда параметры изотермы адсорбции на разных гранях одинаковы, для поликристаллического электрода они оказываются иными и не характеризуют природу металла электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Б.Григорьев, ДАН СССР, 229, 647 (1976); У.В.Пальм, М.П.Цярноя, Н.Б.Григорьев, Электрохимия, 13, 1074 (1977).
2. I.A.Bagotskaya, B.B.Damaskin, M.D.Levi, J.Electroanalyt. Chem., 115, 189 (1980).
3. А.Г.Зелинский, Р.Ю.Бек, Электрохимия, 14, 1825 (1978); Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 12, 582 (1976); G.Valette, A.Hamelin, J.Electroanalyt.Chem., 45, 301 (1973); J.Clavilier, C.Nguyen Van Huong, J.Electroanalyt.Chem., 80, 101 (1977).

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ И СТИМУЛЯТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Т.И.Лежава, Б.В.Цанава

Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР

В работах /1,2/ была показана адсорбционная природа стимулирования процесса электроосаждения меди некоторыми оксо-

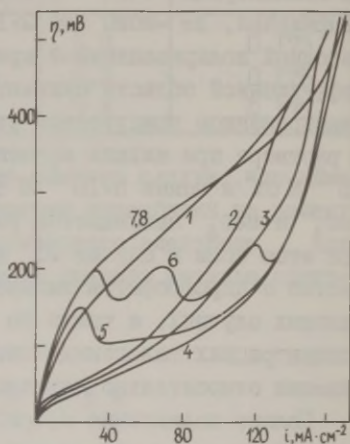
анионами ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} и др.). В настоящем сообщении рассматривается совместное влияние стимуляторов с Cl^- и Br^- -ионами на вышеупомянутый процесс. Растворы готовились из трижды перекристаллизованного медного купороса и перегнанной серной кислоты на бидистилляте.

В отсутствии стимуляторов электроосаждения ионы хлора до концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М вызывают некоторое снижение перенапряжения, Br^- -ионы (до $2 \cdot 10^{-4}$ М) в кинетической области катодной поляризационной кривой незначительно повышают, а в диффузионной области снижают величину перенапряжения. При одновременном присутствии стимуляторов с Cl^- -или Br^- -ионами в растворе при низких концентрациях галогенид-ионов (менее 10^{-5} М Cl^- и менее $5 \cdot 10^{-6}$ М Br^-) в случае оксоанионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, AsO_4^{3-} и MoO_4^{2-} наблюдается усиление стимулирующего эффекта. При этом если в случае Cl^- наблюдается аддитивность, Br^- совместно с пирофосфатом вызывает синергический эффект. В остальных случаях, а также во всех случаях при более высоких концентрациях галогенид-ионов происходит повышение перенапряжения относительно максимального эффекта стимулирования.

Полное подавление эффекта стимулирования, вызванного стимуляторами электроосаждения меди, происходит при концентрации 10^{-4} – 10^{-3} М Cl^- и 10^{-4} М Br^- . Подавление эффекта стимулирования при повышении концентрации галогенид-ионов в большинстве случаев (за исключением SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-}) начинается с низких значений плотности тока и перенапряжения. С увеличением концентрации галогенид-ионов область подавления эффекта стимулирования распространяется на более высокие значения плотностей тока вплоть до полного подавления эффекта. Создается впечатление, что в определенной области концентраций галогенид-ионов проявляется конкуренция при адсорбции между последними и стимуляторами электроосаждения. При этом преимущественная адсорбция галогенид-ионов происходит в области более положительных зарядов поверхности меди, а преимущественная адсорбция стимуляторов – в области менее положительных зарядов. Поскольку замещение галогенид-ионов стимуляторами происходит по мере снижения положительного заряда меди, следует предположить, что силы электростатического взаимодействия с поверхностью медного электрода в большей степени характерны для галогенид-ионов, чем для стимуляторов. Вышеописанные явления наиболее четко проявляются при совместном влиянии пирофосфата и хлорид- или бромид-ионов. На рисунке приведены гальванодинамические катодные поляри-

зационные кривые электроосаждения меди при совместном присутствии в растворе сернокислой меди пиррофосфата натрия и ионов брома. На этом же рисунке для сравнения приведена поляризационная кривая в присутствии только ионов брома (кривая 8). Из рисунка видно, что до концентрации $7 \cdot 10^{-6}$ М ионы

Рис. Влияние Br^- на гальванодинамические катодные поляризационные кривые электроосаждения меди из раствора $0,8 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (I) в присутствии $10^{-2} \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (2-7) при концентрациях Br^- : 1 - 0; 2 - 0; 3 - 10^{-6} ; 4 - $7 \cdot 10^{-6}$; 5 - $1,7 \cdot 10^{-5}$; 6 - $5 \cdot 10^{-5}$; 7 - $1,5 \cdot 10^{-4}$; 8 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ М (в отсутствии пиррофосфата натрия). $t = 25^\circ\text{C}$, скорость развертки тока $2,0 \text{ MA/cm}^2\text{сек}$.



брома вызывают усиление эффекта стимулирования во всей области поляризационной кривой. В данном случае налицо синергический эффект, так как при аддитивном сложении эффектов в области низких плотностей тока должно наблюдаться ослабление (а не усиление) эффекта стимулирования под влиянием указанных концентраций ионов брома. При концентрации ионов брома $5 \cdot 10^{-5}$ М на гальванодинамической кривой (кривая 6) появляется волнистый участок, который разделяет области ингибирования и стимулирования электроосаждения. Такой своеобразный ход кривой может быть объяснен либо десорбцией Br^- при увеличении катодного потенциала (уменьшение положительного заряда поверхности), либо их расходом при высоких плотностях тока благодаря включению в осадок. Однако в последнем случае потенциал, при котором происходит ускорение процесса, должен зависеть от скорости развертки тока, что нами не обнаружено. При концентрации $1,5 \cdot 10^{-4}$ М Br^- конкуренция во всем диапазоне потенциалов решается в пользу последних, что видно из идентичности поляризационных кривых в отсутствии (кривая 8) и присутствии (кривая 7) пиррофосфата.

Л и т е р а т у р а

1. Т.И. Лежава, К.Г. Меладзе, Б.В. Цанава, Сообщения АН ГССР, 81, № 1, III (1976).
2. Т.И. Лежава, Б.В. Цанава, Х. Хенниг, В.В. Батраков, Электрохимия, 14, 1820 (1978).

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА АНОДНОПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ

В.Р. Лоодмаа, А.А. Тьёр, А.В. Скрумуль
Тартуский государственный университет

Алюминиевые сплавы являются перспективным анодным материалом химических источников тока, но их практическое применение затруднено относительно высокой скоростью коррозии как без поляризации, так и при анодной поляризации. Явление ускорения процессов коррозии активных металлов и выделения на них водорода при увеличении плотности анодного тока известно под названием отрицательного разностного эффекта (ОРЭ). Причиной ОРЭ считается разложение молекул воды на поверхности металла с образованием окисного слоя на нем /1/.

Нами исследована скорость выделения водорода на пяти разных алюминиевых сплавах, которые содержат в качестве добавок Hg, Sn, Mn, Mg и Zn от 0,1 до 7 % вес. в различных комбинациях. Используемые растворы были примерно трехмолярными по отношению к хлорид-ионам 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 хромата аммония, некоторых аминов и борной кислоты в качестве ингибиторов коррозии.

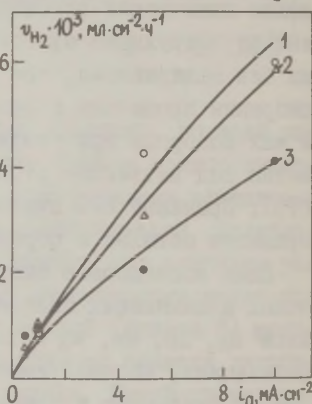
Зависимости скорости выделения водорода v_{H_2} от плотности анодного тока i_a выражались в большинстве случаев прямыми. Потенциал электрода при всех использованных значениях i_a (0,5; 1; 5 и 10 mA/cm^2) практически равнялся значению потенциала пробоя. Небольшое искривление зависимости v_{H_2} от i_a на сплаве Al-Hg при $i_a=10 mA/cm^2$ можно объяснить накоплением ртути на поверхности электрода в ходе растворения

алюминия, что затрудняет выделение водорода. Линейная зависимость v_{H_2} от i_a описывается уравнением $v_{H_2} = K \cdot i_a$. Коэффициент K выражен в $мл/см^2 \cdot ч \cdot мА$.

Серия измерений проводилась в растворах электролитов составом: 1. 3,8 % NH_4Cl + 4 % $ZnCl_2$ + 27 % $CaCl_2$; 2. 15 % NH_4Cl + 5 % $ZnCl_2$ + 1 % $(NH_4)_2CrO_4$; 3. 15 % NH_4Cl + 5 % $ZnCl_2$ + 2 % H_3BO_3 . Значения коэффициента K на сплаве, содержащем 0,2 % Sn и 5 % Mg , оказались близкими к $8 \cdot 10^{-2}$ как в водных растворах вышеназванных электролитов, так и в водно-этанольных растворах. Для других изученных сплавов в водно-этанольных растворах значения K получились на один порядок ниже, чем на сплаве алюминия с оловом и магнием.

Использование этанола в качестве ингибитора коррозии алюминиевых сплавов связано с нашей предыдущей работой в области изучения катодной поляризации и саморастворения алюминия в водно-неводных растворах /2/. Из этой работы выяснилось, что этанол уменьшает не только скорость катодных процессов, но в значительной мере замедляет и анодные процессы.

Рис. Влияние органических растворителей на скорость выделения водорода на сплаве алюминия со ртутью в растворе 15 % NH_4Cl + 5 % $ZnCl_2$ + 2 % H_3BO_3 . Растворитель: 1 - вода; 2 - 40 % этанола и 3 - 20 % пропанола.



Результаты настоящей работы подтверждают целесообразность добавления этанола или пропанола к растворам, особенно в случае сплава алюминия со ртутью. Как видно из рисунка, наименьшие скорости выделения водорода на аноднополяризованном электроде получены при добавлении в электролит 20 % пропанола. Замедление коррозии алюминиевых сплавов под действием спирта объяснено возможным возникновением на поверхности электрода металлорганических соединений, которые блокируют поверхность электрода, заполняют поры оксидной пленки и гидрофобизируют электрод.

На основе литературных данных была сделана попытка ис-

пользовать в качестве ингибиторов ряд аминов (триэтанолламин и др.). Эффект ингибирования саморастворения алюминиевых сплавов оказался более значительным при сочетании амина с хроматом аммония, однако, в основном при хранении сплавов без тока. Введение амина в водно-спиртовые растворы электролитов не оправдало себя, а в некоторых случаях даже вызвало повышение v_{H_2} . По всей вероятности, это связано с возникновением конкурирующей адсорбции спирта и амина на поверхности электрода, приводящей к частичному вытеснению молекул спирта с поверхности. В результате этого уменьшается роль спирта как пассиватора и скорость выделения водорода на сплаве растет.

Имея ввиду практическую цель изучаемой проблемы — создание источников тока с анодом из алюминиевых сплавов — можно предпочесть или сплав алюминия с оловом и магнием в водном растворе электролита, содержащем хромат аммония совместно с амином, или сплав алюминия со ртутью в водно-спиртовом растворе, содержащем неорганический ингибитор (хромат или борную кислоту).

Л и т е р а т у р а

1. Е.Г. Иванов, Е.А. Беркман, Г.М. Петрова, Сб. работ по хим. источникам тока, вып. 9, Л., Изд-во "Энергия", 1974, с. 186, 194.
2. В.Р. Лоодмаа, А.А. Тыйр, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 132.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ю.М. Лошкарев, В.Ф. Варгалюк, А.Я. Пикельный
Днепропетровский государственный университет

Развитие теории действия ПАВ на электродные процессы традиционно шло по пути углубленного изучения стадии разряда-ионизации. Другие стадии катодных процессов, в частности,

предшествующие разряду реакции образования промежуточных комплексов реагирующих ионов с ПАВ, до последнего времени остаются мало изученными.

Ранее нами было показано, что во многих случаях изменение кинетики электродных процессов обусловлено адсорбцией не свободных ПАВ, а их комплексов с реагирующими ионами металлов /1/. Об адсорбции комплексов можно судить по изменению дифференциальной емкости двойного слоя С (на ртутном электроде — и пограничного натяжения) при введении ионов металлов в индифферентные электролиты с ПАВ. Этот эффект был обнаружен для электроосаждения меди в присутствии диэтанолдителиокарбамина натрия (ДДТК), ω -сульфоната натрия этилового эфира N,N-этилфенилдителиокарбаминовой кислоты (СЭФДК) (ингибиторы) и пирофосфат-ионов (ускоряющий агент), а также при электровосстановлении Cu^{2+} на ртути в присутствии избытка анионов I^- . Вместе с тем этот критерий не является однозначным. Так, адсорбция комплексов Cu^{2+} с продуктом конденсации дициандиамида с формальдегидом (ДЦУ) на медном электроде, установленная независимым методом, не сопровождается изменением С по сравнению с раствором без ионов Cu^{2+} .

Для определения поверхностной концентрации Γ адсорбированных на твердом электроде комплексов нами использовались методы катодной и анодной хронопотенциометрии (ХПМ). Достоинством анодной ХПМ является возможность нахождения Γ для электронеактивных комплексов /2/. Полученные методами катодной и анодной ХПМ величины Γ комплексов Cu^{2+} с СЭФДК на твердом электроде равны $2,8 \cdot 10^{-10}$ и $2,1 \cdot 10^{-10}$ моль/см², соответственно. Хорошее совпадение найденных различными методами значений Γ подтверждает возможность использования анодной ХПМ для количественного определения адсорбции комплексов. Близкие значения Γ $1,6 \cdot 10^{-10}$ – $3,0 \cdot 10^{-10}$ моль/см² были найдены методом катодной ХПМ и в случае адсорбции комплексов Cu^{2+} с некоторыми другими производными дителиокарбаминовой кислоты на ртути. Приведенные величины поверхностных концентраций адсорбированных комплексов соответствуют обычно наблюдаемым при монослойной адсорбции. Этот вывод подтверждается также измерениями емкости двойного слоя — снижения С менее чем до 4–5 мкФ/см² не происходило.

В зависимости от природы поверхностно-активных лигандов, наличия в них мостиковых атомов или групп и ориентации последних при адсорбции комплексов возможно как ускорение, так и торможение разряда. Можно различить следующие основные ме-

механизмы влияния адсорбированных комплексов на процессы электроосаждения металлов при избытке восстанавливающихся катионов.

1. Если адсорбированные комплексы восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем катионы металла, наблюдается ускорение электродного процесса, например, при электровосстановлении Ca^{2+} и Cu^{2+} анионами I^- , Br^- , карбоновых и дикарбоновых кислот, тиомочевинной, пирофосфат-ионами. Нами показано, что в таких системах скорость процесса лимитируется стадией взаимодействия катионов металлов с адсорбированными лигандами. Методом ХПМ найдены константы скорости соответствующих поверхностных реакций k^+ .

2. Если при потенциалах восстановления катионов металлов адсорбированные комплексы электрохимически инертны, их действие на электродный процесс подобно влиянию электронеактивных ПАВ и проявляется в торможении разряда, например, при электроосаждении меди из сернокислого электролита в присутствии ДДТК и унитиола. Установлено, что ингибирование электродного процесса в этом случае обусловлено не блокировкой поверхности, а возникновением дополнительного энергетического барьера для разряда аква-ионов металлов.

3. Если перенапряжение при разряде аква-ионов металлов в присутствии адсорбированных комплексов достаточно велико, а потенциал восстановления последних не слишком отрицателен, в ингибированном процессе также появляется поверхностная химическая реакция взаимодействия ионов металлов с адсорбированным лигандом. Такой механизм электродного процесса с лимитирующей стадией образования поверхностного комплекса с ингибитором реализуется, например, при электроосаждении меди из сернокислого раствора с ДДУ. Характерной особенностью подобных систем является то, что кинетические ограничения электродного процесса проявляются здесь в условиях специфической адсорбции электроактивного реагента. Нами показано, что в этих условиях для количественного исследования предшествующих химических реакций целесообразно использовать двухимпульсный гальваностатический метод. В рассмотренной системе было найдено $\Gamma_{\text{CuI}} = (3,7-4,1) \cdot 10^{-10}$ моль/см² и $k^+ = 1,18 \cdot 10^7$ моль⁻¹с⁻¹см³. На основании представлений об ингибировании электродных процессов адсорбированными комплексами объяснено увеличение торможения электровосстановления с ростом pH и специфичность влияния добавок на разряд различных катионов.

Таким образом, выяснение закономерностей адсорбции и электровосстановления поверхностных комплексов с ПАВ открывает новые возможности для регулирования скорости технологических процессов катодного осаждения металлов. В полярографии адсорбция комплексов, образующихся при взаимодействии реагирующих ионов с ПАВ, приводит к значительному возрастанию пиковых значений тока, в результате чего достигается увеличение чувствительности анализа.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.М.Лошкарев, В.Ф.Варгалюк, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 158.
2. В.Ф.Варгалюк, Ю.М.Лошкарев, В.А.Булавка, Л.А.Жуланова, Электрохимия, 13, 1246 (1977).

ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА МОНОКРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Э.И.Луст, М.П.Пярноя, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Результаты исследования адсорбции органических молекул на гранях монокристалла висмута /1,2/ и цинка /3-5/ свидетельствовали о значительной зависимости электрохимических свойств электродов от кристаллографической структуры поверхности. Настоящая работа посвящена изучению зависимости адсорбции циклогексанола от температуры на различных гранях монокристалла висмута с целью более глубокого выяснения влияния кристаллографической структуры поверхности на закономерности адсорбции органических молекул.

Адсорбция циклогексанола исследовалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E на гранях (111) , $(2\bar{1}\bar{1})$ и $(01\bar{1})$ монокристалла висмута в растворах $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ или $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавками адсорбата в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ – $0,15 \text{ M}$ и температур $T=28\text{I}$ – 32I К. Методика измерений, подготовка электродов и очистка реактивов описаны ранее /6/.

Согласно измерениям, катодные адсорбционно-десорбцион-

ные максимумы на гранях (111) и ($2\bar{1}\bar{1}$) с ростом T становятся более низкими, а ширина их увеличивается. При положительных зарядах поверхности повышение T от 281 до 293 К сопровождается увеличением $C^{\text{макс}}$, дальнейшее увеличение T приводит к снижению емкости максимумов. В общем потенциал $E^{\text{макс}}$ зависит от температуры мало. На сингулярной грани (111) область адсорбции практически не зависит от T , а на гранях ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) повышение температуры приводит к некоторому расширению области адсорбции циклогексанола ($\sim 0,7$ мВ/К). На грани (111) во всем изученном интервале температур и на гранях ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) в интервале $T=281-293$ К потенциал максимальной адсорбции E_M не зависит от концентрации адсорбата и составляет приблизительно $-0,75$ В (нас.к.э.). При $T \geq 308$ К на гранях ($2\bar{1}\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) E_M сдвигается с ростом концентрации адсорбата в сторону более положительных потенциалов (до $-0,45$ В). При этом емкость медленно уменьшается во времени. Такие эффекты в случае ртутного электрода были связаны с образованием полислоя адсорбата на поверхности электрода /7/.

Параметры адсорбции циклогексанола были рассчитаны из С,Е-кривых по методике Фрумкина-Дамаскина и приведены в таблице.

Увеличение емкости при повышении температуры в области E_M на грани (111) и соответствующее возрастание C' , а также уменьшение a , Γ_M и E_N является следствием усиления теплового движения в адсорбционном слое, приводящего к большему среднему отклонению ориентации молекул циклогексанола от вертикальной и к снижению толщины двойного слоя. Такая зависимость адсорбционных параметров от температуры, наблюдаемая также на ртутном электроде /8,9/, характерна физической адсорбции молекул. Наблюдаемая на гранях ($2\bar{1}\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) обратная зависимость C' от T может быть обусловлена влиянием нескольких факторов. Значения Γ_M на гранях ($2\bar{1}\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) на 20-30 % меньше, чем на грани (111). Следовательно, упаковка молекул адсорбата на гранях ($2\bar{1}\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) является менее плотной чем на грани (111), в результате чего ван-дер-ваальсовое взаимодействие между молекулами на этих гранях также слабее, чем на грани (111). Зависимость значений ΔG_A^0 от T показывает, что взаимодействие молекул циклогексанола с поверхностными атомами висмута на гранях ($2\bar{1}\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) увеличивается с ростом температуры сильнее чем на грани (111). Такое различие указывает на различный характер адсорбционной связи молекул циклогексанола на грани (111) и на гранях

(011) и (211). На гранях (011) и (211) включается химическое взаимодействие между поверхностными атомами висмута и молекулами циклогексанола, усиливающееся с повышением Т.

Таблица*

Грань	Т, К	a_0	$C',$ мкФ/см ²	$E_N,$ В	$\Gamma_M \cdot 10^{10},$ МОЛЬ/СМ ²	$V_0,$ л/МОЛЬ	$-\Delta G_A^0,$ кДж/МОЛЬ
(111)	28I	1,9I	3,5	0,50	5,56	26,7	17,0
	293	1,83	3,6	0,49	5,50	20,4	17,1
	308	1,74	3,8	0,48	5,27	18,4	17,6
	32I	1,58	3,9	0,46	5,09	16,2	18,1
(211)	28I	1,36	4,2	0,38	4,00	30,8	17,3
	293	1,44	4,3	0,36	4,30	29,9	17,9
	308	1,53	4,1	0,32	4,33	29,6	19,0
	32I	1,52	4,0	0,24	4,37	37,7	20,4
(011)	28I	1,56	4,3	0,41	4,71	54,3	18,7
	293	1,46	4,2	0,39	4,31	70,2	20,1
	308	1,44	4,1	0,32	4,50	54,1	20,5
	32I	1,49	4,1	0,28	4,50	42,4	20,7

* Обозначения в таблице являются общепринятыми.

Это приводит к менее вертикальной ориентации диполи, что особенно хорошо видно по уменьшению значений E_N с повышением температуры на гранях (011) и (211). На основе экспериментальных данных были также определены зависимости энтальпии ΔH_A^0 и энтропии ΔS_A^0 адсорбции от температуры, которые подтверждают сделанные выше качественные выводы.

Л и т е р а т у р а

1. У.В.Пальм, М.П.Пярноя, Электрохимия, 14, 1070 (1978).
2. М.П.Пярноя, У.В.Пальм, Электрохимия, 14, 1229 (1978).
3. Ю.П.Ипатов, Кандидатская диссертация, М., 1975.
4. Ю.П.Ипатов, В.В.Баграков, Электрохимия, 11, 1282 (1975).
5. Ю.П.Ипатов, В.В.Баграков, Электрохимия, 11, 1717 (1975).
6. У.В.Пальм, М.П.Пярноя, М.А.Сальве, Электрохимия, 13, 873 (1977).
7. В.И.Мелик-Гайказян, Ж.физ.химии, 26, 1184 (1952).
8. Б.Б.Дамаскин, А.А.Сурвила, Л.Е.Рыбалка, Электрохимия, 3, 146 (1967).
9. А.В.Чижов, С.Д.Пирожков, Б.Б.Дамаскин, в сб. "Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 59.

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА ПОЛУПОГРУЖЕННЫХ СВИНЦОВОМ И ДВУОКИСНОСВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Н. Ю. Лызлов, И. А. Агуф

Всесоюзный научно-исследовательский аккумуляторный институт

Настоящее исследование предпринято в связи с проблемой герметизации свинцового аккумулятора, на электродах которого, как показывает термодинамический анализ, возможно протекание реакций ионизации кислорода (на Pb) и водорода (на PbO₂). К настоящему времени кинетика и механизм указанных электродных реакций изучены недостаточно. Процессы катодного восстановления O₂ и анодного окисления H₂ исследованы в настоящей работе с помощью метода полупогруженного электрода /1/ в атмосфере соответствующих газов в интервале потенциалов, обычно реализующихся на аккумуляторных электродах. Эксперименты проводились в 10 N H₂SO₄ при температуре 20±1°C.

Тонкие смачивающие пленки жидкости на полупогруженных электродах позволяют существенно ускорить транспорт соответствующего газа к электродной поверхности. По форме кривых изменения величины протекающего тока I от длины непогруженной части электрода l в условиях потенциостатической поляризации возможно выяснить природу лимитирующей стадии процесса и изучить его кинетические характеристики.

На рисунке представлены I, l-зависимости, полученные при извлечении электродов в водородной и воздушной атмосфере. На свинцовом электроде в воздушной атмосфере наблюдается резкое возрастание тока с увеличением l, что свидетельствует об ускорении процесса электровосстановления O₂ за счет снижения толщины диффузионного слоя. Диффузионные ограничения в кинетике этого процесса подтверждены в работах /2,3/, где был использован вращающийся дисковый электрод.

Двуокисносвинцовый электрод не проявляет заметной каталитической активности к реакции электроокисления водорода. Несмотря на высокие перенапряжения реакции ($\eta \sim 1,8$ В), ток плавно спадает по мере извлечения электрода из раствора в водородную атмосферу (рисунок). Поэтому можно считать, что скорость суммарной анодной реакции ограничена в этом случае активационными стадиями, а протекающий ток обусловлен в основном реакцией выделения кислорода.

Кинетические параметры электродных реакций на полупогруженных электродах существенно зависят от формы смачивающей электрод пленки электролита. Известно, однако, что при равномерном поднятии электрода толщина образующейся пленки постоянна и равна /4/

$$\delta = 0,93(\mu v)^{2/3} \epsilon^{-1/6} (\rho g)^{-1/2}, \quad (I)$$

где ρ - плотность, μ - динамическая вязкость, ϵ - поверхностное натяжение электролита (на границе с газом), g - ускорение силы тяжести, v - скорость поднятия электрода.

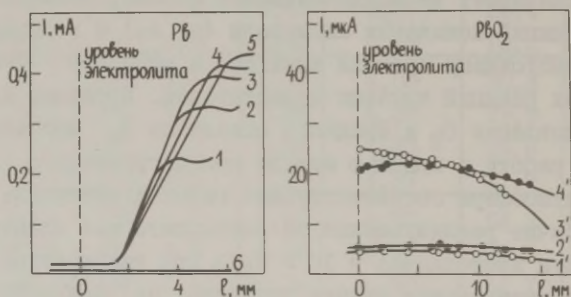


Рис. Зависимость тока от высоты поднятия электродов при потенциостатической поляризации: 1,6 - $\eta_0 = 0,05$ В; 2 - $\eta_0 = 0,10$ В; 3 - $\eta_0 = 0,15$ В; 4 - $\eta_0 = 0,20$ В; 5 - $\eta_0 = 0,25$ В; 1', 2' - $\eta_H = 1,8$ В; 3', 4' - $\eta_H = 1,85$ В; 1, 2, 3, 4, 5, 1', 3' - в воздушной атмосфере; 6, 2', 4' - в водородной атмосфере; 1, 2, 3, 4, 5, 6 - $v = 0,011$ см/с.

Если скорость восстановления O_2 ограничена диффузией растворенного кислорода на всей длине пленки электролита, то толщину пленки можно оценить по наклону прямолинейных участков (α) I, l-кривых:

$$\delta_D = nFcD\Pi/\alpha, \quad (2)$$

где c и D - концентрация и коэффициент диффузии растворенного O_2 , $n=4$ - число электронов, участвующих в реакции, Π - периметр электрода. Расчеты по формулам (1) и (2) приводят к результатам $\delta = 4 \cdot 10^{-4}$ см и $\delta_D = (6-20) \cdot 10^{-4}$ см, соответственно.

Высокую каталитическую активность свинца по отношению к реакции электровосстановления кислорода можно объяснить, предположив, что процесс протекает через химическое окисление поверхности свинцового электрода. Образующиеся окисные соединения PbO_x восстанавливаются затем до свинца. Следует

отметить также, что появление на поверхности электрода окисных соединений приводит к некоторому ускорению реакции восстановления ионов водорода, что затрудняет интерпретацию полученных результатов.

Низкие скорости электроокисления водорода в изученном интервале перенапряжений ($\eta = 1,5-1,8$ В) могут быть связаны с пассивацией β - PbO_2 электрода адсорбированными на его поверхности сульфат-ионами. Подобная ситуация наблюдается, например, в случае платинового электрода, где ток снижается в области высоких анодных потенциалов.

Торможение процесса ионизации H_2 на β - PbO_2 не может быть связано также с заметным содержанием водорода в кристаллической решетке двуокиси /5/.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич, Ю.Г.Чирков, Макрокинетика процессов в пористых средах, М., Изд-во "Наука", 1971.
2. R.D.Armstrong, K.L.Bladen, J.Appl.Electrochem., 7, 345 (1977).
3. Е.А.Хомская, Н.Ф.Горбачева, Н.Б.Толочков, Электрохимия, 16, 56 (1980).
4. В.Г.Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., Изд-во АН СССР, 1952.
5. S.M.Caulder, J.S.Murday, A.S.Simon, J.Electrochem.Soc., 120, 1515 (1973).

АДСОРБЦИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ И АНИЗОТРОПИЯ ТОКОВ ОБМЕНА МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕДИ

Н.И.Максимик, И.М.Новосельский

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

Оценка величины и характера влияния ориентации (hkl) грани кристалла на потенциалы (E_{hkl}) и скорости разряда и ионизации металла представляет практический и теоретический

интерес. В работе /1/ постулировалась изотропия равновесных E_{hkl} и предсказывалось, что ток обмена i^0 грани (100) кристалла Cu может в 100000 раз превышать ток обмена грани (111). Столь фантастическая разность токов на реальных металлах ниже не наблюдалась.

Согласно /2/, вопрос об анизотропии равновесных E_{hkl} и i^0_{hkl} может иметь смысл только в случае неустановившегося объемно-механического равновесия, когда исходная поверхность при контакте с раствором не успевает перейти в равновесную, одинаковую для всех исходных hkl . Ниже рассмотрены следствия применения принципов химического равновесия к неравновесной структуре поверхности кристаллов.

Для оценки анизотропии E_{hkl} и i^0_{hkl} необходимо располагать зависимостью химического потенциала адатомов металла от структуры поверхности. Для исходной поверхности кристалла, находящегося в вакууме, можно записать

$$\mu_{hkl}^{(B)} = \mu^{(V)} + \Delta\mu_{hkl}^{(B)}, \quad \Delta\mu_{hkl}^{(B)} = \sigma_{hkl}^{(B)} / A_{hkl}^1,$$

где $\mu^{(V)}$ — химический потенциал атомов в объеме, $\sigma_{hkl}^{(B)}$ — обратимая работа образования поверхности кристалла в вакууме, A_{hkl}^1 — число молей адатомов в заполненном монослое на единице поверхности.

При погружении кристалла в раствор в результате смачивания изменится величина $\mu_{hkl}^{(B)}$, так что для реального слоя адатомов, соприкасающихся с раствором, можно записать

$$\mu_{hkl} = \mu_{hkl}^0 + RT \ln \Theta \gamma_{hkl}, \quad \mu_{hkl}^0 = \mu_{hkl}^{(B)} - \Delta\mu_{hkl}^{(c)},$$

где γ_{hkl} — коэффициент активности адатомов, Θ — степень заполнения, $\Delta\mu_{hkl}^{(c)}$ — изменение свободной энергии заполненного монослоя адатомов в процессе смачивания.

Количественная оценка возможна для члена $\Delta\mu_{hkl}^{(B)}$, представляющего избыточную энергию адатома. С этой целью обратимся к свободной энергии атомизации

$$\Delta G_a = \Delta H_{298}^0 - T_{II} + L_{II} + \Delta H_{T_{II}-T_K} + L_K + \Delta H_{II} + \Delta H_D,$$

где слагаемые соответственно представляют теплоты нагревания кристалла, плавления (L_{II}), нагревания жидкости, кипения (L_K), испарения (ΔH_{II}) и диссоциации (ΔH_D). L_{II} характеризует энергию реорганизации связей при плавлении — процессе, в котором исчезают эффекты анизотропии. При этом величина $L_{II}/12$ оказывается энергией перехода от анизотропного к изотропному состоянию металла, приведенной к одной ближайшей связи

атома. В результате можно записать

$$\mu_{hkl}^{(v)} = \mu^{\sigma(v)} + L_{II}(I_2 - z_{hkl})/I_2,$$

где для граней (III), (100) и (110) гранецентрированной кубической решетки числа ближайших атомов равны $z_{III}=9$, $z_{100}=8$ и $z_{110}=7$.

В условиях неустановившегося объемно-механического равновесия $\mu_{hkl}^{(v)} \neq \mu_{Cu,hkl}^0$, поэтому исследуем химические равновесия: $Cu_{hkl}^0 = Cu^{1+} + e$; $Cu^{1+} = Cu^{2+} + e$ и $Cu^{2+} = Cu_{(p-p)}^{2+}$.

Для данной системы гальвани-потенциал на границе металл/раствор

$$\begin{aligned} \phi_{m,hkl}^0 &= 0,5(\mu_{Cu_{(p-p)}}^{2+} + 2\mu_e^0 - \mu_{Cu_{hkl}}^0) / F + \\ &+ (RT/2F) \ln(a_{Cu_{(p-p)}}^{2+} / \Theta \gamma_{hkl}^0). \end{aligned}$$

Когда слой атомов близок к полному заполнению ($\Theta \gamma_{hkl}^0 \sim I$) и можно пренебречь анизотропией смачивания, для кристаллов Cu ($L_{II}=13$ кДж/моль) имеем $\phi_{m,111}^0 - \phi_{m,110}^0 = L_{II}/6F = 1,12 \cdot 10^{-2}$ В и $\phi_{m,111}^0 - \phi_{m,100}^0 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ В. Такие величины разности потенциалов наблюдались на ряде металлов.

Токи обмена зависят от ориентации поверхности. Если реакция $Cu_{hkl}^0 = Cu^{1+} + e$ является лимитирующей, то

$$i_{hkl}^0 = \text{const} \cdot A_{hkl}^1 \Theta \gamma_{hkl}^0 \exp(1-\alpha) (\mu_{hkl}^0 + F \phi_{m,hkl}^0) / RT.$$

Отношения токов обмена граней кристаллов Cu в растворе с одинаковой активностью $Cu_{(p-p)}^{2+}$ при условии незначительной анизотропии смачивания, $\alpha=0,5$ и $\Theta \gamma_{hkl}^0 \sim I$ ожидаются равными, соответственно

$$i_{111}^0 / i_{110}^0 = 1,85 \quad \text{и} \quad i_{111}^0 / i_{100}^0 = 1,47.$$

Если же реакция $Cu^{1+} = Cu^{2+} + e$ является лимитирующей, то

$$i_{hkl}^0 = \text{const} \cdot a_{Cu^{2+}} (\Theta \gamma_{hkl}^0)^{0,5} \exp(1-0,5(1-\alpha)) \mu_{Cu^0,hkl}^0 / RT.$$

В этом случае с аналогичными допущениями получается:

$$i_{111}^0 / i_{110}^0 = 0,52 \quad \text{и} \quad i_{111}^0 / i_{100}^0 = 0,72.$$

Таблица
Токи обмена i_{hkl}^0 (А/м²) граней (III), (100), (110)

Грань	x, М				
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
III	29,7	29,7	29,5	28,7	25,2
100	27,5	27,0	26,0	26,5	25,8
110	20,8	20,7	21,8	22,0	20,8

В таблице представлены токи обмена медных кристаллов, обменивающихся ионами металла в растворах $0,05 \text{ M Cu}(\text{ClO}_4)_2 + x\text{NaCl} + y\text{NaClO}_4$ ($x+y=1 \text{ M}$).

Экспериментальные данные согласуются с представлением о лимитирующей стадии $\text{Cu}^0 = \text{Cu}^{1+} + e$. Адсорбция хлорид-ионов уменьшает активность адатомов меди, снижая токи обмена гра-ней.

Л и т е р а т у р а

1. J. O'M. Bockris, C. Rasumney, J. Electroanal. Chem., 41, 1 (1973).
2. И.М. Новосельский, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, VI. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.

РЕЗИСТИВНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Ag/AgCl-ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ Cl^- -ИОНЫ

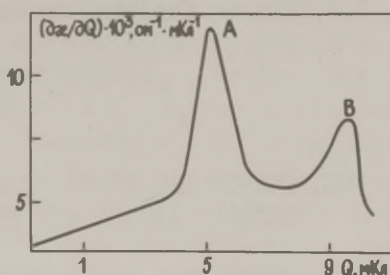
Г.Н.Мансуров, В.П.Недошивин, В.И.Алхимов

Московский областной педагогический
институт им. Н.К.Крупской

В последние годы была показана возможность получения полезной информации для изучения структуры двойного электрического слоя методом измерения сопротивления тонкопленочного металлического электрода /1-4/. В настоящей работе резистивнометрическим методом в гальваностатическом режиме исследовано влияние структуры тонкопленочного резистивного электрода на характер окислительно-восстановительных процессов в водно-метанольном (45 % об. метанола) 0,25 M растворе NaCl. Электрод представлял собой двухслойную напыленную структуру Pt-Ag. Слои наносились на полированную стеклянную подложку методом катодного распыления. Вначале наносился слой платины ($R \approx 50 \text{ ом}$), а затем без нарушения вакуума - слой серебра ($R \approx 0,5 \text{ ом}$). Процесс катодного распыления сопровождался нагревом подложки и, соответственно, диффузией на границе Pt-Ag, в результате чего появлялся переходный слой

Pt_xAg_y . Этот слой и его структура оказывают существенное влияние на степень адгезии серебра к платине и на величину проводимости при циклировании электрода в режиме его полного окисления и восстановления. После достижения равновесного состояния была снята резистивнометрическая кривая окисления тонкопленочного резистивного электрода в исследуемом растворе. На рисунке представлен график зависимости первой производной от проводимости α по количеству пропущенного электричества Q . Кривая состоит из двух максимумов (А и В), где максимум А связан со структурными изменениями сплава Pt_xAg_y а максимум В - с изменением проводимости на границе $Ag-(Pt-Ag)$.

Рис. Зависимость первой производной от проводимости тонкопленочного $Ag/AgCl$ -электрода от количества пропущенного электричества.



Полученные результаты позволяют сделать заключение о характере распределения хлорида серебра по глубине электрода. Для этого представим исследуемый образец пленки в виде прямоугольного бруска длиной L , шириной D и толщиной H . Обозначим удельное электрическое сопротивление чистого металла и хлорида серебра через ρ и $\rho_{ок}$, соответственно. Будем считать, что процесс окисления происходит равномерно по поверхности образца, но неравномерно по глубине его. Если обозначить через $n(h)$ функцию распределения хлорида по глубине h образца, отсчитываемой от его поверхности, то связь между α и $n(h)$ дается формулой

$$\alpha = (D/\rho L) \int_0^H \frac{dh}{1+n(h)\Delta\rho/\rho}, \quad (I)$$

где $\Delta\rho = \rho_{ок} - \rho$. Однако в этой формуле функция $n(h)$ входит под знак интеграла. Чтобы получить формулу для $n(h)$ в явном виде, следует продифференцировать обе части (I) по h . В результате имеем

$$n(h) = (\rho/\Delta\rho) \left(\frac{D}{\rho L \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial h} - 1 \right). \quad (2)$$

Отсюда следует, что меняя толщину образца H и определяя при

этом $\chi = \chi(N)$ и, стало быть, $\partial \chi / \partial N$, можно получить искомую функцию распределения $n = n(h)$.

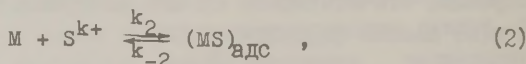
Л и т е р а т у р а

1. H. Shimizu, *Electrochim. Acta*, 13, 27, 45 (1968).
2. M. Fujihira, T. Kuwana, *Electrochim. Acta*, 20, 565 (1975).
3. Г.Н. Мансуров, О.А. Петрий, И.П. Гладких, М.А. Суранова, В.А. Сафонов, ДАН СССР, 236, 153 (1977).
4. J.-P. Ganoon, C.N. Van Huong, J. Clavilier, *Surface Sci.*, 79, 245 (1976).
5. В.М. Малышев, Серебро, Изд-во "Металлургия", 94, 120 (1976).

ОСОБЕННОСТИ ВРЕМЕННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С АДСОРБЦИЕЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

С.В. Маркова, Л.П. Остапова, В.В. Негрич, А.И. Лопушанская
Черновицкий государственный университет

В данном сообщении первым методом Ляпунова /1/ и на основе анализа функции $\delta^2(\bar{S})$ - произведения избыточной энтропии /2/ в потенциостатических условиях исследована устойчивость электрохимических систем, процессы в которых описываются общей схемой



где M^{n+} - ионы электровосстанавливающегося металла, M - поверхность электрода, S^{k+} - адсорбирующееся вещество, $(MS)_{\text{адс}}$ - адсорбированное вещество, поверхностная концентрация которого $\Gamma = \Theta \Gamma_{\infty}$, Θ доля занятой поверхности электрода. Предполагается, что реакции (1) и (2) являются конкурирующими и протекают на свободных активных участках поверхности электрода. Рассмотрены случаи, когда адсорбция необратима и протекает на единичных, дублетных центрах по уравнению Рогинского-Зельдовича /3/, лимитируется диффузией к поверхности

электрода, а также, когда она описывается изотермами Ленгмюра, Темкина, Фрумкина /3/, а реакция электровосстановления металла при этом либо лимитируется диффузией, либо протекает в кинетической области.

Составлялись дифференциальные уравнения, описывающие изменение параметров I - плотности тока, M_0 - поверхностной концентрации ионов M^{n+} , S_0 - концентрации S^{k+} у поверхности электрода во времени. С помощью уравнений, применимых при диффузионной кинетике (уравнения Нернста и диффузионного тока) /4/, а также уравнения внешней цепи

$$U - E = IR,$$

где U - задаваемое потенциостатом напряжение, E - электродный потенциал, R - внешнее сопротивление (в потенциостатических условиях $R \rightarrow 0$), описание поведения системы сводилось к двум переменным I и θ . Суждения об устойчивости проводились на основе анализа корней характеристических уравнений. Для всех рассмотренных случаев определен вид особой точки и найдены в явном виде выражения для границы устойчивости и области автоколебаний, включающие электрохимические и адсорбционные параметры (напряжение задачи, константы скоростей электрохимических реакций, константы диффузии, концентрацию ионов металла и ПАВ в объеме раствора, константу равновесия адсорбции, фактор неоднородности поверхности, аттракционную постоянную). Автоколебания плотности тока возникают, если адсорбция хотя бы частично необратима и протекает по уравнению I порядка при наличии концентрационной поляризации в системе.

Предположен следующий механизм возникновения автоколебаний плотности тока. Как только электрохимическая реакция начинает тормозиться диффузией, скорость адсорбции становится больше скорости разряда ионов металла, часть электродной поверхности закрывается адсорбирующимся ПАВ, ионы металла не успевают разряжаться, накапливаются у электродной поверхности и ток в цепи при этом падает. Накопление ионов металла у поверхности электрода происходит до тех пор, пока не снимутся диффузионные ограничения. Тогда скорость электровосстановления ионов металла становится больше скорости адсорбции, ток в цепи возрастает до тех пор, пока электрохимическая реакция не будет лимитироваться диффузией. Таким образом цикл замыкается.

При переходе от хемосорбции к электрохемосорбции область колебательной неустойчивости расширяется. Во всех остальных

рассмотренных случаях неустойчивость носит аperiодический характер.

Исследование временного поведения таких электрохимических систем на основе анализа функции $\delta^2(\xi)$ показало, что дестабилизирующее действие оказывает процесс электропроводности, в то время как диффузия и обратимая адсорбция ведут к стабилизации системы.

Полученные результаты подтверждаются экспериментальными исследованиями устойчивости кадмиевого электрода при электроосаждении из сернокислых растворов с добавками аммониевых моно- и бичетвертичных солей, адсорбция которых носит частично необратимый характер. В потенциостатических условиях наблюдаются автоколебания плотности тока. Установлена корреляция между строением вводимых солей и минимальной их концентрацией, при которой исчезают автоколебания плотности тока, а также критической концентрацией мицеллообразующих этих солей и качеством осадка кадмия.

Л и т е р а т у р а

1. А.М.Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, ГИТТЛ, 1950, с. 471.
2. П.Глинсдорф, И.Пригожин, Термодинамическая теория структуры, М., Изд-во "Мир", 1973, с. 280.
3. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1964, с.334.
4. К.Феттер, Электрохимическая кинетика, М., Изд-во "Химия", 1967, с. 856.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ (ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ ЧАСТИ)

Г.А.Мартынов, Р.Р.Салем

Институт физической химии АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д.И.Менделеева

В основе современных представлений о двойном электрическом слое (ДЭС) на границе раздела металл/раствор электролита лежат две гипотезы: 1) падение потенциала внутри металла отсутствует, т.е. заряд электрода локализован на геометрической границе раздела металл/электролит, в плоскости $x=0$; 2) двойной слой расположен внутри раствора, где и происходит все падение потенциала. Но уже по теории Гуи-Чапмена потенциал диффузного слоя даже в очень разбавленных растворах при заряде электрода $q \approx 20 \text{ мкКл/см}^2$ не превышает 0,3 В, что привело к дальнейшей детализации структуры ДЭС. По Грэму всю область $x > 0$ делят на плотную и диффузную. И если диффузная часть ДЭС удовлетворительно описывается теорией Гуи-Чапмена, то плотная часть содержит ряд противоречий, не объясняемых моделью Грэма-Штерна.

В связи с этим здесь вместо традиционного деления ДЭС на плотную и диффузную части вводятся понятия 1) ионная ($x > h$) и 2) электронная ($x < h$) части ДЭС, где h — плоскость наибольшего приближения ионов к электроду (рисунок). Подобная классификация связана с минимумом априорных гипотез и является наиболее общей.

Структура ионной части ДЭС описывается на основе фундаментальных представлений статистической механики. К электронной части подобный подход пока неприменим, так как строгой теории здесь еще нет и поэтому качественные характеристики электронной части ДЭС показаны из анализа экспериментальных данных.

Ионная часть ДЭС. Предложена система уравнений, описывающая распределение электростатических потенциалов в разбавленных растворах электролитов, являющаяся своего рода обобщением теории Гуи Чапмена и Вагнера-Онзагера-Сэмараса, на основе которой:

а) Получены аналитические уравнения для потенциала и ем-

кости слоя Гуи. Поправка для емкости слоя Гуи зависит от концентрации электролита, природы растворителя (диэлектрической проницаемости ϵ) и заряда металла и может достигать 5–25 %.

б) Сравнение теории и эксперимента дает возможность заключить, что в отсутствие специфической адсорбции ионы электролита подходят к поверхности металла вплотную ($h = l - 2 \text{ \AA}$).

в) Установлены закономерности смещения т.н.з. электрода, т.н.з. слоя Гуи, т.н.з. слоя Штерна (все три точки различны. Точка минимума емкостной кривой по теории не совпадает ни с одной из вышеуказанных точек).

г) Представлены уравнения для расчета энергии сил специфической адсорбции ионов и показано, что при слабой адсорбции потенциал электрода линеен по отношению к \sqrt{c} (c – концентрация электролита), а при сильной адсорбции проходит через максимум.

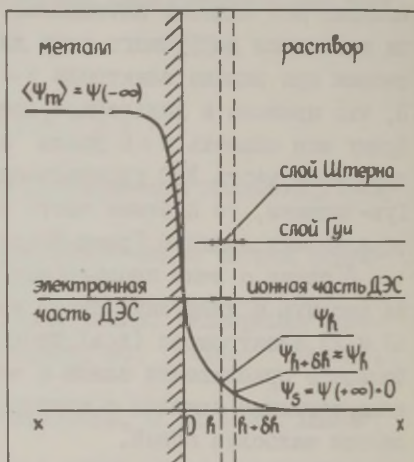


Рис. Скачок потенциала на границе металл/раствор.

Электронная часть ДЭС. Из анализа экспериментальных электрокапиллярных кривых и емкостных зависимостей (интегральная емкость):

а) Показана четкая корреляция между смещением точки нулевого заряда электрода $\Delta \Psi_m$ и величиной поверхностного натяжения σ для различных растворителей (поверхностно-неактивных электролитов) и металлов. Различие в наклоне ($\partial \Delta \Psi_m / \partial \sigma$) (металл–разные растворители и один растворитель–разные металлы) свидетельствует о неравноправности растворителя и металла в образовании межфазной границы раздела металл/раствор электролита.

б) Природа и концентрация электролита не влияют на ве-

личину интегральной емкости электронной части ДЭС K .

в) Показано, что все зависимости $K=K(q)$ могут быть разбиты на три группы (кривые с горбом, с плато и параболического типа), которые трансформируются друг в друга при изменении температуры или при переходе от одного металла к другому.

г) Введена характеристическая температура $\Theta = \frac{T-T_{кр}}{T_{кип}-T_{кр}}$, указывающая на состояние растворителя (относительный интервал от температуры замерзания до измеряемой температуры, при изменении которой происходят трансформации емкостных кривых).

д) Влияние специфической адсорбции аналогично изменению природы металла электрода.

е) Интегральная емкость электронной части ДЭС в далекой катодной области ($q \ll 0$) практически для всех металлов и растворителей одинакова и зависит только от внешнего заряда, а в анодной области ($q \gg 0$) существенно зависит от природы металла и заряд практически не сказывается на величине K .

ХЕМОСОРБЦИЯ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ИОНИЗАЦИЮ И АДсорбЦИЮ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА

Е.С.Матвеева, В.А.Шепелин

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

Взаимовлияние веществ на электроде является многоплановой проблемой электрохимии. В круг этих явлений входят отравление электродов и катализаторов, пассивационные явления при коррозии и электрохимическом синтезе и многие другие. Влияние одной реакции на другую может иметь место в случае сопряженных электрохимических реакций, протекающих одновременно на одной и той же электродной поверхности. В частности, одновременное протекание анодного окисления двуокиси серы (или сернистой кислоты) и катодного восстановления O_2 осложнено адсорбцией на платине серосодержащих частиц.

Введение сернистой кислоты даже при концентрации 10^{-5} М

в раствор 0,1 N H_2SO_4 вызывает снижение токов восстановления O_2 , особенно в области потенциалов 0,3–0,4 В (х.с.э.). Влияние сернистой кислоты на окисление H_2 несколько иное. Вместо постепенного снижения токов с ростом концентрации сернистой кислоты заметная пассивация с резким снижением тока наблюдается с концентрации $\sim 10^{-4}$ М, а при 10^{-3} М потенциодинамические кривые ($v=10$ мВ/с) для растворов с H_2 и без него практически идентичны, т.е. отражают лишь процесс взаимодействия электрода с сернистой кислотой.

По степени влияния сернистой кислоты на кинетику ионизации O_2 и H_2 получена изотерма адсорбции и найдена зависимость заполнения от потенциала. Однако более информативной является хемосорбция кислорода и водорода. Наблюдение за этими процессами в разных условиях отравления электрода серосодержащими продуктами позволило проследить судьбу адсорбированной сернистой кислоты. Эти наблюдения проведены с помощью импульсного потенциодинамического метода. Скорость наложения потенциала (100 В/с) была выбрана с тем расчетом, чтобы исключить большой вклад реакций продуктов из объема раствора.

Установлено, что катодное восстановление сернистой кислоты, предварительно адсорбированной при 0,4 В, практически полностью подавляет адсорбцию водорода в соответствующей области потенциалов. Циклирование потенциала от области выделения H_2 до выделения O_2 приводит к постепенной десорбции серосодержащих частиц, причем основной эффект происходит в области посадки хемосорбированного кислорода. Анализом полученных данных по влиянию сернистой кислоты на различные электродные реакции, в том числе на сопряженные реакции с участием сернистой кислоты и O_2 , установлена схема последовательного превращения адсорбата и найдены заполнения при различных потенциалах и разной предыстории электрода.

ВЛИЯНИЕ РТУТИ, МЫШЬЯКА И ОЛОВА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИРИДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Т.М.Матвеева, Р.Я.Шайдуллин, А.А.Сутягина,
А.Д.Семенова, Г.Д.Вовченко

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Для получения высокоизбирательных электродов-катализаторов на основе металлов платиновой группы и регулирования их каталитического действия большое значение имеют исследования специфической адсорбции на них ионов и атомов различных элементов. Наименее изученным в этом отношении является иридий.

В первой части данной работы представлены исследования по изучению влияния ртути и мышьяка на свойства электроосажденных иридиевых электродов Ir/Pt в 0,1 N растворе H_2SO_4 . Методом потенциодинамических I, E-кривых ($E_{\kappa} = 0,02 - 0,50$ В) показано, что энергетическое состояние $N_{адс}$ на исходных Ir/Pt-электродах зависит от степени их старения. При дозированном осаждении атомов Hg и As на стабилизированную поверхность Ir уменьшается общее содержание $N_{адс}$ без существенного изменения его энергетического состояния. Отмечено лишь специфическое действие малых порций As на иридии, приводящих к заметному увеличению прочности связи Ir-H. Методом рентгенофазового анализа установлено, что атомы Hg и As не образуют на поверхности иридия химических соединений, однако в случае Hg можно предполагать образование поверхностных твердых растворов.

На основании I, E-кривых установлено, что ртуть при содержании ее, отвечающем заполнению поверхности на 70 % и более, находится по крайней мере в двух состояниях, о чем свидетельствует появление на анодных кривых двух дополнительных (по сравнению с исходным иридием) пиков окисления в области $E_{\kappa} = 0,7 - 0,9$ В и I, 05 - I, I В. При меньшем содержании Hg на поверхности наблюдается лишь второй пик, отвечающий окислению ртути, адсорбированной на иридии. Пик окисления ртути при $E_{\kappa} = 0,7 - 0,9$ В, связываемый с растворением капель ртути, фиксируется только при снятии первого цикла кривой, что не приводит, однако, к увеличению количества адсорбированного на электроде водорода. Увеличение количества $N_{адс}$ отмечено

как при выдерживании электрода при $E_r > 0,9$ В, так и в результате циклической анодно-катодной поляризации его в диапазоне потенциалов 0,9–1,3 В.

При изучении кинетики окисления ртути при различных потенциалах установлено, что максимальное восстановление адсорбционной способности по отношению к водороду достигается при $E_r = 1,1$ В и составляет не более 75–80 % от исходной, что может быть связано с особенностями поведения Hg на Ir или с возможностью активации процесса окисления Ir в присутствии Hg. Учитывая равновесие $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ и свойства сульфатов ртути (I) и (II) можно полагать, что при отсутствии химического взаимодействия Ir-Hg анодное окисление ртути при $E_r = 0,7-0,9$ В в условиях значительного содержания Hg на иридии приводит к образованию ионов Hg_2^{2+} , адсорбированных на поверхности в виде малорастворимого сульфата ртути (I) или продуктов его гидролиза. При малых степенях заполнения поверхности ртутью преобладает процесс образования Hg^{2+} и удаления их с поверхности в виде более растворимого сульфата ртути (II).

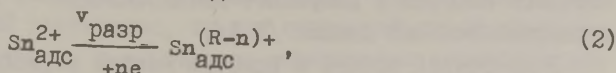
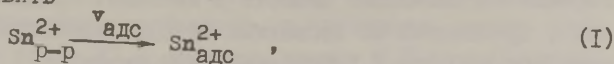
На I, E-кривых, снятых в 0,1 N H_2SO_4 с Ir/Pt- электродов в присутствии атомов As, установлено наличие двух максимумов тока окисления. Первый из них при $E_r = 0,65-0,75$ В соответствует образованию соединений As(III), по-видимому, в виде малорастворимого окисла, способного к электрохимическому восстановлению, второй при $E_r = 0,9-1,1$ В – образованию соединений As(V) растворимых в 0,1 N H_2SO_4 , что сопровождается восстановлением адсорбционных свойств иридия.

Каталитическую активность Ir/Pt электродов оценивали в реакции электровосстановления нитрометана. Обнаружено увеличение скорости процесса в широком интервале заполнения поверхности атомами Hg. Максимальное увеличение скорости в 2,5–12 и 1,1–1,3 раза (в зависимости от потенциала) наблюдается при содержании Hg и As на поверхности, отвечающем отвлечению ее соответственно на 38 и 4,5 %.

Во второй части работы методом сложных потенциодинамических импульсов изучена хемосорбция олова и малеиновой кислоты на гладком иридии в сернокислом растворе. Кинетические и стационарные изотермы адсорбции малеиновой кислоты и олова в широкой области концентраций описываются зависимостями, характерными для экспоненциально неоднородной поверхности иридия.

Процесс адсорбции олова на иридиевом электроде из раст-

вора, содержащегося 10^{-2} M SnSO_4 при постоянном потенциале можно представить



где лимитирующей является стадия (2).

Учитывая замедленность разряда катионов олова было исследовано влияние времени адсорбции на выделение водорода и электровосстановление малеиновой кислоты. Установлено, что увеличение перенапряжения выделения водорода происходит при практически постоянном заполнении поверхности оловом. Перенапряжение достигает стационарной величины тогда, когда заряд хемосорбированной частицы олова становится близким нулю.

Скорость восстановления малеиновой кислоты на иридии в присутствии олова в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 10^{-2}$ M SnSO_4 при малом времени адсорбции неизменна. Обнаружено, что катионы олова, не препятствуя адсорбции водорода, снижают количество хемосорбированных частиц малеиновой кислоты. Поскольку в замедленной стадии участвуют обе частицы, то, вероятно, уменьшение количества углеродосодержащих частиц компенсируется увеличением адсорбированного водорода, что обеспечивает постоянство скорости процесса в первый момент времени. Далее олово, теряя свой заряд, снижает адсорбцию водорода. Снижение тока восстановления заканчивается при достижении стационарного значения суммарного заполнения поверхности частицами олова и малеиновой кислоты. Таким образом, влияние олова на указанные процессы определяется не только заполнением, но и состоянием частиц олова на иридии.

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНОВОМ И ОКИСНОРУТЕНИЕВО-ТИТАНОВОМ
АНОДАХ В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, Г.Л.Альбертинский, В.Н.Андреев

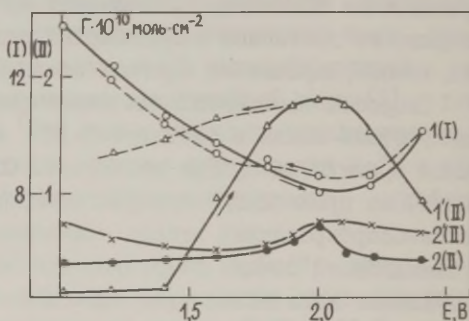
ГИПИ лакокрасочной промышленности
Институт электрохимии АН СССР

Ряд важных процессов органической электрохимии с наибольшей эффективностью реализуются в неводных (спиртовых)

средах. До настоящего времени непосредственные измерения адсорбции органических веществ в неводных средах не проводились, применение же косвенных методов регистрации поверхностного избытка Γ допускает неоднозначную интерпретацию экспериментальных данных /1,2/.

В настоящей работе с помощью метода радиоактивных индикаторов исследована адсорбция бензола ($I-6^{14}C$) и уксусной кислоты ($I^{14}C$) из метанольного раствора серной кислоты на платиновом и окиснорутениево-титановом анодах. Измерения проводились на вращающемся электроде в термостатированной трех-электродной ячейке с применением методики "по электроду".

Рис. Зависимость величины адсорбции (Γ) от потенциала Pt-электрода для бензола ($I-I'$) и уксусной кислоты ($2-2'$), измеренные в водных ($I', 2'$) и метанольном ($I, 2$) растворах при концентрациях C_6H_6 ($I-6^{14}C$) 10^{-2} М, CH_3COOH ($I-I^{14}C$) $3 \cdot 10^{-3}$ М. Стрелками показано направление изменения потенциала электрода.



В случае Pt (рисунок) для обоих соединений наблюдается значительная адсорбируемость из спиртовой среды. Кинетика адсорбции характеризуется высокими скоростями и удовлетворительно описывается уравнением Банхема-Барта

$$\Gamma = K_I \tau^{1/n}, \quad (I)$$

где $n > 1$ и зависит от природы вещества и потенциала. Стационарные значения $\Gamma_{ст}$ в исследованном диапазоне концентраций ($10^{-5}-10^{-2}$ М) и потенциалов (вплоть до 2,5 В) достигаются за $\tau \leq 20$ минут. Γ, E -кривые для уксусной кислоты имеют близкие значения величин адсорбции и потенциалов максимальной адсорбции как в случае адсорбции из водной, так и неводной сред, однако, в последнем случае экстремум выражен более отчетливо. Для бензола был отмечен ряд существенных отличий. В случае спиртовой среды наблюдается слабое влияние потенциала на адсорбцию, отсутствует максимум на Γ, E -кривой, отмеченный в области $E \approx 2,0$ В в водном растворе и абсолютные

величины Γ при $E, c = \text{const}$ значительно выше (более чем на 2 порядка при $E < 1,5 \text{ В}$). Кроме того, если адсорбция бензола из водного раствора резко необратима, в частности, между прямым (в сторону роста E) и обратным ходами Γ, E -кривых наблюдается глубокий гистерезис, то для спиртовой среды он практически отсутствует, т.е. степень обратимости адсорбции для бензола существенно выше. Зависимость величины $\Gamma_{\text{C}_6\text{H}_6}$ от концентрации при $c < c^* \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ удовлетворительно аппроксимируется уравнением степенной изотермы

$$\Gamma = K_2 \cdot c^{1/n}, \quad (2)$$

где $n=10$. При $c > c^*$ наблюдается резкий рост величины Γ вплоть до значений, соответствующих полислоистому покрытию, как это впервые было отмечено для водных растворов бензола и нафталина.

Таким образом, в случае платинового анода отмечено значительное влияние природы адсорбата и растворителя на адсорбционные характеристики. Близость областей максимумов адсорбции для уксусной кислоты в метанольной и водной средах свидетельствует о том, что природа экстремума не исчерпывается трансформацией поверхностного окисла, как это иногда принимается в литературе.

С целью выяснения влияния природы анодного материала на его адсорбционную и электрокаталитическую активность в спиртовой среде полученные результаты сопоставляются с адсорбционными измерениями для бензола на окиснорутениево-титановом аноде (ОРТА), которые позволили непосредственно зафиксировать адсорбируемость бензола в области высоких положительных потенциалов, на что ранее имелись лишь косвенные указания /3/.

Зависимости величины адсорбции от потенциала аналогичны по форме как в водной, так и в спиртовой средах и характеризуются наличием четко выраженного экстремума при потенциале $E=1,5-1,7 \text{ В}$. В отличие от адсорбции бензола на платине (рисунок) для водной среды, в спирте максимум на Γ, E -кривой существенно (на $0,5 \text{ В}$) смещен в более отрицательную сторону, а абсолютные значения Γ для обеих сред в идентичных условиях ($E, c = \text{const}$) на порядок ниже. Адсорбция бензола на ОРТА носит необратимый характер, наблюдается значительный гистерезис между прямым и обратным ходами Γ, E -кривых. Кинетика адсорбции характеризуется значительно более низкими (в 3-5 раз) скоростями, чем на Pt и также описывается уравне-

нием (1). Зависимость величины Γ от объемной концентрации адсорбата при всех исследованных E линеаризуется в логарифмических координатах (2), но резкого роста величины Γ при концентрациях $c \approx 10^{-2}$ М, связанного с образованием полислоев, не наблюдалось.

Приведенные результаты являются впервые полученными непосредственными доказательствами адсорбции органических соединений на платине и ОРТА в спиртовой среде.

Л и т е р а т у р а

1. D.V.Clark, M.Fleischmann, D.Pletcher, J.Electroanalyt. Chem. 42, 133 (1973).
2. R.Parsons, Trans. SAEST, 13, № 4, 239 (1978).
3. Л.А.Миркин, Г.Л.Альбертинский, Электрохимия, 16, 121 (1980).

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А.Мичри, А.Г.Пшеничников, Н.М.Савун

Институт электрохимии АН СССР

Методом гальваностатических кривых заряжения показано /1,2/, что в 0,1 М водном растворе КОН исследованные нами органические вещества (алифатические спирты, этилен) на никелевых катализаторах не адсорбируются. Для метанола такой вывод подтвержден данными радиоизотопных измерений /3/. Мы полагаем, что на поверхности никеля имеется слой адсорбированных диполей воды (или продуктов их каталитического распада), препятствующий адсорбции органических соединений, но допускающий образование адсорбированного водорода. Наличие этого слоя в значительной степени определяет маршрут и кинетические закономерности электрокаталитических процессов на никеле с участием органических соединений.

Благодаря тому, что заполнение поверхности хемосорбированным органическим веществом $\Theta_R=0$, значительно упрощается вид кинетических уравнений, а заполнение поверхности хемо-

сорбированным водородом при заданном потенциале однозначно определяется уравнением изотермы адсорбции для водных растворов /4/. Это позволило нам провести кинетический анализ процессов электрохимического и жидкофазно-каталитического гидрирования этилена /5/, а также дегидрирования и электроокисления алифатических спиртов.

Кинетическое уравнение процесса дегидрирования, протекающего на равномерно-неоднородной поверхности, может быть записано в виде

$$v_{\text{дег}} = n k_{\text{дег}} \cdot F(c) \exp[n\alpha f(1-\theta_H)], \quad (1)$$

где $v_{\text{дег}}$ - скорость дегидрирования, выраженная в электрических единицах, $k_{\text{дег}}$ - константа скорости дегидрирования, отнесенная к одному дегидрируемому атому водорода, $F(c)$ - член, учитывающий влияние концентрации спирта, n - число одновременно дегидрирующихся атомов водорода, α - коэффициент переноса, f - фактор энергетической неоднородности поверхности.

Полагая, что $F(c)$ не изменяется при переходе от спирта к спирту и учитывая, что изотерма адсорбции водорода из водных щелочных растворов описывается уравнением

$$\theta_H = 1 - 5E_r, \quad (2)$$

получаем

$$\lg v_{\text{дег}} = \lg n + \lg \bar{k}_{\text{дег}} + 2,15 n \alpha f E_r, \quad (3)$$

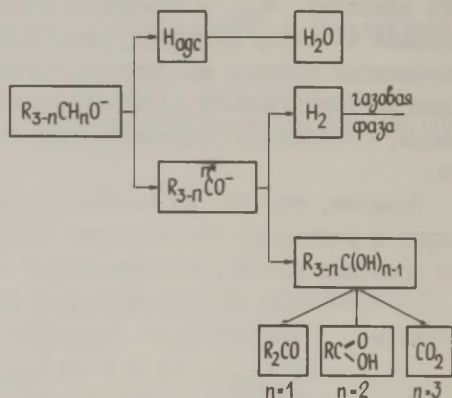
где $\bar{k}_{\text{дег}} = k_{\text{дег}} F(c)$. В условиях, когда весь водород, образующийся при дегидрировании, адсорбируется на поверхности, зависимость $v_{\text{дег}}$ от E_r может быть рассчитана на основании экспериментальных E, τ -кривых спада потенциала после размыкания поляризующей цепи.

Из кинетических кривых дегидрирования для метанола, этанола, *n*-пропанола, изо-пропанола, глицерина и этиленгликоля следует, что дегидрированию подвергаются атомы водорода, находящиеся в молекуле спирта в α -положении. Константа скорости дегидрирования, отнесенная к одному дегидрируемому атому водорода, составляет $\lg \bar{k}_{\text{дег}} \sim -7,8$ и, в пределах погрешности измерений, не изменяется при переходе от спирта к спирту.

Исследование границы раздела $\text{Ni}/\text{щелочной электролит}$ фотоэмиссионным методом показало /6/, что вблизи поверхности никеля имеется слой молекул воды, обладающих, в отличие от молекул воды в объеме раствора, акцепторными свойствами по отношению к эмиттированным электронам. Исходя из этого, мож-

но полагать, что приэлектродный слой воды является окислителем по отношению к органическим соединениям. При взаимодействии спирта с поверхностью электрода происходит образование $H_{адс}$ (I маршрут). При этом в роли поверхности может выступать не только поверхностный слой атомов металла, но и слой адсорбированных на них диполей воды. В последнем случае процесс дегидрирования сопровождается, вероятно, перегруппировкой, в результате которой адсорбированным оказывается атом водорода, ранее входивший в молекулу воды (например, $M-N-\overline{OH} + \overline{H}-C(OH) \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} \rightarrow M-N + H_2O + \overline{C}(OH)CH_2CH_2$).

Рис. Схема процессов, протекающих при дегидрировании и окислении алифатических спиртов.



Если же диполи воды находятся на некотором удалении от поверхности, то образуется молекулярный водород (маршрут II). Схема процессов, протекающих при дегидрировании и окислении алифатических спиртов, показана на рисунке. Характер конечных продуктов электрохимического окисления алифатических спиртов определяется числом атомов водорода n , находящихся в молекуле спирта в α -положении. При $n=1$ образуются кетоны, при $n=2$ — кислоты, а при $n=3$ образуется CO_2 .

Таким образом, электрокаталитическая активность никеля в реакциях дегидрирования и окисления алифатических спиртов в щелочном электролите характеризуется следующими особенностями:

1. Электрокаталитические процессы не сопровождаются адсорбцией и, следовательно, деструкцией органического вещества;

2. Окисление спирта идет по месту разрыва C-H связи в

α -положении;

3. Электрокаталитическая активность никеля связана с активацией молекул воды благодаря их взаимодействию с поверхностью катализатора.

Л и т е р а т у р а

1. Н.П.Ратиани, А.Э.Кахадзе, А.А.Мичри, А.Г.Пшеничников, Электрохимия, II, 1387 (1975).
2. Н.П.Ратиани, А.Э.Кахадзе, А.А.Мичри, А.Г.Пшеничников, Электрохимия, II, 1390 (1975).
3. Н.М.Савун, В.Н.Андреев, А.А.Мичри, Электрохимия, I4, 1131 (1978).
4. А.Г.Пшеничников, В.Д.Ковалевская, Тезисы докл. У Всесоюзного совещания по электрохимии, I, М., Изд-во ВИНТИ, 1974 с. 277.
5. А.А.Мичри, А.Г.Пшеничников, Н.П.Ратиани, Электрохимия, I3, № 10, 1431Д, Деп. № 1988-77.
6. Л.А.Буркальцева, З.А.Ротенберг, А.Г.Пшеничников, Электрохимия, I4, 1658 (1978).

ИЗМЕРЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КАДМИИ, СВИНЦЕ И РТУТИ МЕТОДОМ АМПЛИТУДНОЙ ДЕМОДУЛЯЦИИ

В.Я.Мишук, В.В.Елкин, Д.И.Лейкис
Институт электрохимии АН СССР

Настоящая работа посвящена исследованию двойного электрического слоя на кадмии, свинце и ртути одним из нелинейных методов - методом амплитудной демодуляции (АДМ). Амплитуда напряжения U_p , регистрируемого в АДМ-методе, связана с нелинейным параметром двойного слоя E'' по уравнению

$$U_p = B \cdot E'' \quad (I)$$

где B - постоянный множитель, определяемый условиями эксперимента; E'' - вторая производная потенциала по заряду поверхности электрода, равная

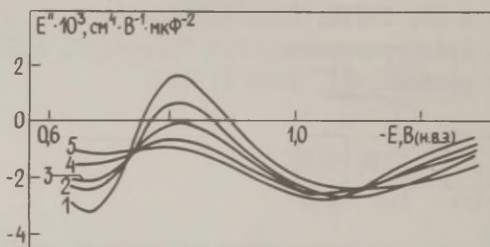
$$E'' = -C'/C^3 \quad (2)$$

C — дифференциальная емкость двойного слоя, C' — первая производная емкости по потенциалу.

В соответствии с классическими представлениями E'' , E -кривые, отвечающие различным концентрациям симметричного поверхностно-неактивного электролита, для идеально поляризуемого электрода должны пересекаться при потенциале нулевого заряда $/I/$. Так как нелинейность диффузной части двойного слоя при этом потенциале не проявляется, то значение E'' в точке пересечения характеризует нелинейные свойства только плотной части двойного слоя.

Измерения показали, что на ртути в водном растворе фторида натрия все E'' , E -кривые пересекаются при потенциале нулевого заряда, а для кадмия (рисунок), как и для свинца, имеется несколько точек взаимного пересечения E'' , E -кривых в интервале шириной до 20 мВ $/2/$.

Рис. E'' , E -кривые для кадмия при концентрациях NaF: 1 — 0,06; 2 — 0,09; 3 — 0,13; 4 — 0,2; 5 — 0,3 М.



Пересечение E'' , E -кривых с осью потенциалов (т.е. равенство нулю амплитуды регистрируемого напряжения) в соответствии с уравнениями (1) и (2) должно наблюдаться в точках экстремума C , E -кривых $/I/$.

Возможность точного определения потенциала минимума емкости позволила установить наличие его значительного смещения (на 30–90 мВ) относительно потенциала нулевого заряда при возрастании концентрации электролита выше 0,01 М. Результаты измерений сведены в таблице, где $E_{C_{\text{мин}}}$ — значение потенциала минимума емкости (в приведенной шкале потенциалов) в зависимости от концентрации NaF; $C_{\text{пр}}$ — предельная концентрация, при которой E'' , E -кривая не пересекает оси потенциалов, а только касается ее при значении $E_{\text{пр}}$; $E_{q=0}$ — нелинейный параметр при потенциале нулевого заряда.

Из экспериментальных данных видно, что существует соот-

ветствие между значением $E_{C_{\text{МИН}}}$ и нелинейностью плотной части двойного слоя $\xi''_{q=0}$ вблизи потенциала нулевого заряда. Свинец обладает наибольшей нелинейностью плотной части двойного слоя при $E_{q=0}$ по сравнению со ртутью и кадмием и имеет более отрицательное значение $E_{C_{\text{МИН}}}$ для одной и той же концентрации электролита (например, 0,06 М NaF).

Таблица
Сопоставление параметров двойного слоя
на свинце, ртути и кадмии

Me	$E_{C_{\text{МИН}}}$, мВ при разных C_{NaF} , М				$C_{\text{пр}}$, М	$E_{\text{пр}}$, мВ	$E''_{q=0} = \xi''_{q=0}$, см ⁴ /В·мкФ ²	
	0,026	0,04	0,06	0,09			эксперимент	расчет
Pb	-8	-23	-43	-94	0,08	-94	$-2,3 \cdot 10^{-3}$	$-1,9 \cdot 10^{-3}$
Hg	-8	-14	-24	-58	0,095	-81	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$
Cd	-	-	-13	-25	0,12	-65	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	$-0,9 \cdot 10^{-3}$

Для сопоставления наших данных с данными импедансных измерений, в таблице приведены значения нелинейного параметра при нулевом заряде, рассчитанные из данных по емкости плотной части двойного слоя для Pb, Hg и Cd, взятых из работ /3-5/.

Концентрационную зависимость изучали при частоте воздействующего тока 200 кГц. Регистрировали результирующее напряжение на частоте модуляции, равной 2 кГц.

Измерение на свинце в интервале потенциалов от -0,1 до -0,4 В (н.в.э.) в 0,2 М NaF показало отсутствие зависимости нелинейных параметров от частоты воздействующего тока до 3 мГц.

Л и т е р а т у р а

1. V.V.Elkin, V.N.Alekseev, E.A.Solomatina, V.Ya.Mishuk, D.I. Leikis, L.L.Knots, J.Electroanalyt.Chem., 65, 11 (1975).
2. В.Я.Милшук, В.В.Елкин, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 16, 1243 (1980).
3. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
4. D.C.Grahame, J.Am.Chem.Soc., 76, 4819 (1954).
5. Д.И.Лейкис, К.В.Рыбалка, Э.С.Севастьянов, Сб. "Адсорбция

и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 5.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА КИНЕТИКУ ХЛОРНОЙ РЕАКЦИИ

Р.И.Мосткова, Н.Ф.Никольская

Институт электрохимии АН СССР

В работе изучалось влияние адсорбции анионов Cl^- , SO_4^{2-} и OH^- на кинетику выделения и ионизации хлора на кобальтите никеля. Исследовался металлоокисный электрод, в котором на титановую основу наносился способом термического разложения солей активный слой в виде никель-кобальтовой шпинели. На основании снятия стационарных поляризационных кривых в хлоридных и хлорид-сульфатных растворах при постоянном рН, а также в растворах с постоянной c_{Cl^-} , но разными рН, определялись кинетические параметры хлорной реакции, их зависимость от адсорбции анионов.

Поляризационные кривые имеют четко выраженный тафельвский участок с низким анодным наклоном $b_a = 40$ мВ и катодным $b_k = 150$ мВ. При исследовании зависимости кинетики выделения и ионизации хлора от c_{Cl^-} порядок анодной реакции по хлориду при $E = \text{const}$ составил 0,8–0,9. Он уменьшался с ростом концентрации хлорида до 0,5–0,6. Катодный порядок изменялся от -1 до $-1,5$. Однако полученные порядки могут быть искажены специфической адсорбцией хлорида на поверхности NiCo_2O_4 , которая приводит к проявлению побочных эффектов. Измерения, проведенные на фоне избытка Na_2SO_4 при практическом соблюдении постоянства ионной силы раствора, показали увеличение порядка анодной реакции по Cl^- до 1,3. При этом обнаружено заметное повышение хлорного перенапряжения, что указывает на сильную адсорбируемость аниона SO_4^{2-} на NiCo_2O_4 . Специфическая адсорбция SO_4^{2-} на NiCo_2O_4 была обнаружена при измерении адсорбции методом радиоактивных индикаторов. По аналогии с наблюдаемым на ОРТА /I/ можно предполагать, что сильная специфическая адсорбция SO_4^{2-} подавляет адсорбцию Cl^- . Это приводит к изменению строения двойного электрического слоя на границе окисел/электролит и подавляет влияние ψ' -потенциала

ла. В результате в широком интервале концентраций сохраняется прямая пропорциональность между поверхностной и объемной концентрациями хлорида.

При изучении зависимости скорости хлорной реакции от pH растворов выявлено значительное ускорение анодной и катодной реакции с ростом pH. Порядок анодной реакции по OH^- составил ~ 1 , катодной $\sim 0,8$. Полученный в эксперименте близкий к первому порядок анодной реакции по хлориду и близкий к -1 порядок катодной реакции в сочетании с низким анодным наклоном $b_a = 40$ мВ свидетельствует о том, что на NiCo_2O_4 реализуется механизм выделения и ионизации хлора, разработанный Л.И.Кришталikom и Р.Г.Эренбургom для RuO_2 /2/. Согласно этому механизму, за первой одноэлектронной равновесной стадией следует замедленная вторая электрохимическая одноэлектронная стадия, идущая с образованием $\text{Cl}^+(\text{I})$. Таким образом, последовательность стадий по медленную включительно, представляет собой суммарный перенос двух электронов на один Cl^- . Однако этот механизм не учитывает полученную зависимость скорости реакции от c_{OH^-} . В то же время вода может принимать как непосредственное участие в одной из стадий электрохимического процесса, так и влиять на кинетику хлорной реакции за счет изменения ψ' -потенциала. По-видимому, в водных растворах на поверхности шпинельного окисла возможно существование кислотно-основного равновесия. Степень ионизации поверхностного окисла зависит от pH раствора. Изменение pH может приводить к изменению числа электрохимически активных мест на поверхности и к изменению ψ' -потенциала. Подробнее этот вопрос обсуждается при изучении влияния pH на кинетику хлорной реакции на ОРТА /3/.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, *Электрохимия*, **14**, 577 (1978).
2. Л.И.Кришталик, *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М., Изд-во "Наука", 1979, с. 177.
3. Р.Г.Эренбург, *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах*, VI. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА
Pt, Rh, Pd, Ir И ГРАФИТЕ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

В.И.Наумов, В.В.Изотова

Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова

Исследования проводили на Pt, Rh, Pd, Ir и графите потенциостатическим методом и методом контактной разности потенциалов $/I/$ в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и на Pt в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ с добавками $0,2\text{ M HCl}$ и 1 M HCOOH в области потенциалов $0,0\text{ В} < E_r < 2,2\text{ В}$. Показано, что начиная с момента образования анодных оксидных пленок на электродах по мере сдвига потенциала в положительную сторону работа выхода электрона w_e растет и при $E \approx 2,0\text{ В}$ приходит к пределу. Изменение w_e свидетельствует об изменении поверхностного потенциала $\Delta\phi$ и накоплении отрицательного заряда в оксидных пленках. Накопленный отрицательный заряд является неравновесным и при размыкании цепи стекает на металл.

Проведенное нами сопоставление зависимостей заполнения электрода кислородом Θ от потенциала окисления и изменением $\Delta\phi$ от E ($\tau_{\text{OX}} = \text{const}$), а также зависимостей Θ от τ и $\Delta\phi$ от τ ($E = \text{const}$) показало, что полученные зависимости подобны друг другу. Сказанное означает, что за накопление отрицательного заряда в пленках и за изменение $\Delta\phi$ ответственным хемосорбированный на поверхности кислород (ХК).

Накопление отрицательного заряда в пленках должно приводить к перераспределению скачка потенциала на границе электрод/раствор между двойным электрическим слоем, локализованным в оксиде (ОДЭС), и слоем Гельмгольца. Согласно /2/, изменение поверхностного потенциала с поляризацией $U = \Delta\Delta\phi / \Delta E$ отвечает вкладу анодных оксидных слоев в скачок потенциала на границе электрод/раствор. Доля скачка потенциала, приходящаяся на ионный двойной электрический слой (ИДЭС), в этом случае равна $X = I - U$. В областях потенциалов, соответствующих росту U , должно наблюдаться торможение анодных реакций, а соответствующих уменьшению U — их ускорению.

Проверка высказанного тезиса была проведена нами на Pt, Rh, Pd, Ir и графите на примере реакции выделения кислорода (РВК) и на платине в случае окисления HCl и HCOOH . Окисление HCl и HCOOH сопровождается немонотонной зависимостью

тока от потенциала окисления электрода. Оказалось, что в области окисленных состояний, спады тока окисления соответствуют росту вклада ОДЭС в скачок потенциала на границе электрод/раствор, а убыль вклада - увеличению тока. Учет вклада ОДЭС позволило нам получить хорошие тафельевские зависимости в координатах зависимости $\lg i + (\Delta\Delta\Phi/0, I2)$ от E в области потенциалов $E < 1,6$ В. При $E > 1,6$ В к указанным реакциям окисления параллельно подключается РВК.

Скорость РВК на платине в 1N H_2SO_4 может быть описана уравнениями:

$$i = i_0 \exp \bar{\beta} F \eta / RT \quad (1)$$

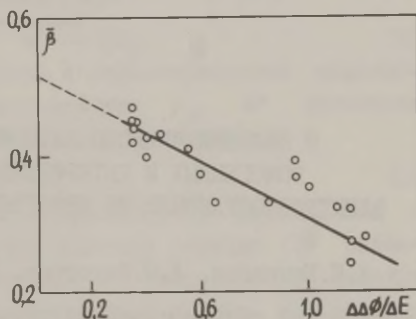
и

$$i = i_0 \exp(\beta F \eta / RT + K \Theta_{1,3}) \quad /3/, \quad (2)$$

где i и i_0 - токи, $\bar{\beta}$ и $\beta = 0,56$ - кажущийся и истинный коэффициенты переноса, K - постоянная, $\Theta_{1,3}$ - заполнение электрода кислородом первой и третьей формами /1/. Из уравнений (1) и (2) следует, что для различных значений потенциала кажущийся коэффициент переноса $\bar{\beta}$ связан с истинным коэффициентом переноса уравнением

$$\bar{\beta} = \beta [I - K(\Theta_2 - \Theta_1) / (E_2 - E_1)] = \beta [I - K \Delta \Theta_{1,3} / \Delta E]. \quad (3)$$

Рис. Зависимость кажущегося коэффициента переноса $\bar{\beta}$ от вклада ОДЭС в скачок потенциала на границе платиновый электрод/раствор для РВК в 1N H_2SO_4



Так как полученная нами зависимость $\Theta_{1,3}$ от $\Delta\Phi$ является линейной, то уравнение (3) трансформируется в формулу

$$\bar{\beta} = \beta (I - K_I \Delta\Delta\Phi / \Delta E). \quad (4)$$

По экспериментальным данным нами была построена зависимость $\bar{\beta}$ от $\Delta\Delta\Phi / \Delta E$ (рисунок), которая является линейной. Отсекаемый на оси ординат отрезок $\bar{\beta} \approx 0,5$ соответствует значению истинного коэффициента переноса.

Для графика также наблюдается соответствие между током окисления электрода, скоростью РВК и вкладами ОДЭС в скачок потенциала в области $0,0 \text{ В} < E < 2,2 \text{ В}$.

Помимо сказанного, в работе сопоставлены зависимости скорости РВК от времени окисления и изменения $\Delta\Phi$ от τ (при $E = \text{const}$) для Rh, Pd и Ir. Показано, что полученные зависимости антибатны и, в первом приближении, в координатах $\lg i$ от $\Delta\Phi$ линейны.

Таким образом, из вышесказанного ясно, что торможение РВК и окисление Cl^- и HCOOH , связано, вероятно, с накоплением отрицательного заряда в анодных оксидных пленках, вследствие чего происходит перераспределение скачка потенциала между ОДЭС и слоем Гельмгольца.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Наумов, И.Н.Стародубовская, В.В.Изотова, Ю.М.Тюрин, Электрохимия, 16, 301 (1980).
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, М., Изд-во "Высшая школа", 1975, с.86.
3. Г.Н.Афоншин, Г.Ф.Володин, Ю.М.Тюрин, Электрохимия, 7, 1338 (1971).

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ ФОНА НА КИНЕТИКУ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л.Н.Некрасов, А.П.Коротков, Л.Н.Выходцева, Е.В.Гор
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Электрохимические процессы с участием органических соединений, как правило, являются многостадийными, протекают с образованием промежуточных продуктов и наряду с гетерогенными стадиями переноса электрона нередко включают гомогенные химические реакции. В качестве нестабильных промежуточных продуктов в таких процессах во многих случаях выступают заряженные такие частицы, как ион-радикалы, карбанионы и др., претерпевающие дальнейшие превращения как на поверхности электрода, так и в объеме раствора. Кинетика гибели подобных частиц в гомогенной фазе в значительной мере определяет

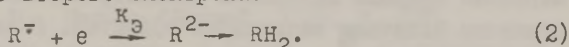
ся составом раствора и явлениями ионной ассоциации, ставшими объектом пристального внимания исследователей, работающих в области физической органической химии /1/. Хорошо известно, что состав раствора в силу многих причин сказывается также и на кинетике собственно электрохимических стадий процесса.

В настоящей работе на примере реакций катодного восстановления этилового эфира коричной кислоты (ЭЭКК) в ДМСО и флуоренона в водно-спиртовых щелочных растворах рассматривается характер влияния катионов фонового электролита на кинетику стадий димеризации и электровосстановления (ЭВ) анион-радикалов (АР) упомянутых веществ на электродах из амальгамированного золота и висмута.

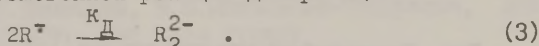
Механизмы ЭВ названных соединений во многом сходны. Процессы протекают в две последовательные одноэлектронные стадии, чему соответствуют две волны на поляризационных кривых. Первая стадия реакции отвечает обратимому переносу электрона и приводит к образованию АР



При более высоких катодных поляризациях оказывается возможным присоединение второго электрона:



Эта стадия протекает необратимо и характеризуется константой скорости электрохимической реакции k_3 . АР принимают участие также и в гомогенной реакции димеризации:



Реакция (3) следует за (1) и осуществляется параллельно с (2). В силу этих обстоятельств кинетика реакции (3) оказывает влияние на скорость электродного процесса, что находит свое выражение в изменении формы волн и сдвига потенциалов полуволны /2/.

На примере реакции димеризации АР ЭЭКК в ДМСО с помощью метода вращающегося дискового электрода с кольцом было изучено влияние природы катионов фона на константу скорости димеризации k_D . Оказалось, что скорость процесса возрастает по мере уменьшения радиуса катиона фона (таблица). При этом наблюдается линейная корреляция между $\lg k_D$ и обратной величиной эффективного радиуса иона $R_{эфф}$: $\lg k_D = A + \alpha/R_{эфф}$, где $R_{эфф}$ отличается от радиуса по Поллингу на некоторую величину /3/. Такие результаты указывают на участие в процессе ионных пар (ИП), образующихся при ассоциации АР с катио-

нами фона.

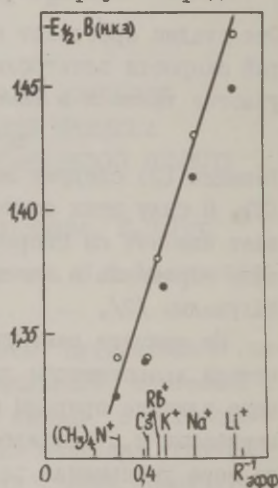
Таблица

Влияние радиуса катиона фона на константу скорости димеризации AP ЭЭК

Катион	$R_{эфф}, \text{Å}$	$k_d, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	Катион	$R_{эфф}, \text{Å}$	$k_d, \text{л/моль}\cdot\text{с}$
ТБА ⁺	5,88	240	ТМА ⁺	3,33	560
ТЭА ⁺	3,85	420	К ⁺	2,04	4700

Изучение влияния катионов на кинетику ЭВ AP флуоренона в водно-спиртовой среде проводилось посредством исследования зависимости потенциала полуволны их восстановления $E_{I/2}^{II}$ от природы катиона в растворах гидроокисей щелочных металлов и тетраметиламмония. Достаточно приближенно можно констатировать наличие линейной связи между $E_{I/2}^{II}$ и $1/R_{эфф}$ (рисунк): скорость процесса на ртутном и висмутовом электродах возрастает с увеличением радиуса катиона. Подобный эффект наблюдался еще Ашвортом /4/. Анализируя явление с современных позиций следует подчеркнуть, что сдвиг $E_{I/2}^{II}$ с изменением природы катиона в рассматриваемом случае определяется наличием нескольких эффектов. В первую очередь к

Рис. Зависимость потенциала полуволны ЭВ AP флуоренона от $1/R_{эфф}$ на дисковых электродах из амальгамированного золота (o) и висмута (●) в 0,1 М растворах гидроокисей щелочных металлов и тетраметиламмония, содержащих 50 % об. этанола.



ним относится рост специфической адсорбции катионов щелочных металлов по мере увеличения их радиуса и уменьшения гидратируемости /5/, что приводит к повышению положительного значения Ψ_1 -потенциала и ускорению разряда AP. Другим фактором, способствующим ускорению электрохимического процесса,

является образование ИП у поверхности металла, усиливающееся в ряду от Li^+ к Cs^+ /6/. В то же время усиление ассоциации ионов, повышая константу скорости димеризации AP, в соответствии с теорией /2/ косвенным путем оказывает противоположное действие на скорость электрохимической реакции, сдвигая $E_{I/2}^{II}$ в направлении отрицательных значений, т.е. замедляя процесс. Последний эффект выражен существенно слабее, чем эффект прямого ускорения электродного процесса. Согласно проведенной оценке, его вклад в $\Delta E_{I/2}^{II}$ в случае исследуемой реакции составляет около 10-15% ($\Delta E_{I/2}^{II} \approx -15$ мВ) от наблюдаемого суммарного сдвига потенциала полувольты, который имеет положительный знак и равен примерно 120 мВ при переходе от растворов, содержащих катионы лития, к растворам гидроокисей цезия и тетраметиламмония.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Соловьянов, И.П.Белецкая, сб. "Физическая химия. Современные проблемы", М., Изд-во "Химия", 1980, с.247.
2. С.Г.Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, М., Изд-во "Наука", 1966, с. 198.
3. Т.М.Krygowski, M.Lipsztajn, Z.Galus, J. Electroanalyt. Chem., 42, 261 (1973).
4. M.Ashwort, Coll.Czech.Chem.Comm., 13, 229 (1948).
5. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, ДАН СССР, 115, 571 (1957); 121, 129 (1958).
6. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М., Изд-во "Наука", 1979, с. 238.

О ФОРМЕ КРИВОЙ ЕМКОСТИ В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

А.Ф.Нестеренко, Е.В.Мурашевич, В.В.Фастовец, М.А.Ломшарев
Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф.Э.Дзержинского

Для описания совместной адсорбции общепринято применение системы изотерм, учитывающих аттракционное взаимодействие

вие между чужеродными частицами и модели, представляющей двойной электрический слой в виде трех параллельных конденсаторов /I/ *

$$V_1 C_1 = (\Theta/I - \Theta) \exp(-2a_1 \Theta_1 - 2a_3 \Theta_2). \quad (1)$$

$$V_2 C_2 = (\Theta_2/I - \Theta) \exp(-2a_2 \Theta_2 - 2a_3 \Theta_1). \quad (2)$$

$$q = q_0(I - \Theta) + q_1' \Theta_1 + q_2' \Theta_2. \quad (3)$$

При исследовании совместной адсорбции методом снятия кривых дифференциальной емкости обнаружено, что в ряде случаев С,Е-кривые имеют довольно сложную форму и отличаются от обычных кривых появлением дополнительного максимума в области потенциалов максимальной адсорбции. Представляло интерес определить условия возникновения экстремальных значений емкости. Для этого выражение:

$$C = C_0(I - \Theta_1 - \Theta_2) + C_1' \Theta_1 + C_2' \Theta_2 + \frac{[q_m - q_{m1} + C_0(E - E_m) - C_1'(E - E_{m1})]^2 h_1}{A_1} + \frac{[q_m - q_{m2} + C_0(E - E_m) - C_2'(E - E_{m2})]^2 h_2}{A_2}; \quad (4)$$

после дифференцирования по Е и учета $K = C_0(E - E_m)$; $q_1 = C_1'(E - E_{m1})$; $l_2 = C_2'(E - E_{m2})$; $q_0 = C_0 E$; $q_i = C_i(E - E_{Ni})$; $E_{Ni} = -E_{mi}(C_0 - C_i')/C_i'$; $h_i = (C_0 - C_i')/2A_i$;

можно привести к виду:

$$dC/dE = I2A_1 \alpha_1^2 (E - E_{m1}) h_1 [I - 2/3 \alpha_1 (E - E_{m1})^2] \partial h_1 / \partial \Theta_1 + I2A_2 \alpha_2^2 (E - E_{m2}) h_2 [I - 2/3 \alpha_2 (E - E_{m2})^2] \partial h_2 / \partial \Theta_2 \quad (5)$$

и определить условия $dC/dE = 0$. Этими условиями являются:

$$1. E_{m1} = E_{m2} = E; \quad 2. h_1 = h_2 = 0; \quad 3. \partial h_1 / \partial \Theta_1 = 3/2 \alpha_1 (E_{\max} - E_{m1})^2;$$

$\partial h_2 / \partial \Theta_2 = 3/2 \alpha_2 (E_{\max} - E_{m2})^2$; 4. равенство составных частей уравнения (5), но противоположность их по знаку.

Появление на С,Е-кривой двух минимумов емкости, разделенных так называемым "горбом", определяется условием 4. Схематическое изображение зависимости $dC/dE = f(E)$ дает возможность заметить, что при совместной адсорбции функция принимает значение равно нулю как минимум четыре раза, в то время, как при индивидуальной адсорбции $dC/dE = 0$ не более трех раз.

*) В данной работе обозначения такие же, как в /I/.

В том случае, если полная замена одного вещества на другое происходит в интервале потенциалов меньшем, чем разность между E_{m_1} и E_{m_2} , то положение каждого из двух минимумов определяется величиной $(E - E_{m_1})$. Если же в системе проявляется большее положительное взаимодействие между частицами, то минимумы емкости сближаются, а значения C_{min} повышаются. При этом в пределе может наблюдаться случай, когда $C_{min} \approx C_{max}$, что было отмечено, например, при сорбции дигексилamina и β -нафтола. Подстановки в уравнение (5) значений h_1 и $\partial h_1 / \partial \Theta_1$ в явном виде и анализ полученного соотношения позволили установить, что при $E_{m_1} = E_{m_2}$ степень заполнения для определенной разности $E - E_m$ меняется в соответствии с изменением величины a_3 . С другой стороны форма зависимости $E - E_m = f(\Theta_{max})$ при $a_1 = a_2$ определяется совокупностью величин $(a_1 + a_3) / 2 = a_{эф}$. Если же $a_1 \neq a_2$, то вышеуказанная зависимость определяется более сложной взаимосвязью величин a_1, a_2, a_3 .

Если же $E_{m_1} \neq E_{m_2}$, то в области максимальной адсорбции возникают дополнительные максимумы емкости, "горбы", степень заполнения в которых, в отличие от обычных пиков десорбции, равна не 0,5, а 1. Решением уравнения (5) на ЭВМ при $E_{m_1} = -0,3$ В и $E_{m_2} = +0,3$ В получена зависимость потенциала "горба" от общей степени заполнения, из анализа которой следует, что при увеличении общей степени заполнения потенциал максимума смещается в начале довольно резко, при $\Theta \approx 0,5$ практически не меняется, а при дальнейшем увеличении Θ снова наблюдается резкое изменение потенциала вплоть до возвращения его к первоначальному значению. Экспериментальные C, E -кривые в присутствии β -нафтола и сульфата триметилфенилaммония подтверждают это положение. Сопоставление зависимостей $E_{max} = f(\Theta)$; $E_{max} = f(a_1)$; $E_{max} = f(a_3)$ при $dC/dE = 0$ показывает, что при равенстве $a_1 = a_2$ форма зависимости $E_{max} = f(\Theta)$ определяется, в основном, величиной суммарной степени заполнения.

Л и т е р а т у р а

И. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 5, 346 (1969).

ОБ АДСОРЦИИ И УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

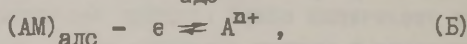
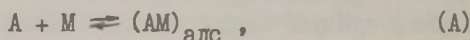
В.В.Нечипорук, Т.Г.Галдыця

Черновицкий государственный университет

Рассматривается анодный процесс с концентрационной поляризацией и пассивацией, играющей роль обратной отрицательной связи. Пассивация обычно выполняет главную роль в процессе возникновения неустойчивости, хотя для математического изучения таких систем следует включать функции, зависящие от времени. Можно было бы рассматривать аналогичные задачи, решая дифференциальное уравнение диффузии Фика второго порядка в частных производных с определенными граничными условиями. Однако, из-за сложности последних, получить его точное аналитическое решение практически невозможно.

Нами эта задача решается с использованием метода изоэклинов, который с успехом применялся в работе /1/.

Предлагается следующая схема электрохимического превращения



где А - вещество, заряженное или незаряженное в электролите, М - место на поверхности электрода, которое может адсорбировать вещество А.

Считается, что адсорбция вещества А на аноде подчиняется изотерме Ленгмюра, т.е.

$$\Theta / (1 - \Theta) = aP, \quad (1)$$

где Θ - доля незанятых мест на поверхности анода, а - константа, связанная со свободной стандартной энергией адсорбции ΔG^0 соотношением

$$a = \exp(-\Delta G^0 / RT), \quad (2)$$

P - эффективное давление, зависящее от разности потенциалов на границе раздела металл/раствор

$$P = \exp(\Delta E_F / RT). \quad (3)$$

Таким образом,

$$\Theta / (1 - \Theta) = a \exp(\Delta E_F / RT). \quad (4)$$

Ток, обуславливающий элементарную электродную реакцию, пропорционален Θ и разнице между действительным электродным потенциалом E и концентрационным перенапряжением P

$$I = k_1 \Theta (E - P). \quad (5)$$

Полагая, что концентрационное перенапряжение растет линейно с количеством электричества, переносимого через систему, и спонтанное уменьшение концентрационного перенапряжения — процесс первого порядка, то

$$dP/dt = k_2 I - k_3 P. \quad (6)$$

Адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра, поэтому исходя из (3) и (4), получаем

$$\Theta/(1-\Theta) = aP. \quad (7)$$

Разлагая Θ в ряд с точностью до членов второго порядка и полагая для простоты расчетов $a=I$ и $F/RT=I$, получаем

$$\Theta = 2/(E^2 - 2E + 4). \quad (8)$$

Считаем, что сопротивление цепи омическое, так что связь между внешним приложенным напряжением U и потенциалом на электроде E имеет вид

$$E = U - RI. \quad (9)$$

Уравнение (5), если в него подставить (8), примет вид

$$I = 2(E-P)/(E^2 - 2E + 4). \quad (10)$$

Таким образом, уравнения (6), (9) и (10) описывают нашу электрохимическую систему. Все функции, за исключением пассивации, линеаризованы. Концентрационное перенапряжение может быть найдено как функция тока из (9) и (10)

$$P = [-R^2 I^3 + 2I^2(UR - R) - I(2R + U^2 - 2U + 4) + 2U]/2 \quad (11)$$

Графическое представление этой функции дает S-образную кривую для значений $U=I2$ и $R=I2$. Стационарное состояние определяется из уравнения (6)

$$k_2 I - k_3 P = 0 \quad (12)$$

или графически /2/ как пересечение кривой, заданной (11) и линией

$$P = k_2 I / k_3, \quad (13)$$

поскольку кривая зависимости I от P в точке пересечения будет возрастать меньше, чем линия нагрузки при $k_2/k_3=22$. Выражение для dP/dt может быть получено из (11). Подстановка P и dP/dt в (6) дает

$$\frac{dI}{dt} = \frac{k_3 [R^2 I^3 - (2UR - 2R)I^2 + (U^2 - 2U + 4 + 2R + 2k_2/k_3)I - 2U]}{-3R^2 I^2 + (4UR - 4R)I - 2R - U^2 + 2U - 4} \quad (14)$$

Графическое приближенное решение (14) строим в I, t -плоскости, вычерчивая интегральные кривые, исходя из значений тангенсов, полагая, как и ранее $U=I2$, $R=I2$ и $k_2/k_3=22$. Сопоставляя графическое решение уравнений (14) и (11) получаем

вид, период и амплитуду колебаний, возникающих в системе при данных условиях.

Условия устойчивости стационарных состояний изучены с использованием термодинамического подхода, основанного на избыточном возникновении энтропии. Рассмотрены случаи изменения плотности тока и диффузионного потока для различных флуктуаций концентраций реагирующих веществ и их влияния на процесс стабилизации.

Л и т е р а т у р а

1. H. Degn, Trans. Faraday Soc., 64, 1348 (1968).
2. U. F. Franck, Z. phys. Chem., Neue Folge, 3, 183 (1955).

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ (III) И МЫШЬЯКА (III)

А. П. Нилов, А. И. Зебрева, М. К. Наурызбаев *

Казахский государственный университет им. С. М. Кирова

Исследование электрохимических реакций разряда ионов металлов на поверхности амальгам вблизи пределов растворимости металлов в ртутной фазе позволяет проследить закономерное изменение физико-химической природы электрода в жидком состоянии от ртути до выделяемого металла и сопоставить особенности кинетики аналогичного электродного процесса на одноименном электроде в жидком (гомогенная насыщенная амальгама) и твердом (кристаллы выделяемого металла) фазовом состоянии.

Постепенное насыщение амальгамы на поверхности ртутного электрода в процессе разряда ионов сурьмы (III) при увеличении их концентрации в растворе приводит к изменению физико-химической природы электрода, проявляющемуся в закономерности. Авторы благодарят профессора Э. Галюса и доцента Я. Липковского за любезно предоставленную возможность исследования разряда сурьмы (III) на твердой фазе методом хронокулонометрии в лаборатории электроаналитической химии Варшавского университета.

мерном усложнении формы полярографической кривой. Можно выделить четыре качественных этапа перехода электрохимических свойств электрода от ртути к сурьме.

I. При низкой концентрации ионов сурьмы (III) (10^{-6} – 10^{-4} г-ат/л) поверхность ртутной капли представляет гомогенную ненасыщенную амальгаму. Электрод можно считать в полном смысле ртутным. Равновесный потенциал амальгамы $E_{Sb(Hg)}^r$, соответствующий потенциалу полуволны $E_{I/2}$, сдвинут в положительную сторону относительно равновесного потенциала твердого сурьмяного электрода E_{Sb}^r в том же растворе на величину

$$\Delta E = E_{Sb}^r - E_{I/2} = RT/nF \cdot \ln a_{Sb(III)} / a_{Sb(Hg)},$$

где $a_{Sb(III)}$ – активность ионов сурьмы (III) в растворе, $a_{Sb(Hg)}$ – активность сурьмы в насыщенной амальгаме.

На классических полярограммах наблюдается одна волна, а на переменноточковых – один пик с потенциалом $-0,15$ В (нас. к.э.) с переходом трех электронов в элементарном акте $/I/$. С ростом концентрации раствора величина ΔE уменьшается, а константа скорости электродного процесса k_s заметно возрастает.

II. В условиях диффузионно-кинетического равновесия $/2/$ при концентрации сурьмы (III) $3,3 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л поверхность ртутной капли представляет гомогенную насыщенную амальгаму с равновесным потенциалом, соответствующим твердому сурьмяному электроду. Величина $\Delta E=0$, константа скорости электродного процесса достигает максимума. Амальгамный электрод по электрохимическим параметрам близок к обратимому сурьмяному. На классических полярограммах наблюдается одна несимметричная волна с заметным изменением крутизны в точке $E_{I/2}$. В то же время на переменноточковых полярограммах прослеживаются два пика с потенциалами $-0,15$ и $-0,22$ В. В присутствии ПАВ, например, аминопарафина АНП-2 можно наблюдать раздвоение классической поляризационной волны $/3/$.

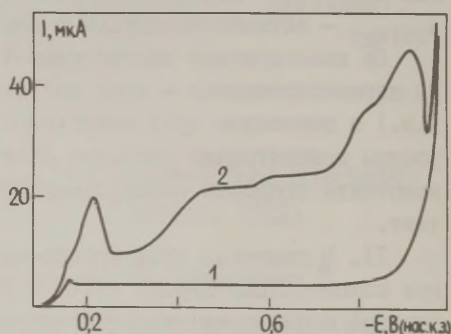
III. При дальнейшем росте концентрации ионов сурьмы (III) в пределах $3,3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л амальгама становится гетерогенной и часть поверхности ртутной капли покрывается кристаллами твердой фазы сурьмы. Величина $\Delta E=0$. Равновесный потенциал амальгамы и, соответственно, потенциал полуволны при увеличении концентрации сурьмы (III) начинают сдвигаться в положительную сторону, согласно зависимости

$$E_{I/2} \approx E_{Sb(Hg)}^r = E_{Sb}^r = E_{Sb}^0 + RT/nF \cdot \ln c_{Sb(III)},$$

где E_{Sb}^0 — стандартный потенциал сурьмяного электрода.

На классических полярограммах в этой области концентраций наблюдается одна волна с максимумом, обусловленным быстрым ростом общей поверхности электрода за счет появления кристаллов сурьмы. Величина предельного диффузионного тока продолжает возрастать пропорционально концентрации. Формально имеется возможность протекания электрохимической реакции на твердой фазе. Однако, этот процесс начинается при потенциале отрицательнее $E_{I/2}$, при котором от поверхности электрода отходит фронт диффузии. Поэтому в условиях диффузионного контроля присутствие твердой фазы на амальгамном электроде не отражается на поляризационной кривой. Константа скорости электродного процесса заметно ниже, чем на гомогенной амальгаме.

Рис. Полярограмма разряда ионов сурьмы (III) в 1 М растворе H_2SO_4 на гомогенной насыщенной амальгаме: 1 — $2 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л и твердой фазе сурьмы: 2 — $2 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л.



IV. В области концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л поверхность электрода полностью покрывается пленкой кристаллов сурьмы. Величина $\Delta E=0$. Все параметры электродного процесса и сложная форма полярограммы (рисунок) определяются твердой фазой. Разряд сурьмы (III) на жидкой фазе амальгамы приобретает кинетические ограничения. Константа скорости имеет порядок 10^{-5} – 10^{-4} см/с. Вслед за формированием монослоя сурьмы потенциал электрода смещается в отрицательную сторону и появляется вторая волна с $E_{I/2} = -0,45$ В, обусловленная, очевидно, разрядом сурьмы (III) на твердой фазе. Сумма высот двух волн пропорциональна концентрации. Снижение перенапряжения выделения водорода открывает путь для последующего более глубокого восстановления элементной сурьмы до стибина в области потенциалов $-1,0$ – $-1,2$ В.

Установленные закономерности дают ключ к расшифровке аналогичной сложной формы поляризационной кривой разряда ионов

мышьяка (III), которая до сих пор являлась предметом дискуссии /4/. На основании имеющихся данных можно высказать предположение о возможности использования гомогенных насыщенных амальгам с идеальной поверхностью в качестве инструмента для исследования кинетики электрохимических реакций на твердых электродах из одноименного металла.

Л и т е р а т у р а

1. А.П.Нилов, М.К.Наурызбаев, М.М.Ибраев, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.203.
2. А.П.Нилов, Теория и практика амальгамных процессов, Тезисы докладов республиканской научной конференции, Алма-Ата, 1978, с. 142.
3. А.П.Нилов, В.П.Гладышев, А.И.Зебрева, М.К.Наурызбаев, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, V. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с.168.
4. В.П.Гладышев, М.К.Наурызбаев, А.П.Нилов, М.С.Адилева, Т.В. Сыроешкина, А.Д.Акбасова, сб. "Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы", Алма-Ата, Изд-во "Наука" КазССР, 1980, с.100.

ВКЛАД МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОДА В СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА ПЕРВОГО РОДА

И.М.Новосельский

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

Классические теории возникновения скачка потенциала на границе электрод/раствор – теория Нернста и теория Лиссаржевского–Изгарышева не выражают зависимость скачка потенциала E от свойств границы соответствующих фаз. В работе /1/ этот недостаток устранен для изотропных жидких электродов. Представляет интерес вывод уравнения E , которое бы учитывало энергетику и геометрию шероховатой и анизотропной поверхности электрода.

В термодинамике поверхности твердых тел частично исследована связь химического потенциала μ твердой фазы с обратимой работой δ образования поверхности и ее ориентацией в пространстве /2/. Работа /2/ остается вне поля зрения специалистов по термодинамике электродных процессов. Данная работа устраняет такое упущение и доказывает связь E с δ , кривизной K и огранкой анизотропных макроучастков твердой поверхности. Формулируется условие существования равновесной структуры поверхности электрода.

По определению

$$E \equiv \Phi^T - \Phi^K = (\mu^K - \mu^T) / zF, \quad (1)$$

где Φ – внутренний потенциал жидкой (ж) или твердой (т) фазы, zF – заряд ионов в жидком растворе. Это уравнение выражает только мысленный перенос частиц металла из фазы в фазу. В физическом же акте переноса участвуют атомы поверхности и для установления интересующей нас связи необходимо выразить E через параметры межфазного слоя.

Для вывода E удобно воспользоваться уравнением

$$d\mu_j^T = \Omega_j^T dp^T, \quad (2)$$

где Ω_j – молярный объем j -того компонента. Внутреннее давление P^T определимо из уравнения электрокапиллярности Гиббса

$$dU = TdS - P^T dV^T - P^K dV^K + \sum_j \mu_j d n_j + \delta A, \quad (3)$$

где A – площадь и $\mu_j d n_j$ суммируются в фазах и межфазном слое.

Решение (3) в случае анизотропных тел связано с представлением зависимости δ от ориентации поверхности, которая представляется нами в виде произвольной совокупности округлых и граничных участков. Простое решение имеет место при параллельном сдвиге участков шероховатой поверхности в процессе установления равновесия. В этом случае для данного i -того участка δ_i постоянна и может быть различной для разных участков. Такие сдвиги предусматривают возможность изменения формы макроучастков поверхности.

Полагая в (3) $T = \text{const}$, $dV^T = -dV^K$, $\sum_j d n_{j1}^S = -d n_{j1}^T - d n_{j1}^K$, где индекс s относится к межфазному слою, имеем

$$(\mu_j^T - \mu_j^K) d n_{j1}^T + (\mu_j^K - \mu_{j1}^S) d n_{j1}^K + (P^K - P^T)(0,5 l_{1i} + 1/K_i + \delta_i) d A_i = 0; \quad (4)$$

$$K_i = 1/\rho_{1i} + 1/\rho_{2i}.$$

где l_{1i} – нормаль к i -той грани, проведенная из центра граничной ямки или бугорка поверхности, ρ – радиус кривизны.

Из (1) и (4) следует заключить, что равновесные электродные

потенциалы изотропны, так как $\mu_j^T = \mu_j^X = \mu_j^S$. Поэтому наблюдаемые экспериментально разности E можно соотнести к процессам, протекающим на неравновесной поверхности.

Из (4) следует условие объемно-механического равновесия

$$P^T - P^X = W(1) = W(\rho) = \text{const}; \quad W(1) = 2\sigma_1 / l_1; \quad W(\rho) = K_1 \sigma_1. \quad (5)$$

Подставляя P^T по (5) в (2), имеем

$$\mu_j = \mu_\infty + \Omega \int_j^T W(1) = \mu_\infty + \Omega \int_j^T W(\rho). \quad (6)$$

Переходя к обычной для реального вещества записи $\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j$, из (1) и (6) получаем связь E со свойствами поверхности в виде

$$E = E^0 - (\Omega W / zF) + (RT / zF) \ln(a_{Mz+} / a_M), \quad (7)$$

где E^0 — потенциал плоского электрода. Величина $\Omega W / zF$ может составить 0,01 В. Все участки поверхности, имеющие до контакта с жидкой фазой величину W больше или меньше равновесной, изменят свою форму путем перемещения массы электрода при установлении равновесия.

Если же образование новой поверхности представить так, чтобы в точках А и В, являющихся границами макроучастка, σ была бы неизменной, а в середине его могла зависеть от положения нормали n к точке на поверхности, то в соответствии с /2/ в уравнении (7) следует иметь

$$W = [\sigma_1(n) + d^2 \sigma_1(n) / d\theta_{1i}^2] K_{1i} + [\sigma_1(n) + d^2 \sigma_1(n) / d\theta_{2i}^2] K_{2i},$$

где θ_1 и θ_2 — углы, описывающие положение нормали.

В результате изучения условий химического и объемно-механического равновесий можно заключить следующее. Равновесный потенциал твердого электрода первого рода изотропен и зависит от равновесной макроструктуры поверхности, которая определяется физико-химическими свойствами металла и раствора. Равновесная макроструктура — это такая структура, которая существует при условии $W = \text{const}$ для любого макроучастка поверхности электрода. Формирование ее до наступления равновесия протекает спонтанно и требует определенного времени. Работа образования равновесной макроструктуры поверхности может служить причиной анизотропии скачков потенциала порядка 0,01 В. Равновесные потенциалы одного и того же металла могут различаться в растворах разного состава при одинаковой в нем активности ионов металла вследствие образования разных равновесных структур поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. А.И.Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., Изд-во "Химия", 1967, с. 248.
2. С.Herring, Structure and Properties of Solid Surface, Chicago, Illinois, 1953, p.5.

КРИВЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВИСМУТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ КУМАРИНА

Н.А.Палтусова, А.Р.Алумаа, У.В.Пальм
Тартуский государственный университет

При адсорбции кумарина, молекулы которого могут ориентироваться на электродах в двух различных положениях, наблюдается качественное различие в форме кривых дифференциальной емкости (С,Е-кривые) ртути и оплавленного висмутового электродов /1,2/. В отличие от емкостных кривых ртути, на С,Е-кривых висмута между двумя областями адсорбции промежуточный максимум емкости отсутствует. Подобного типа С,Е-кривые висмута были получены также в растворах соединений нафталинового ряда /3/, хотя поверхностный избыток адсорбата при переориентации его молекул значительно изменяется. Данная работа посвящена изучению закономерностей адсорбции кумарина на отдельных гранях монокристалла висмута.

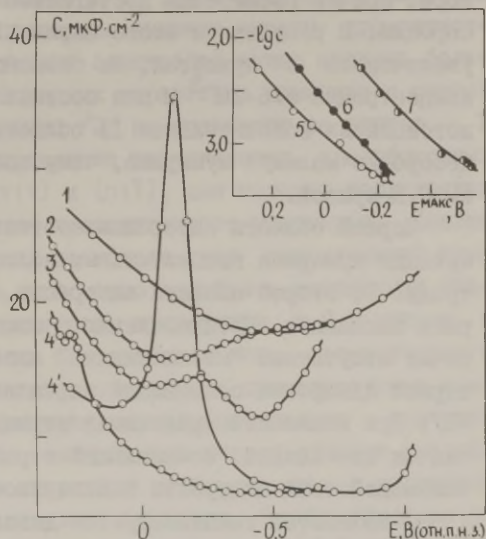
Дифференциальная емкость граней (111) и (011) монокристалла висмута в зависимости от потенциала измерялась с помощью моста переменного тока Р-502I при частоте 210 Гц. Измерения проводились при температуре 20°C в 0,5 М растворах K_2SO_4 , содержащих добавки кумарина* в интервале концентраций $c=1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М. Сдвиг потенциала нулевого заряда висмута (п.н.з.) при адсорбции кумарина определялся по минимуму кривой дифференциальной емкости в 0,0015 М растворе H_2SO_4 . Примененный в опытах кумарин дважды перекристаллизовывался

*) В растворах с рН=6,8 кумарин находится практически полностью в форме лактона /4/.

из этилового спирта и тщательно осушался в вакууме.

C, E-кривые грани (111) висмута в 0,5 М растворах K_2SO_4 с различными добавками кумарина приведены на рисунке. Как

Рис. С, E-кривые грани (111) монокристалла висмута (1-4) и ртути (4') в 0,5 М растворе K_2SO_4 с добавками кумарина: 1-0; 2- $2 \cdot 10^{-4}$; 3- $5 \cdot 10^{-4}$; 4, 4'- $5 \cdot 10^{-3}$ М. 5-7 - зависимости потенциала промежуточного максимума на С, E-кривых грани (111) (5), грани (011) (6) и ртути (7) от концентрации кумарина.



следует из С, E-кривых, при низких концентрациях кумарина [$c < 4 \cdot 10^{-4}$ М для грани (111) и $c < 3 \cdot 10^{-4}$ М для грани (011)] кривые емкости имеют обычную для органических соединений форму с минимумом вблизи п.н.з. и с истинным катодным максимумом адсорбции-десорбции. Возрастание концентрации кумарина в растворе приводит к образованию второго, более глубокого минимума на С, E-кривой при высоких отрицательных зарядах q , потенциал которого с увеличением c несколько смещается в отрицательную сторону. Как и в случае оплавленного поликристаллического висмутового электрода, между двумя минимумами на С, E-кривых монокристаллических электродов нет промежуточного, относительно высокого максимума, характерного С, E-кривым ртути. Однако, в отличие от С, E-кривых оплавленного электрода, на С, E-кривых монокристаллических электродов две области адсорбции разделены более четко. На С, E-кривых базисной грани (111) монокристалла висмута между двумя областями адсорбции наблюдается невысокий горб, потенциал которого смещается в положительную сторону по мере увеличения концентрации кумарина в растворе. Такой горб на С, E-кривых поликристалла висмута наблюдался лишь в растворах, близких к насыщению по отношению к кумарину. При этом высота горба относительно минимума емкости при $q \approx 0$ не зависит от c . Ширина области ад-

сорбции при высоких отрицательных зарядах (I область адсорбции) значительно зависит от концентрации кумарина в растворе, причем расширение достигается за счет II области адсорбции. В результате этого ширина II области адсорбции с увеличением c сужается. На базисной грани, например, при концентрации $c=5 \cdot 10^{-3}$ М она составляет всего лишь 50 мВ. При потенциалах положительнее II области адсорбции происходит десорбция молекул кумарина, чему соответствует резкий подъем C, E -кривой.

Первой области адсорбции соответствует вертикальная ориентация кумарина положительным полюсом диполя в сторону электрода. Во второй области адсорбции ориентация молекул кумарина наклонная. Предположению о плоской ориентации противоречит отсутствие "металлизации" адсорбционного слоя, характерной адсорбции соединений нафталинового ряда на висмуте /3/. При наклонной ориентации отрицательный адсорбционный скачок потенциала, возникающий в результате π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода, на грани (111) полностью компенсируется дипольной составляющей адсорбированных молекул кумарина и скачком потенциала, обусловленным вытеснением молекул воды из адсорбционного слоя. При адсорбции кумарина на грани (111) п.н.з. в зависимости от c смещается только в положительную сторону. В то же время при адсорбции кумарина на грани (011) монокристалла висмута, проявляющей повышенную адсорбционную активность /5/, п.н.з. смещается при более низких c ($c < 7 \cdot 10^{-3}$ М) в отрицательную сторону (до 20 мВ), а при больших концентрациях - в положительную. Большие положительные значения сдвига п.н.з. висмутовых электродов (до 0,22 В) при больших концентрациях связаны с расширением первой области адсорбции кумарина при увеличении c вплоть до потенциала нулевого заряда. На ртути сдвиг п.н.з. в насыщенном растворе кумарина составляет 0,1 В /6/. Причиной более значительного, чем на ртути, сужения второй области адсорбции за счет расширения первой области адсорбции кумарина на висмутовых электродах следует считать более сильную адсорбцию воды по сравнению со ртутью. Опоздывание по потенциалу включения π -электронного взаимодействия хорошо характеризуется зависимостью промежуточного максимума $E^{\text{макс}}$ между двумя областями адсорбции от концентрации кумарина для граней монокристалла висмута и ртути (рисунок). Разница в значениях $E^{\text{макс}}$ ртути и грани (111) монокристалла висмута, являющейся наиболее гид-

рофильной, достигает 0,4 В.С уменьшением гидрофильности грани монокристалла висмута при переходе от грани (111) к грани (01 $\bar{1}$) происходит смещение $E^{\text{макс}}$, lg с-кривой в отрицательную сторону. Одной из причин подавления высоты промежуточного максимума на висмутовых электродах можно считать более близкие значения адсорбционных параметров кумарина в первой и второй областях адсорбции /2/ по сравнению со ртутью. К этому выводу приводит сравнение рассчитанных адсорбционных параметров на гранях (111) и (01 $\bar{1}$), для которых наблюдается разная степень подавления промежуточного максимума. Анализ описанных выше С,Е-кривых по модели трех параллельных конденсаторов /7/ показал, что можно подобрать комбинацию значений адсорбционных параметров, приводящую к С,Е-кривым с двумя областями адсорбции без значительного промежуточного максимума. Было установлено, что высоту промежуточного максимума можно подавить уменьшением отрицательного значения адсорбционного скачка потенциала для второй области адсорбции, а также усилением аттракции между наклонно и вертикально ориентированными молекулами кумарина. Однако сходство полученных в настоящей работе емкостных кривых С,Е-кривыми висмута в растворах нафталина /3/, молекулы которого также адсорбируются на электродах в двух различных положениях, указывает и на другую возможную причину отсутствия промежуточного максимума, т.е. на неравновесность процесса переориентации адсорбированной на твердом электроде молекулы. По данным адсорбции нафталина из водной среды процесс переориентации адсорбированных на висмуте молекул нафталина сопровождается значительным изменением поверхностного избытка адсорбата (в 1,5 раза), что, однако, не выражается в виде дополнительной емкости на кривых дифференциальной емкости.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина, С.И.Петроченко, Электрохимия, 5, 935 (1969).
2. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 263 (1974).
3. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 1871 (1974).
4. A.J.Harle, L.E.Lyons, J.Chem.Soc., 1575 (1950).
5. У.В.Пальм, М.П.Пяряноя, Электрохимия, 14, 1070 (1978).
6. L.K.Partridge, A.C.Tansley, A.S.Porter, Electrochim.Acta, 11, 517 (1966).

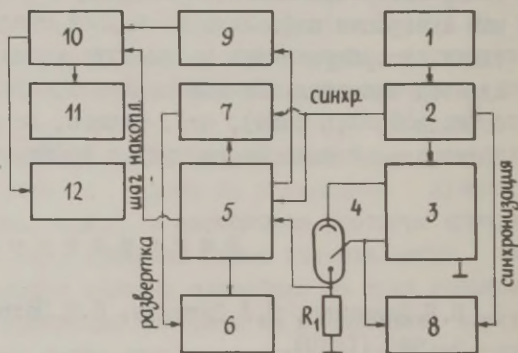
МЕТОДИКА НАКОПЛЕНИЯ ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ИХ В КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОВОДИМОСТЬ ИЛИ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Э.В.Панов, А.В.Городыский, Е.Г.Шелихов

Институт общей и неорганической химии АН УССР

При изучении динамики электродных реакций, процессов на твердых электродах при неизменяющемся состоянии их поверхности, адсорбционных явлений полезно применение импульсных методик. Однако погрешность таких измерений в их традиционном исполнении /1/ (т.е. при регистрации осциллограмм) достаточно велика из-за ошибок при графической обработке, регистрации единичных случайных осциллограмм, а также из-за помех. Эта погрешность может быть существенно уменьшена при использовании цифрового накопителя. Структурная схема записи временных зависимостей тока и потенциала с помощью цифрового накопителя приведена на рисунке. Генератором 1 (ГЗ-16) задается время цикла накопления. Генератор 2 является

Рис. Структурная схема накопления временных зависимостей тока и потенциала (обозначения расшифрованы в тексте).



внешним задатчиком потенциостата 3 (П-5827) и формирует импульс синхронизации. Осциллографы 7 (С1-48) и 8 (запоминающий, С8-12) служат для контроля накопления и формы импульса на ячейке 4, соответственно. Цепочка цифровой вольтметр 9 (Р-385, В7-16 и др., включен после преобразователя "код-на-

пряжение" накопителя 5) и транскриптор IO (Ф 5033) позволяют осуществить вывод накопленной информации в цифровой форме на перфоратор II (ПЛ 80) или на электроуправляемую пишущую машину I2 (ЭУМ-23Д). Для представления опытных данных в аналоговой форме применяется самописец 6 (ПДС-02IM). Применение накопителя 5 (цифровой накопитель "Сигма") позволяет увеличить масштаб изображения i путем суммирования i, t -кривых, при этом за счет суммирования результирующая кривая освобождается от случайных помех; запомнить суммарную i, t -кривую и вывести ее в любое время для просмотра или ввести ее непосредственно в универсальную ЭВМ. Представляется также удобная возможность использовать статистические методы обработки опытных данных и осуществить подгонку к теоретическому уравнению. Полученные по этой схеме данные можно использовать непосредственно (учет динамических свойств границы раздела электрод/электролит, определение степени заполнения поверхности электрода, тока обмена и т.д.) или преобразовать их в частотную зависимость комплексной проводимости $Y(j\omega)$. Это принесет дополнительную информацию и освобождает от измерений с помощью медленных методик. Общая методика определения амплитудно-фазовой характеристики $Y(j\omega)$ из временной $i(t)$ состоит /2/ из вычисления табличных интегралов Фурье от воздействия $E(t)$ и реакции электрохимической системы на него $i(t)$. Если электрохимической системе эквивалентна электрическая цепочка из параллельных емкости C и сопротивления R_2 с последовательно включенным с ними сопротивлением R_1 , то получаем следующую формулу

$$Y(j\omega) = k \left[(1 + \tau_B^2 \omega^2) / (1 + \tau^2 \omega^2) \right]^{1/2} \exp[j \arctg(\tau_B - \tau) \omega / (1 - \tau_B \tau \omega^2)],$$

где ω - частота переменного тока (c^{-1}), $k = 1/R_1 + R_2$, $\tau_B = CR_2$, $\tau = CR_1 R_2 / R_1 + R_2$. По этой формуле по опытным данным (т.е. измеренным τ_B , τ и k) нетрудно вычислить модуль, аргумент и составляющие $Y(j\omega)$. Подобным же образом выполняется накопление E, t -кривых и преобразование их в зависимости от частоты комплексного сопротивления $Z(j\omega)$.

Методика накопления временных зависимостей тока и потенциала и методика преобразования их в частотные характеристики проверялись на примерах RC-цепочек и на реальных электрохимических системах $Cl_2(C) / AlCl_3 - KCl - NaCl$, 150° ; $Si / Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 100° ; $Si / CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $35^\circ C$. При величине воздействия до 10 мВ суммирование ~ 100 i, t -кривых было доста-

точным для достижения указанных выше возможностей методики накопления. В случае Cl_2/Cl^- - и Si -электродов $\Upsilon(j\omega)$ получены в диапазоне $\omega = 1 - 7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ в пределах допустимой в электрохимическом эксперименте погрешности.

Л и т е р а т у р а

1. Я.Кута, Э.Егер, сб. "Методы измерения в электрохимии", т. I, М., Изд-во "Мир", 1977, с. 197.
2. П.Н.Матханов, Основы анализа электрических цепей. Линейные цепи, М., Изд-во "Высшая школа", 1972, с. 198.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АДЕНИНА НА ВИСМУТЕ

У.Э.Паст, А.Р.Алумаа, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

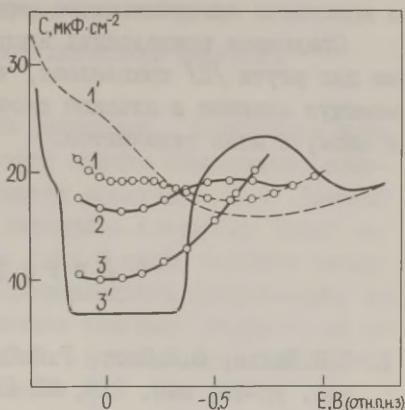
Взаимодействие нуклеиновых кислот с заряженными поверхностями играет существенную роль в процессах живой клетки. Так как экспериментальное исследование этих процессов в физиологическом состоянии крайне трудно, большой интерес представляет поведение нуклеиновых кислот и их составных частей (азотистые основания, нуклеотиды и нуклеозиды) на более простых границах раздела, например, на границе раздела металл/раствор. Данная работа посвящена изучению адсорбции аденина (6-аминопурина) на поверхности оплавленного каплевидного висмутового электрода.

Адсорбция аденина на висмуте изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E при частоте 210 Гц с помощью импедансного моста Р-568. Примененная в опытах аденин ("La Chema", ЧССР) дополнительно очищался путем возгонки. Методика изготовления электрода и проведения измерений описана ранее /1/.

Форма полученных нами C, E -кривых (рисунок) висмутового электрода в растворах аденина типична для адсорбции органических соединений. В области высоких отрицательных зарядов поверхности на кривых емкости наблюдается невысокий истин-

ный адсорбционно-десорбционный максимум, а при потенциале нулевого заряда минимум. Таким образом, адсорбция аденина на висмуте имеет в общем физический характер, несмотря на то, что в молекуле аденина несколько химически активных атомов

Рис. Кривые дифференциальной емкости висмута (1, 2, 3) и ртути (1', 3') в 0,1 М (Bi) и 0,5 М (Hg) растворах NaF с добавками аденина: 1, 1' - 0; 2 - $1,4 \cdot 10^{-3}$; 3 - $7 \cdot 10^{-3}$ (насыщенный раствор); 3 - $14 \cdot 10^{-3}$ М (насыщенный раствор).



азота. Так как добавка аденина в раствор сужает область потенциалов идеальной поляризуемости (уменьшение перенапряжения водорода на висмуте), то измерение адсорбционно-десорбционных максимумов емкости висмута при больших концентрациях аденина было затруднено. Однако измеренные при более низких концентрациях аденина C, E -кривые висмута сходны с кривыми для ртути. В то же время C, E -кривые Bi и Hg качественно различаются при концентрациях аденина, близких к насыщению. Если на висмуте в области адсорбции продолжается равномерное снижение емкости (предельная емкость $C' = 8,5$ мкФ/см²), то на ртути /2/ при концентрациях, близких к насыщению, на C, E -кривых наблюдается дополнительная скачкообразная депрессия емкости. При повышении концентрации аденина от $2 \cdot 10^{-3}$ М до $3 \cdot 10^{-3}$ М емкость адсорбционного минимума снижается на $9,1$ мкФ/см². Подобные большие скачки емкости характерны для адсорбции органических соединений, образующих конденсированные пленки на поверхности электрода. Например, для висмута такие C, E -кривые получены в растворах камфары /3/.

Дополнительная депрессия емкости на C, E -кривых ртути связана с изменением ориентации молекул аденина от плоской к вертикальной при определенном заполнении поверхности ад-

сорбатом /2/. В отличие от ртути, на висмуте аденин адсорбируется только в одном — плоском положении. Изотерма адсорбции аденина на висмуте, составленная по депрессии емкости при потенциале максимальной адсорбции, подчиняется уравнению Фрумкина со значением аттракционной постоянной $a=0,3$ и константы адсорбционного равновесия $B=293$ л/моль.

Сравнение приведенных адсорбционных параметров с данными для ртути /2/ показывает, что адсорбционное поведение молекул аденина в плоском адсорбционном положении на ртути и висмуте мало отличается.

Л и т е р а т у р а

1. У.В.Пальм, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
 2. V.Brabec, M.H.Kim, S.D.Christian, G.Dryhurst, J.Electroanalyt.Chem., 100, 111 (1979).
 3. Н.А.Палтусова, А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 180.
-

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ И
 АДсорбЦИОННОЙ ЕМКОСТИ С КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕССА
 В СИСТЕМЕ $Ag/AgClO_4 + HClO_4$

В.Н.Паутов

Новосибирский электротехнический институт

Электроосаждение серебра из растворов, содержащих ионы Ag^+ , протекает через промежуточную стадию образования ад-ионов, адсорбированных на поверхности электрода /1,2/. Поэтому эквивалентная схема замещения импеданса электрода будет содержать помимо емкости двойного слоя C также емкость адсорбции $C_{адс}$, величина которой пропорциональна концентрации ад-ионов c_a . С целью выяснения влияния кинетики процесса на величины C и $C_{адс}$ изучены частотные зависимости импеданса ячейки при различном перенапряжении η .

Нахождение емкостей C и $C_{адс}$, а также сопротивления поляризации $R_{п}$, производилось по данным импеданса на высоких частотах ω путем графического решения /2,3/ линейных уравнений

$$(R_1^2 + X^2)/R_1 = 1/\omega^2 R_{п} C_{адс}^2 + R_{п} \quad (1)$$

$$X/\omega R_1 = (1 + C/C_{адс})/\omega^2 R_{п} C_{адс} + R_{п} C \quad (2)$$

$$\omega(R_1^2 + X^2)/X = -1/\omega X C(C_{адс} + C) + 1/C + 1/(C_{адс} + C), \quad (3)$$

где R_1 и X — действительный и мнимый компоненты импеданса за вычетом сопротивления электролита.

Уравнения (1)–(3) не содержат каких-либо модельных представлений о зависимости C , $C_{адс}$ и $R_{п}$ от η . Поэтому сравнивая потенциальные зависимости, полученные в опыте, с теоретическими ожидаемыми, можно судить о применимости последних для изучения процесса электроосаждения серебра.

Для интерпретации экспериментальных потенциальных зависимостей использована модель двухстадийного переноса заряда, так как зависимость равновесной концентрации ад-ионов \bar{c}_a от концентрации ионов серебра \bar{c}_{Ag^+} в растворе не укладывается в модель одностадийного разряда /1-3/, указывая на частичную заряженность ад-ионов (n_1 и n_2 — доли переноса электричества в первой и второй электрохимических стадиях процесса). При этом общий ток обмена i_0 близок по величине току

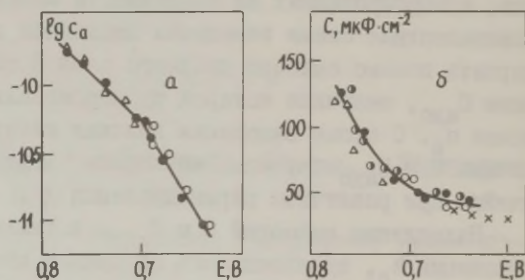
обмена i_{10} в первой стадии и зависимость c_a от η выражается соотношением /3/

$$c_a \sqrt{\bar{c}_a} = (\bar{R}_{\Pi} / R_{\Pi}) \exp [F \eta (n_2 - \alpha) / RT], \quad (4)$$

где \bar{R}_{Π} — равновесное значение R_{Π} ; α — кажущийся коэффициент симметрии переноса электрона, получаемый экспериментально из зависимости ($\lg i_0$, $\lg \bar{c}_{Ag^+}$); величина \bar{c}_a , согласно /4,5/, равна

$$\bar{c}_a = \bar{C}_{\text{адс}} RT [(i_{10} - i_{20}) / (i_{10} + i_{20})]^2 / F^2 \approx \bar{C}_{\text{адс}} RT / F^2. \quad (5)$$

Рис. Зависимости $\lg c_a$ и C от E , полученные при различных c_{Ag^+} в 2 М $HClO_4$: 0,5 (Δ); 0,19 (\bullet); $1,9 \cdot 10^{-2}$ (\circ) и $2,1 \cdot 10^{-4}$ (\times) М; \bullet — расчет по уравнениям (4) и (7). $T=292$ К.



Как видно из рисунка (а), имеется совпадение зависимостей $\lg c_a$ от потенциала E , полученных на основании экспериментальных величин $C_{\text{адс}}$ (треугольники, кружки) и рассчитанных по уравнению (4) с учетом экспериментальных величин R_{Π} и значений $n_2=0,35$, $\alpha=0,6$ (точки). Увеличение c_a с перенапряжением объясняется увеличением концентрации ионов серебра у поверхности электрода c_{Ag^+} ,

$$c_{Ag^+} / \bar{c}_{Ag^+} = (\bar{R}_{\Pi} / R_{\Pi}) \exp [F \eta (n_1 + n_2 - \alpha) / RT]. \quad (6)$$

Величина емкости двойного слоя C является функцией как величины емкости в фоновом электролите $C_{\text{ф}}$, так и скорости изменения с потенциалом заряда q , создаваемого аддонами в ДЭС

$$C = C_{\text{ф}} + (dq/dE); \quad (7) \quad q = n_2 F c_a. \quad (8)$$

Зависимость C от E , рассчитанная по уравнению (7) с учетом данных рисунка (а) и величины $C_{\text{ф}}=25$ $\mu F/cm^2$, приведена на рис. (б) (точки). Из рисунка видно, что не наблюдается существенного расхождения между величинами C , рассчитанными по уравнению (7) и полученными с помощью высокочастотного метода.

Таким образом, величина емкости C зависит от механизма протекающего на электроде процесса и поэтому несет информацию о некоторых его параметрах. Зависимость C от η может служить критерием применимости модели к действительному процессу.

Л и т е р а т у р а

1. H. Gerischer, Z. Elektrochem., 62, 256 (1958).
2. В.Н. Паутов, А.И. Маслий, Р.Ю. Бек, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 3, 12 (1974).
3. В.Н. Паутов, Канд. диссертация, Новосибирск, 1974, с. 81, 115, 124.
4. В.Н. Паутов, С.П. Новицкий, Деп. ВИНТИ, № 551-77, М., 1977.
5. В.Н. Паутов, Деп. ВИНТИ, № 178-77, М., 1976.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

О.А. Петрий, Г.А. Циблина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Одной из актуальных проблем современной электрохимии является поиск дешевых неплатиновых катализаторов для реакций электроокисления водорода и других топлив. Из всех изученных в этой связи ковалентных соединений переходных металлов наибольшей активностью обладает карбид вольфрама WC /1/.

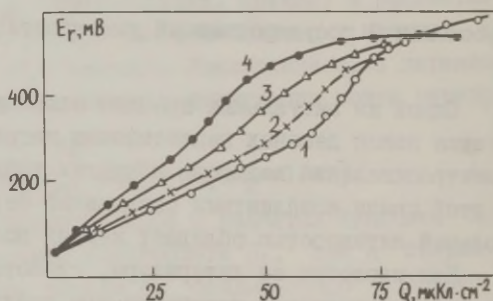
Как известно из литературы, свойства дисперсного WC во многом определяются условиями его получения. Для наиболее изученных карбидных материалов окисного происхождения электрохимические свойства зависят также от предварительной анодной обработки, без которой получение воспроизводимых результатов даже при низких (существенно ниже коррозионных) анодных потенциалах невозможно. Этот факт часто связывают с частичной окисленностью поверхности материала /2/. Свойства WC , полученного непосредственно из элементов, в литературе практически не описаны. Поскольку в этом случае метод синтеза пред-

полагает получение абсолютно чистого карбида (не считая внедрения кислорода в углеродные вакансии), представляет интерес сравнение электрохимических свойств материалов элементного (I) и окисного (II) происхождения.

В данной работе сопоставлены кривые заряжения (КЗ) и потенциодинамические кривые (ПДК) материалов типа I и II. Образцы I получены из микронных порошков элементов в инертной атмосфере при температурах 1450 и 2200°C и спечены в пористые штабики при 1000°C. Образцы II синтезированы по методике /3/, истинная поверхность образцов составляет 9 и 25 м²/г.

На порошковых электродах II КЗ обнаруживают существенную зависимость от плотности тока. Динамические КЗ по форме совпадают с равновесными только при времени измерения кривой не менее трех часов на участке 50–500 мВ (здесь и далее потенциалы E_r указаны по обратимому водородному электроду в том же растворе). Равновесные КЗ обнаруживают существенную зависимость от природы кислого электролита, тогда как неравновесные в 1N растворах H₂SO₄, HCl и HBr практически одинаковы. Работа с электродами II в растворах галогенводородных кислот при потенциалах 50–500 мВ приводит к необратимым изменениям свойств материала (кривые 1 и 4 на рисунке). При этом, вероятно, можно говорить о зарядении не WC, а некоторого материала со сложным составом поверхности.

Рис. Равновесные кривые заряжения в растворах 1N кислот: 1, 4 – H₂SO₄; 2 – HBr; 3 – HCl; 1 – до работы в галогенводородных кислотах, 4 – после работы в галогенводородных кислотах.



Методом измерения электропроводности раствора получены данные по адсорбции серной кислоты из 0,005 N раствора на образце II. Найдено, что адсорбция серной кислоты близка к нулю при $E_r=0$, затем возрастает и проходит через максимум при потенциале ~360 мВ. Уменьшение адсорбции с дальнейшим ростом потенциала связано, по-видимому, с необратимой посадкой кислорода на поверхность WC, которая и вызывает общую необратимость заряжения электрода. Факт преимущественной ад-

сорбции кислорода при потенциалах выше 350 мВ следует также из данных /3/ по термодесорбции.

Для электродов I КЗ хорошо воспроизводятся без предварительной анодной обработки и совпадают с равновесной при времени измерения всего 30 минут (участок 50–500 мВ). На ПДК наблюдается ярко выраженный максимум тока при 180–190 мВ, плато на участке 300–400 мВ и резкий спад тока при 400–580 мВ. Такой ход ПДК для WC, очень близкий к ходу соответствующих кривых для платиновых металлов, зафиксирован впервые. Ход КЗ и ПДК для электродов I в I N кислотах практически не зависит от природы аниона.

Таким образом, в электрохимическом поведении WC окисного и элементного происхождения наблюдаются существенные различия. Маловероятно, что электрод I представляет собой материал с абсолютно чистой поверхностью, так как высокодисперсные образцы, как правило, дефектны по углероду и уже при комнатной температуре углеродные вакансии заполняются кислородом воздуха /2/. Однако для него характерны сравнительно быстрое заряджение и сходство с платиновыми металлами, существенно большее, чем для карбидов, полученных из окислов. Это делает материал I интересным объектом для электрохимических и адсорбционных исследований.

Л и т е р а т у р а

1. J.Heidemeyer, D.Baresel, W.Gellert, P.Sharner, Coll.Czech. Chem.Comm., 36, 944 (1971).
2. P.N.Ross, P.Stonehart, J.Catal., 48, 42 (1977).
3. V.Sh.Palanker, E.N.Baybatyrov, D.V.Sokolsky, Electrochim. Acta, 20, 50 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРЦИИ ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДА НА ПЛАТИНОВЫХ И УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Р.П.Петухова, Б.И.Подловченко

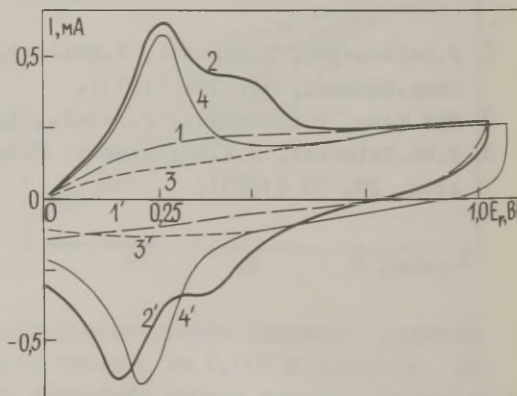
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Флавиномононуклеотид (ФМН) является биологически активным веществом, коферментом группы флавопротеидов. Флавопротеиды принадлежат к числу основных компонентов цепи переноса электрона в клетке. С этой точки зрения представляет интерес изучение электрохимических свойств ФМН. Наряду с этим ФМН может быть использован в качестве переносчика электронов в биоэлектрохимических системах.

Настоящая работа поставлена с целью выяснения адсорбционного и электрохимического поведения ФМН на пирографите, стеклографите и платине. Измерения проводились в растворах $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. Все потенциалы E_r приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

На рисунке представлены анодные (1, 2) и катодные (1', 2') потенциодинамические кривые, снятые в растворах $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ и $0,001 \text{ M}$ ФМН на пирографите. Как видно из рисунка, при потенциале $\sim 0,2 \text{ В}$ на анодном и катодном ходе кривых появляются

Рис. Потенциодинамические кривые, снятые в растворах: 1, 1', 3, 3' - $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2, 2', 4, 4' - $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ M}$ ФМН. 1, 1', 2, 2' - на пирографите; 3, 3', 4, 4' - на стеклографите. $v = 4 \text{ В/мин.}$



максимумы. Такой же ход кривых наблюдается после промывок электрода раствором фона. Это позволяет считать, что максимумы связаны с окислением и восстановлением ФМН, прочно адсорбированного на поверхности электрода. При поляризации

электрода от 0 до 1,4 В и обратно адсорбированный ФМН не снимался. При многократных циклированиях в указанном интервале потенциалов максимумы сохраняли свою величину. Этот факт позволяет говорить об адсорбционной иммобилизации ФМН на пирографите.

Из полученных данных приблизительно была оценена величина заполнения поверхности пирографита адсорбированным ФМН. Согласно работе /1/, на окисление молекулы ФМН идет 2 электрона, по данным работы /2/ 1 молекула ФМН занимает площадку $\sim 50 \text{ \AA}$. Величина поверхности пирографита приблизительно была оценена по емкости электрода в растворе фона /3/. Расчет показал, что происходит полислойная адсорбция ФМН на пирографите.

Следует отметить, что в присутствии ФМН происходит значительное разрыхление поверхности пирографита, что существенно затрудняет количественную обработку результатов. Такое разрыхление было видно на электронномикроскопических снимках, выполненных на сканирующем электронном микроскопе. Как одну из причин рассматриваемого эффекта можно предположить снижение в присутствии ФМН потенциала начала растворения пирографита, составляющего в растворах H_2SO_4 1,4–1,5 В /4/.

На потенциодинамических кривых, снятых в растворах 1 М H_2SO_4 + 0,001 М ФМН на стеклографитовом электроде, также наблюдаются максимумы окисления и восстановления адсорбированного ФМН (кривые 3, 3', 4, 4'). Как и на пирографите, адсорбированный ФМН не удаляется при промывках электрода раствором фона и не снимается при многократных циклированиях в интервале потенциалов 0–1,4 В, в присутствии ФМН происходит значительное разрыхление поверхности.

На потенциодинамических кривых гладкого Рт-электрода в растворах 1 М H_2SO_4 + ФМН при малых концентрациях ФМН происходит значительное подавление водородных максимумов, а затем при более высоких концентрациях ФМН при $\sim 0,2 \text{ В}$ появляется большой максимум, связанный с окислением ФМН. Эти результаты свидетельствуют об адсорбции ФМН на гладкой Рт. Потенциалы окисления ФМН совпадают с потенциалами ионизации адсорбированного водорода, что существенно затрудняет определение величины заполнения поверхности Рт ФМН.

После введения ФМН в контакт с Рт/Рт-электродом при разомкнутой цепи при 0,5 В сдвиг потенциала не наблюдалось. На анодной кривой заряжения, снятой после промывок электрода, не было заметно изменений по сравнению с фоновой кривой. По-

тенциодинамические кривые на Pt/Pt, снятые в растворах I N H_2SO_4 и I N $H_2SO_4 + 0,001$ M ФМН, практически совпадают.

Отсутствие адсорбции ФМН на Pt/Pt можно было бы объяснить недоступностью микропор электролитического осадка для довольно больших молекул ФМН. Однако специально проведенные измерения на образцах платиновой черни с размерами пор 100 и 1000 Å не показали заметной адсорбируемости ФМН и на этих видах дисперсной Pt. Столь большие различия в адсорбционном поведении органического вещества на гладкой и дисперсной Pt, пожалуй, наблюдаются впервые. Выяснение различий в состояниях поверхностей гладкой Pt и дисперсной Pt, определяющих столь разную адсорбируемость на них ФМН, требует дальнейшего выяснения.

Л и т е р а т у р а

1. О.С.Ксенжек, С.А.Петрова, И.Д.Пиниэлле, *Электрохимия*, II, 832 (1975).
2. L.Müller, F.Waltrand, *Z.Chem.*, 17, 70 (1977).
3. Е.И.Хрущева, М.Р.Тарасевич, *Успехи химии*, 47, 804 (1978).
4. А.В.Кужанина, Д.В.Кокорулина, Л.А.Машкович, *Электрохимия*, I5, 308 (1979).

ОБ ОТЛИЧИИ РАВНОВЕСНОГО ЗНАЧЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ ОТ ЕМКОСТИ В ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Б.Я.Пирогов, А.И.Маслий

Институт физико-химических основ переработки
минерального сырья СО АН СССР

Измерение импеданса электрохимических систем является наиболее распространенным способом изучения строения двойного электрического слоя на границе электрод/раствор. Для идеально поляризуемого электрода в отсутствие специфически адсорбирующихся частиц его импеданс обычно представляют эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединенных резистора R_2 и конденсатора C_2 и пола-

гают, что найденная из импедансных измерений эквивалентная емкость C_{Σ} равна дифференциальной емкости двойного электрического слоя C . Однако можно показать, что это равенство в общем случае не имеет места.

Возможность такого несовпадения можно качественно обосновать тем обстоятельством, что из-за размытости диффузного двойного слоя и конечной скорости переноса составляющих его ионов проводимость этого слоя определяется не только изменением заряда, но и изменением профиля его распределения. Поэтому можно ожидать, что дифференциальная емкость диффузной части двойного электрического слоя $C_{Д}$, характеризующая статистическую зависимость изменения заряда от изменения потенциала, не в полной мере отражает проводящие свойства этого слоя, характеризуемые величиной эквивалентной емкости $C_{ДЭ}$. Поскольку изменение во времени профиля распределения заряда при сохранении полного его количества дает дополнительный вклад в проводимость диффузного слоя, можно ожидать, что $C_{ДЭ} \geq C_{Д}$. Чем больше заряд электрода, тем сильнее должен проявиться этот эффект, потому что смещение на одну и ту же величину большего заряда вызывает соответственно больший электрический ток. При нулевом заряде дополнительный вклад в проводимость должен быть ничтожно мал и $C_{ДЭ} = C_{Д}$.

Для количественной оценки рассмотренного эффекта импеданс Z идеально поляризуемого электрода определялся из решения системы дифференциальных уравнений, в основу которой были положены уравнения Нернста-Планка и Пуассона. Сопоставление эквивалентной емкости диффузной части двойного слоя $C_{ДЭ}$, найденной из импеданса Z , с дифференциальной емкостью этого слоя $C_{Д}$, рассчитанной по теории Гуи-Чапмена, показало, что $C_{ДЭ} = C_{Д}$ при заряде электрода, равном нулю и $C_{ДЭ} > C_{Д}$ в противоположном случае, при чем при возрастании заряда электрода $C_{ДЭ} \rightarrow C_{Д}^{1/2}$.

Из анализа величины импеданса Z так же следует, что $C_{\Sigma} > C$, однако, отличие C_{Σ} от C имеет место только в сравнительно небольшом диапазоне изменений заряда электрода, так как полные емкости определяются емкостью плотной части двойного слоя $C_{П}$ и емкостью $C_{ДЭ}$ или $C_{Д}$, соединенных последовательно.

Таким образом, результаты расчетов показывают, что при зарядах, отличных от нуля, определенные из импедансных измерений значения дифференциальной емкости оказываются больше равновесных (особенно при малых концентрациях). Поэтому можно ожидать, что часть результатов по зарядам электродов,

полученная интегрированием C_{Σ}, E -кривых, является несколько завышенной. Отсюда также следует возможность несовпадения электрокапиллярных кривых, измеренных с помощью капиллярного электрометра и полученных двойным интегрированием C_{Σ}, E -зависимости.

ЭНЕРГЕТИКА ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛИ

Ю.В.Плесков, В.В.Елецкий, Р.Г.Кокилашвили

Институт электрохимии АН СССР

Развиваемые в последние годы исследования фотоэмиссии электронов из металлов в растворы электролитов дали ценную информацию об энергетических свойствах локализованных и делокализованных электронов /1/. Большая часть этих работ выполнена, однако, с использованием водных растворов, что, естественно, не позволяет составить достаточно полную картину свойств избыточных электронов в различных полярных жидкостях. На основании измерения зависимости фототока от потенциала можно определить работу выхода электрона из металла в раствор электролита и энергию взаимодействия делокализованного электрона с растворителем.

В настоящей работе проведено измерение фотоэмиссионных токов в этилен- (ЭГ) и 1,2- и 1,3-пропиленгликоли (ПГ). Экспериментально измеряли зависимость фототока j на электроде в виде висящей ртутной капли от потенциала E , а также от природы и концентрации акцепторов сольватированных электронов.

Измерения фотоэмиссии в концентрированные растворы нитрата в гликолях позволили определить пороговые потенциалы фотоэмиссии для этих растворителей. Особенностью кривых фототок-потенциал, в отличие от снятых в водных растворах нитрата, является прямолинейная зависимость в координатах зависимости $j^{0,4}$ от E . Достоверность полученных значений пороговых потенциалов подтверждена измерениями с другими акцепторами как C_2H_5Br , изо- C_3H_7Br , а также измерениями в присутствии тетрабутиламмония, который, адсорбируясь на поверхности ртутного электрода, ингибирует вторичные электродные

реакции с участием восстановленных акцепторов, искажающие форму j, E -кривой.

По данным измерений пороговых потенциалов получена величина работы выхода электрона из ртути при п.н.з. (в ЭГ 3,9 эВ, в I,2 ПГ - 3,7 эВ). Для расчета энергии взаимодействия электрона с растворителем необходимо знать величину Вольта-потенциала в системе металл-раствор. Ввиду отсутствия в литературе этой величины для исследованных растворителей были использованы данные /2/ по концентрационной зависимости адсорбционных скачков потенциала в смесях H_2O -ЭГ и H_2O -ПГ. Путем экстраполяции на чистый растворитель приближенно оценены адсорбционные скачки для чистых растворителей, а затем, с использованием значений п.н.з., и Вольта-потенциалы. Величина энергии взаимодействия делокализованного электрона с этиленгликолем составляет 0,2 эВ, с I,2-пропиленгликолем - 0,3 эВ.

Обсуждаются особенности фотоэмиссионного поведения различных акцепторов в этилен- и пропиленгликоле с учетом их влияния на строение двойного слоя на электроде-эмиттере.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Я.Гуревич, Ю.В.Плесков, Э.А.Ротенберг, Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия. т.1, М., Изд-во ВИНТИ, 1978.
2. Р.И.Каганович, Б.Б.Дамаскин, И.М.Ганжина, Электрохимия, 4, 867 (1968).

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ I^- НА СУРЬЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р.Я.Пуллеритс, М.Э.Молдау, В.Э.Паст
Тартуский государственный университет

При количественном изучении специфической адсорбции ионов целесообразно использовать системы смешанного электролита с постоянной ионной силой /1,2/. Результаты измерения дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворах бинарных электролитов свидетельствуют о заметной специфиче-

ской адсорбции ряда анионов, возрастающей в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ /3/. Метод смешанного электролита в случае сурьмяного электрода раньше не применялся.

Целью настоящей работы служило количественное изучение адсорбции ионов I^- из смешанного электролита $m\text{c M KI} + (1-m)\text{c M KClO}_4$, где m — доля поверхностно-активного компонента в смеси с общей концентрацией электролита $c=0,1 \text{ M}$. Анионом сравнения был выбран ClO_4^- , который на сурьме заметной поверхностной активностью не обладает /3/.

Кривые зависимости дифференциальной емкости C от потенциала сурьмяного электрода E измерялись при температуре 25°C и при разных относительных концентрациях поверхностно-активного компонента в растворе. Равновесные значения C были получены путем экстраполяции измеренных при разных частотах переменного тока значений емкости на нулевую частоту. Исследуемым электродом был каплевидный электрод /3/, изготовленный из сурьмы высшей чистоты Су-0000. Потенциал электрода измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Специфическая адсорбция ионов I^- в области $E > -1,1 \text{ В}$ приводит к увеличению емкости при повышении содержания I^- в смеси. При достаточно высоком значении $m\text{c}$ на C, E -кривых имеется при потенциалах, близких к $-0,4 \text{ В}$, максимум емкости. Спад емкости при смещении E в сторону анодных потенциалов вызван, по всей вероятности, частичным переносом электрона и образованием ковалентной связи между сурьмой и иодидом. Аналогичные максимумы обнаружены и в случае некоторых других электродов /4,5/. Количественной обработке подвергнуты только те участки C, E -кривых, которые не искажены наличием максимума.

Расчеты по данным емкостных измерений велись следующим образом /2,6/. После двукратного интегрирования C, E -кривых получена зависимость двумерного давления $\Delta\xi$ от заряда электрода q . Заряд специфически адсорбированных ионов q_1^- рассчитан путем графического дифференцирования кривых $\Delta\xi, \ln m\text{c}$.

Результаты определения q_1^- в зависимости от q и $m\text{c}$ показывают, что ионы I^- в значительной степени проникают в плотную часть двойного слоя сурьмы. Сопоставление данных, полученных в настоящей работе, с данными об адсорбции ионов I^- на висмуте из водных растворов /7/, свидетельствуют о том, что поверхностная активность I^- на сурьме в среднем в 1,5 раза выше, чем на висмуте. Раньше было показано /8/, что по-

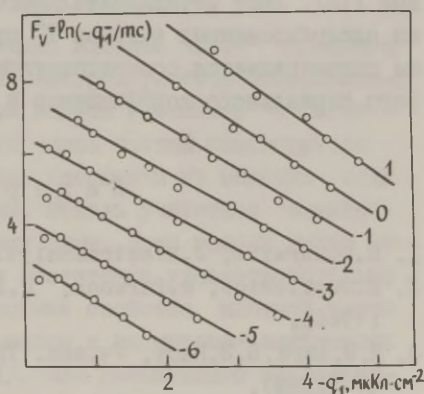
верхностная активность катионов тетраалкиламмония и ряда алифатических спиртов на сурьме также выше по сравнению с висмутом. Такое различие в адсорбционных свойствах двух твердых электродов можно связать с меньшей гидрофильностью сурьмы по сравнению с висмутом.

Для количественного определения характеристик адсорбции Γ^- на сурьме применялась вириальная изотерма

$$F_v = \ln(-q_1^{\bar{}}/mc) = \ln \beta_v + 2V_v q_1^{\bar{}}. \quad (I)$$

В уравнении β_v - постоянная адсорбционного равновесия и V_v - второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие адсорбированных ионов. Выбор данной изотермы обусловлен необходимостью сопоставления результатов настоящей работы с параметрами адсорбции, найденных по изотерме (I) для других электродов /9/. Было показано /10/, что изотерма (I) может служить основой для сравнительной оценки параметров адсорбции сильно адсорбирующихся анионов из водной среды при постоянной общей концентрации электролита.

Рис. Зависимость F_v от $q_1^{\bar{}}$ для системы $0,1m KI + (1-m) \cdot 0,1M KClO_4$ при различных зарядах (указаны цифрами у прямых).



Из рисунка видно, что зависимость величины F_v от $q_1^{\bar{}}$ может быть представлена прямыми линиями со средним значением углового коэффициента $V_v = 630 \text{ \AA}^2/\text{ион}$. Зависимость $\ln \beta_v$ от q подчиняется уравнению $\ln \beta_v = 12,0 + 1,1 q$.

Информацию о параметрах плотной части двойного слоя можно получить также из анализа зависимости скачка потенциала в плотном слое ψ^u от $q_1^{\bar{}}$. Согласно нашим данным, зависимость ψ^u от $q_1^{\bar{}}$ прямолинейна для всех q . На основании этой зависимости рассчитаны интегральные емкости между электродом и внешней плоскостью Гельмгольца K_{O2} и между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца K_{I2} , а также отношение расстоя-

ний внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода $(x_2-x_1)/x_2$ /II/. Были получены следующие значения параметров плотного слоя при адсорбции Γ^- на сурьме: $K_{I2}=40$ мкФ/см²; $K_{O2}=23$ мкФ/см²; $(x_2-x_1)/x_2=0,58$.

Сравнение полученных результатов с соответствующими данными для висмута /7,9/ свидетельствует о значительных различиях в характеристиках плотного слоя при адсорбции Γ^- на этих электродах. Наблюдаемые различия могут быть объяснены исходя из более прочной адсорбции ионов Γ^- на сурьме, чем на висмуте. При более сильной адсорбции анионов происходит сближение внутренней плоскости Гельмгольца к поверхности электрода, чему соответствует рост отношения $(x_2-x_1)/x_2$. Значение K_{O2} мало зависит от природы электрода, а K_{I2} на сурьме около в 2 раза меньше, чем на висмуте. 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 /I2/. Рост отталкивательного взаимодействия специфически адсорбированных анионов Γ^- при переходе от висмута к сурьме подтверждается соответствующим изменением значения второго вириального коэффициента V_v .

Л и т е р а т у р а

1. H.D.Hurwitz, J.Electroanalyt.Chem., 10, 35 (1965).
2. E.Dutkiewicz, R.Parsons, J.Electroanalyt. Chem., 11, 100 (1966).
3. М.Э.Хага, В.Э.Паст, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 235, 47 (1969).
4. И.М.Новосельский, Л.Я.Егоров, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с. 108.
5. М.Вяэртнуу, Э.Петъярв, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 36 (1975).
6. B.Damaskin, U.Palm, E.Petjärvi, M.Salve, J.Electroanalyt. Chem., 47, 127 (1973); 51, 179 (1974).
7. М.Сальве, С.Инно, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 378, 53 (1976).
8. Р.Пуллеритс, М.Молдау, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 441, 20, 30 (1978).
9. К.А.Кольк, М.А.Сальве, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 1533

(1972).

10. М.Г.Вязртнуу, С.К.Инно, М.А.Сальве, У.В.Пальм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с.59.
11. D.C.Grahame, J.Amer.Chem.Soc., 80, 4201 (1958).
12. Б.Б.Дамаскин, И.М.Ганжина, Р.В.Иванова, Электрохимия, 6, 1540 (1970).

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т.Х.Пюттсеп, В.Э.Паст, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

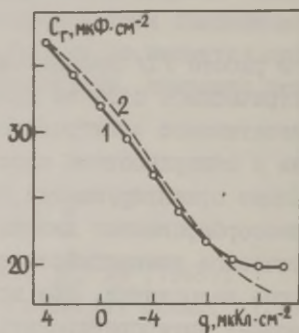
В работе /1/ предложена модель плотной части двойного электрического слоя на границе электрод/раствор поверхностно-неактивного электролита. Эта модель учитывает существование в поверхностном слое двух типов частиц растворителя - свободно ориентирующиеся по полю ассоциаты из молекул воды и хемосорбированные диполи воды. Модель учитывает электростатическое взаимодействие между ними. Хотя модель имеет некоторые недостатки, она все же достаточно удовлетворительно позволяет интерпретировать основные свойства плотной части двойного слоя на ртутном, кадмиевом и висмутовом электродах в водных растворах фторидов /1/. Для дальнейшего исследования двойного электрического слоя на свинцовом электроде с оплавленной поверхностью в неводных растворителях в данной работе нами предпринято уточнение параметров двойного слоя в водной среде.

Измерения проводились на поликристаллическом свинцовом электроде. Методика изготовления электродов основывалась на способе изготовления каплевидного висмутового электрода /2/ и позволяет получить зеркально-гладкую поверхность. Для приготовления растворов применялись дважды перекристаллизованный LiClO_4 или высушенный и прокаленный КФ "осч" и бидистиллированная вода. Дифференциальная емкость C измерялась при помощи моста переменного тока Р-5021 при основной частоте 210 Гц в насыщенных водородом растворах. Потенциал E

измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. Зависимость C от частоты переменного тока в пределах 60–2000 Гц не превышала 5 %.

Потенциал минимума C, E -кривых в растворах КФ (концентрации $c=0,001-0,05$ М) практически не зависит от c и равняется $-0,60$ В (н.в.э.), что соответствует литературным данным [3]. В растворах $LiClO_4$ ($c=0,001-0,02$ М) характерный минимум на C, E -кривых при разбавлении раствора сдвигается в положительную сторону примерно на 50 мВ и в растворе с концентрацией 0,001 М остается на 20 мВ отрицательнее по сравнению с растворами КФ. Этот эффект говорит о небольшой специфической адсорбции анионов ClO_4^- на свинце. Зависимость обратной величины измеряемой C от обратной емкости диффузного слоя является линейной с наклоном, близким к единице, что дает для коэффициента шероховатости свинцового электрода с оплавленной поверхностью 1,06.

Рис. Зависимость дифференциальной емкости плотного слоя свинцового электрода от заряда в растворе КФ; 1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная кривая.



Из экспериментальных данных была рассчитана дифференциальная емкость плотного слоя в зависимости от заряда электрода q в растворах КФ. Теоретические значения емкости плотного слоя были вычислены с помощью уравнений, приведенных в работе [1]. На рисунке представлены рассчитанные и экспериментальные зависимости емкости свинцового электрода от заряда. Для расчета по предложенной модели параметры α_2 и K_2 , характеризующие хемосорбцию диполей воды, были следующими: $\alpha_2=3,7$ В⁻¹ и $K_2=7,2$ мкФ/см². Такие значения дают достаточно удовлетворительное согласие между опытом и расчетом во всей области изученных зарядов поверхности. Расхождение между расчетом и опытом при повышенных отрицательных зарядах может быть связано с недостатком модели, в которой не учитывается возможная зависимость некоторых параметров двойного

слоя от заряда поверхности.

Исходя из найденных α_2 и K_2 было рассчитано количество диполей воды, хемосорбированных на единице поверхности электрода при $q=0$. Если принять, что один хемосорбированный диполь занимает площадь 10 \AA^2 , то на свинцовом электроде получается степень заполнения поверхности такими диполями $\Theta_2=12\%$. При условии, что толщина плотного слоя $d=3,3 \text{ \AA}$, нормальная составляющая эффективного дипольного момента хемосорбированных диполей $\mu_2=1,4$ дебая. Согласно этим расчетам, по степени заполнения поверхности свинец находится между висмутом и ртутью ($\Theta_2^{\text{Bi}} \approx 14\%$, $\Theta_2^{\text{Hg}} \approx 6,5\%$). Результаты согласуются с данными, полученными на электрополированной свинцовой поверхности /4/.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, У.В.Пальм, М.А.Сальве, Электрохимия, 12, 232 (1976).
2. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
3. Л.П.Хмелевая, А.В.Чижов, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 14, 1304 (1978).
4. Э.Н.Ушакова, сб. "Исследования по электрохимии и коррозии металлов", Тула, 1976, с. 69.

КООРДИНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА И КИНЕТИКА РЕДОКС-РЕАКЦИЙ

К. А. Радюшкина, В. Е. Казаринов, М. Р. Тарасевич
В. Н. Андреев, О. А. Левина

Институт электрохимии АН СССР

N_4 -комплексы переходных металлов (фталопианины, тетрафенилпорфирины, дибензотетраазааннулены) являются активными катализаторами реакций электровосстановления кислорода и электроокисления сернистого ангидрида. Зависимость активности этих комплексов от природы центрального иона одинакова для обеих реакций, причем наиболее активными являются комплексы с железом и кобальтом. Это указывает на то, что именно центральный ион металла является активным местом, на котором протекают эти электрокаталитические процессы, а также на сходный характер координирования кислородсодержащих частиц с активным центром.

В настоящей работе радиоизотопным и вольтамперометрическим методами исследованы адсорбционные свойства и кинетика реакций катодного восстановления кислорода и анодного окисления сернистого ангидрида на кобальтовых комплексах мезотетра(п-метокси)фенилпорфирина, $CoTM\Phi\Pi (O_2)$ и дибензотетраазааннулена, $CoTAA (SO_2)$ в кислых растворах.

Адсорбцию анионов серной и сернистой кислот изучали радиоизотопным методом (^{35}S). Кинетика электровосстановления O_2 исследовалась в $0,5 M H_2SO_4$ методом дискового электрода с кольцом. Материалом диска служил пирографит, на который наносили тонкую пленку $CoTM\Phi\Pi$. Кинетика электроокисления SO_2 изучалась на вращающихся электродах из пирографита, покрытого тонкой пленкой $CoTAA$ в растворе $0,5 M H_2SO_4$ с добавкой $10^{-2} M$ сульфита натрия.

Из измерений методом меченых атомов следует, что в интервале потенциалов $E = 1,0 - 0,0$ В (относительно обратимого водородного электрода в том же растворе) количество адсорбированных анионов серной кислоты остается постоянным ($6 \cdot 10^{-6}$ моль/г). Скорость обмена постоянна и, в пределах ошибки опыта, не зависит ни от потенциала обмена, ни от по-

тенциала адсорбции. При этом скорость обмена на одноименные ионы много больше скорости обмена с молекулами воды. Адсорбция аниона сернистой кислоты на CoTAA также не зависит от потенциала электрода в интервале 0,5–1,2 В и составляет 10^{-4} моль/г. S^{II} , адсорбированная из раствора Na_2SO_3 , не вытесняется анионом HSO_4^- .

Из экспериментальных данных, полученных при исследовании процесса электровосстановления O_2 методом дискового электрода с кольцом, по уравнениям теории параллельно-последовательных реакций, рассчитывались константы парциальных реакций электровосстановления O_2 до H_2O (k_1), до H_2O_2 (k_2) и Σk , характеризующая дальнейшее превращение H_2O_2 . На CoTMФП процесс электровосстановления O_2 в 0,5 М H_2SO_4 протекает по двум параллельным путем: непосредственно до H_2O и через промежуточное образование H_2O_2 . Величина отношения k_1/k_2 составляет 0,5 при $E = 0,5$ В. H_2O_2 , образовавшаяся в последовательной реакции, не подвергается дальнейшему превращению ($\Sigma k = 0$) и $\partial E/\partial \lg i$ составляет 100 мВ. Величина наклона тафельских зависимостей для процесса электроокисления SO_2 на CoTAA составляет 90 мВ. Порядок реакции по концентрации SO_2 в интервале от 10^{-4} до 1,9 М близок к первому.

Анализ адсорбционных и кинетических данных позволяет предполагать, что для обеих реакций замедленная стадия включает перенос первого электрона на (O_2) или от (SO_2) координированной частицы. При этом в случае SO_2 координирование с центральным атомом органического комплекса осуществляется через кислород.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА НИКЕЛЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

С.М. Решетников, Т.Г. Круткина, Л.Л. Макарова, М.В. Бурмистр
Удмуртский государственный университет им. 50-летия СССР

Методом измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя /I/ изучена адсорбция некоторых органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) на никеле в 1 М HCl. В качестве ПАВ исследованы полимерная соль чет-

вертичного аммония поли-2,4-диметил-м-ксилиентетраметил-п-ксилилендиаммонийхлорид (ПСЧА) со степенью полимеризации 25 ± 5 и ее мономерный аналог 2,4-диметил-м-ксилиленбис-(тетраметиламмоний)-хлорид (СЧА). Для сравнения изучена также адсорбция диметилсульфоксида (ДМСО), которая, в отличие от адсорбции ПСЧА и СЧА, является хемосорбцией /2/. Влияние ПАВ на кинетику выделения водорода изучали с помощью катодных поляризационных кривых.

Графо-аналитическим анализом зависимостей вида $\Theta = \Theta(c)$ показано, что в случае ДМСО одновременно выполняются изотермы Фрумкина

$$V_s = [\Theta \cdot \exp(f\Theta)] / (1 - \Theta) \quad (1)$$

и Темкина

$$V_s = [\exp(f_s\Theta) - 1] / \{1 - \exp[-f_s(1 - \Theta)]\}, \quad (2)$$

где V - константа адсорбционного равновесия, Θ - степень заполнения поверхности, f - постоянная, характеризующая энергию взаимодействия адсорбированных частиц, f_s - фактор энергетической неоднородности поверхности, c - объемная концентрация ПАВ. В уравнении (1) $f = -2a$, где a - аттракционная постоянная.

Пр методу Подловченко-Дамаскина /3/ для разграничения изотерм (1) и (2) при $\Theta = 0,5$ рассчитывают параметры $f_a = -(d \ln c / d \Theta)$ и $f_b = -2a$. При этом в случае изотермы (2) $f_a \approx f_b$, в случае изотермы (1) $f_a - f_b \geq 4$.

При описании адсорбции ДМСО уравнениями (1) и (2) найдено, что $a = -4,8$ и $f_a = 10,5$, т.е. $f_a \approx f_b$. Таким образом, ДМСО в хлоридном растворе, как и в перхлоратном /2/, адсорбируется в соответствии с изотермой Темкина, т.е. поверхность никеля ведет себя в данном случае как энергетически неоднородная.

Адсорбция СЧА также одновременно удовлетворяет уравнениям (1) при $a = -3,6$ и (2) при $f_a = 12,8$. В данном случае $f_a - f_b > 4$ и предпочтение может быть отдано изотерме Фрумкина. Иначе говоря, при адсорбции СЧА поверхность никеля в хлоридном растворе ведет себя как однородная, а снижение энергии активации с ростом Θ обусловлено отталкивательным взаимодействием одноименно заряженных частиц ПАВ в адсорбционном слое.

Для ПСЧА характерна S-образная форма изотермы, что связано с притягательным взаимодействием частиц в адсорбционном слое. Графо-аналитический анализ и расчет адсорб-

ционных параметров показали невыполнимость в данном случае изотерм Фрумкина, Хилла-де-Бура и Парсонса, имеющих при $a > 0$ s -образную форму. Наилучшим образом полученные данные описываются изотермой многослойной адсорбции БЭТ /4/. Выполнение изотермы БЭТ свидетельствует о том, что частицы ПСЧА адсорбированы как в объеме раствора /5/, так и в адсорбированном состоянии.

Одно из наиболее общих уравнений, описывающих скорость электродных реакций в присутствии ПАВ, предложено в работе /6/

$$i/i_0 = (1-\theta) \exp(-k\theta) \quad , \quad (3)$$

где i , i_0 - скорости процесса в присутствии и в отсутствии ПАВ, соответственно, k - постоянная. Первый множитель уравнения (3) связан с эффектом блокировки, при котором

$$i/i_0 = (1-\theta) \quad . \quad (4)$$

Если же блокировкой поверхности можно пренебречь и принять, что реакция тормозится благодаря изменению макросвойств по поверхностного слоя за счет взаимодействия между реагирующими частицами и адсорбированными ПАВ, включая влияние ψ_1 -потенциала, то для этого случая

$$i/i_0 = \exp(-k\theta) \quad . \quad (5)$$

Из полученных нами результатов по влиянию изученных ПАВ на кинетику катодного выделения водорода следует, что только в случае ДМСО выполняется уравнение (4), соответствующее эффекту блокировки. При адсорбции СЧА выполняется уравнение (5), т.е. органические катионы аммония тормозят выделение водорода на никеле, как и на ртути /7/, в основном за счет ψ_1 -эффекта.

Общее уравнение (3) выполняется только при адсорбции ПСЧА. Это можно объяснить тем, что положительно заряженные атомы азота создают адсорбционный ψ_1 -потенциал, а полимерная структура макрокатионов, адсорбируясь в виде крупных ассоциатов в несколько слоев (изотерма БЭТ), создает механический барьер, препятствующий проникновению ионов гидроксония к поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.

2. Т.Р.Агладзе, Н.П.Абрашкина, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, У. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1978, с. 6.
3. Б.И.Подловченко, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 8, 297 (1972).
4. С.Брунауэр, Л.Копленд, Д.Кантро, Межфазная граница на твердых металлах, М., Изд-во "Мир" , 1970, с. 77.
5. В.С.Кравцов, М.В.Бурмистр, Н.Н.Шураева, Вопросы химии и химической технологии, М., Изд-во "Высшая школа", вып. 51, 49 (1977).
6. Б.Н.Афанасьев, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, II, 1556 (1975).
7. Л.И.Кришталик, Успехи химии, 34, 1831 (1965).

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИАНИДА НА СЕРЕБРЕ

Н. А. Рогожников, Р. Ю. Бек

Институт физико-химических основ переработки
минерального сырья СО АН СССР

Методом измерения импеданса электрода изучена адсорбция ионов CN^- на поликристаллическом серебре при потенциалах от $-1,2$ до $-0,6$ В (н.в.э) при концентрациях NaCN от $1,1 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-3}$ М и температуре 20°C . Фоном служил 1M Na_2SO_4 при $\text{pH} = 12,3$.

Изотерму адсорбции, связывающую поверхностную (Γ) с объемной концентрацией (c) адсорбата, можно записать в виде

$$\exp(-\Delta G_{\text{адс}}^0 / RT) \cdot c = f(\Gamma) \quad , \quad (I)$$

где $\Delta G_{\text{адс}}^0$ - стандартная свободная энергия адсорбции, являющаяся функцией заряда электрода q или его потенциала E . Целесообразность выбора q или E в качестве независимой электрической переменной при интерпретации результатов исследований определяется тем, в каком случае окажется возможным аддитивное разбиение энергии взаимодействия адсорбированного иона с электродом и другими ионами на две части, одна из которых зависит только от E или q , а другая - только от Γ .

Изучение зависимости q от Γ при $E = \text{const}$ и E от Γ при $q = \text{const}$ показало, что в первом случае имеет место линейная связь между q и Γ , тогда как зависимости E от Γ нелинейны. Согласно /1/, это указывает на целесообразность выбора E в качестве независимой электрической переменной.

Величина стандартной свободной энергии адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}^0$ определялась интегрированием по E производной $\Delta G_{\text{адс}}^0/dE$, которая вычислялась из наклона q, Γ -прямых и показана на рисунке. При выборе константы интегрирования было принято, что для наиболее отрицательного потенциала $E = -1,2$ В и наименьших заполнений $\Gamma < 0,05 \cdot \Gamma_M$ (Γ_M - предельная адсорбция) можно пользоваться изотермой Генри $\exp(-\Delta G_{\text{адс}}^0/RT) \cdot c = \Gamma/\Gamma_M$. Вычисленная таким образом $\Delta G_{\text{адс}}^0$ при изменении E от $-1,2$ до $-0,6$ В возрастает от $-4,0$ до $-26,0$ кДж/моль (рисунок).

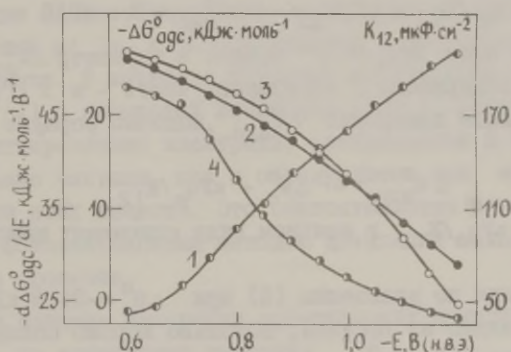


Рис. Зависимость производной $\Delta G_{\text{адс}}^0/dE$ (1), стандартной свободной энергии адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}^0$, вычисленной интегрированием $\Delta G_{\text{адс}}^0/dE$ (2) и по уравнению (5) при $\Delta G_{\text{с}}^0 = -24,9$ кДж/моль (3), а также интегральной емкости пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца K_{12} (4) от потенциала электрода E .

Согласно /2/, зависимость $\Delta G_{\text{адс}}^0$ от электрической переменной может быть связана с изменением электростатической работы переноса иона с внешней плоскости Гельмгольца на внутреннюю $\Delta G_{\text{эл}}$. $\Delta G_{\text{эл}}$ пропорциональна скачку потенциала между плоскостями Гельмгольца $\Delta \psi_{12}$: $\Delta G_{\text{эл}} = zF\Delta \psi_{12}$. Последний, в свою очередь, определяется выражением /3/

$$\Delta \varphi_{12} = qK_{12} + zF\Gamma / K_{12} \quad (2)$$

где K_{12} - интегральная емкость пространства между плоскостями Гельмгольца. Для случая изотермы адсорбции, конгруэнтной по отношению к заряду, в работе /2/ на основе соотношения (2) было получено и экспериментально подтверждено уравнение

$$\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} = \Delta G_{\text{с}}^{\circ} + zFq_0 / K_{12} \quad (3)$$

где $\Delta G_{\text{с}}^{\circ}$ - стандартная свободная энергия адсорбции за вычетом работы переноса иона в плотном слое.

Если предположение о связи $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ и $\Delta G_{\text{эл}}$ справедливо и для изотермы, конгруэнтной по отношению к потенциалу, то, после подстановки в (2) термодинамического соотношения $q = q_0 - d\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} / dE \cdot \Gamma$ (q_0 - заряд электрода в индифферентном электролите) из /1/, $\Delta G_{\text{эл}}$ примет вид

$$\Delta G_{\text{эл}} = zFq_0 / K_{12} + zF / K_{12} (-d\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} / dE + zF)\Gamma \quad (4)$$

Очевидно, что член zFq_0 / K_{12} войдет в параметр $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ уравнения (1), а содержащая Γ оставшаяся часть - в $f(\Gamma)$. Уравнение, отражающее изменение $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$, подобно формуле (3)

$$\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} = \Delta G_{\text{с}}^{\circ} + zFq_0 / K_{12} \quad (5)$$

и через член zFq_0 / K_{12} в неявном виде описывает зависимость $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ от E .

Вычисленная по уравнению (5) при $\Delta G_{\text{с}}^{\circ} = -24,9$ кДж/моль $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$, как видно из рисунка, довольно хорошо согласуется с экспериментальной $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$. Это позволяет считать, что и при конгруэнтности изотермы адсорбции по отношению к потенциалу зависимость $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ от E в основном связана с изменением электростатической работы переноса иона с одной плоскости Гельмгольца на другую и аналогичное формуле (3) уравнение (5) через изменение заряда электрода при $\Gamma \rightarrow 0$ в неявном виде описывает связь $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ и E .

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б. Дамаскин, Электрохимия, 5, 771 (1969).
2. Б.Б. Дамаскин, Р.В. Иванова, Электрохимия, 9, 1569 (1973).
3. D.C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4201 (1958).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА ФОТОЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

З. А. Ротенберг, Я. Х. Трефц

Институт электрохимии АН СССР

Суммарный фотоэмиссионный процесс на границе раздела металл-раствор электролита состоит из ряда стадий, включающих собственно акт эмиссии электронов, а также инициируемые им химические и электрохимические реакции. Адсорбция частиц на межфазной границе должна, в принципе, сказываться на каждой стадии процесса. Эти отдельные аспекты влияния адсорбции на фотоэмиссионные токи были исследованы в настоящей работе на In- и Bi-электродах в растворах органических веществ. В качестве объектов исследования были выбраны ацетон (А) и бромистый изопропил (RBr), которые, захватывая эмиттированные электроны, превращаются в такие же промежуточные частицы, как и образующиеся при электровосстановлении этих веществ. Это обстоятельство позволяет исследовать фотоэмиссионным методом детальный механизм электроодного процесса.

а) Влияние адсорбции органических веществ на собственно эмиссию.

Как отмечается в большинстве выполненных до сих пор работ /1/, адсорбция органических молекул, как правило, либо не влияет на ток эмиссии, либо приводит к его снижению. Такое двойственное влияние адсорбата объясняют тем, что, с одной стороны, в случае изменения ψ_1 -потенциала (адсорбция при низкой концентрации фонового электролита) изменяется величина работы выхода электрона. С другой стороны, возможно частичное или полное экранирование поверхности электрода.

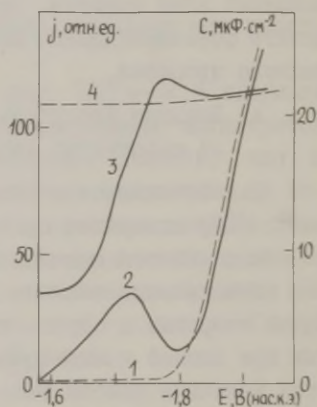
В настоящей работе обнаружено значительное увеличение тока эмиссии на In-электроде в 1 М HCl в присутствии RBr. На ртути подобный эффект отсутствует, хотя RBr на ней адсорбируется /2/. Одним из объяснений увеличения квантового выхода фотоэмиссии на In в присутствии RBr может быть влияние адсорбата на рассеяние электронных волн на границе

металла с электролитом. Возможно также значительное снижение работы выхода за счет образования вблизи поверхности толстого адсорбционного слоя с высоким сродством к электрону.

б) Влияние адсорбции органических веществ на реакции свободных радикалов, инициируемые фотоэмиссией.

Этот вопрос подробно исследован на примере реакций, протекающих на In- и Bi-электродах в растворах ацетона. Первичный продукт захвата гидратированного электрона молекулой ацетона – анион-радикал $A^{\dot{-}}$ в широкой области потенциалов, зависящей от pH раствора, окисляется на электроде. В то же время после протонизации и адсорбции на поверхности электрода он может подвергаться дальнейшим превращениям (димеризация и/или диспропорционирование) с образованием стабильных продуктов. Кривая зависимости фототок-потенциал на In при pH=12 представлена на рисунке (кривая 1). Положительнее потенциала $-1,8$ В преобладает реакция окисления $A^{\dot{-}}$ до A. При более отрицательных потенциалах эта реакция тормозится, и значительная часть $A^{\dot{-}}$ превращается в конечный продукт (пинакон и/или спирт).

Рис. Величина фототока (кривые 1,2) и емкости (кривые 3,4) на индии в растворах: 1 – 0,5 М Na_2SO_4 + 1 М ацетон, pH=12 ($\lambda = 365$ нм); 2 – 0,5 М Na_2SO_4 + 1 М ацетон + $1 \cdot 10^{-4}$ М ТБАОН, pH=12 ($\lambda = 365$ нм); 3 – 0,5 М Na_2SO_4 ; 4 – 0,5 М Na_2SO_4 + $1 \cdot 10^{-4}$ М ТБАОН.



Адсорбция катиона ТБА⁺ сопровождается возникновением фототока при значительно более положительных потенциалах (кривая 2), что можно связать с торможением реакции окисления $A^{\dot{-}}$ на электроде. С ростом E в отрицательную сторону наблюдается максимум фототока, и в пределе обе кривые прак-

тически сливаются. Максимум фототока расположен в той же области потенциалов, что и пик десорбции TBA^+ с поверхности электрода (кривая 3). Механизм действия TBA^+ может быть двояким. Адсорбируясь на поверхности электрода, эти катионы экранируют ее, затрудняя подход $\text{A}^{\cdot-}$ к поверхности и затрудняя тем самым реакцию их окисления. Кроме того, при адсорбции TBA^+ потенциал в плоскости расположения разряжающихся анион-радикалов смещается в положительную сторону, что также должно приводить к торможению реакции электроокисления $\text{A}^{\cdot-}$.

Аналогичное влияние адсорбции на протекание реакции фотоэлектрохимического окисления ацетона наблюдалось также в присутствии бромистого изопропила.

Л и т е р а т у р а

1. Yu.Ya.Gurevich, Yu.V.Pleskov, Z.A.Rotenberg, Photoelectrochemistry, Consultants Bureau, New York, 1980.
2. Н.М.Руфман, З.А.Ротенберг, Электрохимия, 16, 1548(1980).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНЕ

С.А.Саргисян, Ю.Б.Васильев
Институт электрохимии АН СССР

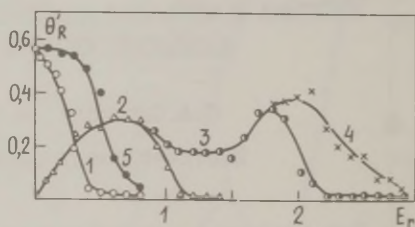
Присоединение электрохимически генерируемых при окислении щавелевой кислоты радикалов к различным акцепторам открывает широкие возможности для синтеза различных ценных органических соединений /1/. Возможность указанной реакции присоединения и выход продуктов определяется адсорбцией реагирующих веществ на платиновом электроде в области высоких анодных потенциалов, когда наблюдается протекание этой реакции /2/. В настоящей работе с помощью метода быстрых потенциодинамических импульсов проведено исследование механизма адсорбции и электроокисления щавелевой кислоты.

Проведенные исследования показывают, что на гладком платиновом электроде в растворе I и H_2SO_4 адсорбция щавелевой кислоты наблюдается во всей области потенциалов от 0 до 3 В (рисунок). Однако хемосорбированные при разных потенциалах частицы имеют разную природу. Прочная хемосорбция щавелевой кислоты с образованием нейтральных органических хемосорбированных частиц, снижающих адсорбцию водорода при наложении быстрого анодного потенциодинамического импульса, наблюдается только в области потенциалов адсорбции водорода на платине. Стационарное заполнение поверхности максимально при $E_r = 0$ В и быстро падает со сдвигом потенциала в анодную сторону до нуля при $E_r = 0,4$ В (кривая 1). Каждая точка на кривой 1 получена при семиминутной выдержке при данном потенциале после предварительной очистки поверхности. Механизм адсорбции щавелевой кислоты в этой области потенциалов с образованием прочно хемосорбированных частиц метанольного типа может быть представлен следующей схемой



Окисление этих частиц протекает до CO_2 при взаимодействии с радикалами OH^\cdot .

Рис. Зависимость заполнения поверхности платинового электрода адсорбированными углеродсодержащими частицами в растворе $0,1$ М $(COOH)_2 + I$ и H_2SO_4 от потенциала при $20^\circ C$ (1-5). Определено: 1 - по общему снижению адсорбции водорода $\Theta_R^* = \Delta Q_H^0 / Q_H^0$; 2 - по перераспределению водорода по энергиям связи $\Theta_R^* = \Delta Q_H^I / Q_H^I$; 3 - по общему снижению адсорбции кислорода $\Theta_R^* = \Delta Q^0 / Q_O^0$; 4 - по снижению адсорбции второй формы адсорбированного кислорода $\Theta_R'' = \Delta Q_O^{II} / Q_O^{II}$; 5 - получено после предварительной адсорбции при $E_r = 0$ В.



Характер Θ_R^i, E_T -зависимости и природа хемосорбированного вещества в этой области потенциалов для щавелевой кислоты аналогичны явлениям, наблюдавшимся при адсорбции CO_2 . Поэтому проводились специальные эксперименты, которые могли бы полностью исключить какое-либо электроокисление щавелевой кислоты до CO_2 в процессе опыта. Эти эксперименты показывали, что полученные результаты не связаны с электроокислением щавелевой кислоты до CO_2 и с последующей адсорбцией CO_2 .

При адсорбции щавелевой кислоты на поверхности платинового электрода помимо этих частиц наблюдаются другие частицы, которые не снижают адсорбцию водорода при наложении катодного импульса, а перераспределяют его по энергиям связи, снижая количество прочно связанного с поверхностью водорода и увеличивая количество слабо связанного водорода и снижая количество адсорбированного кислорода. Эти частицы легко отмываются при промывке электрода и быстро десорбируют при изменении потенциала электрода, т.е. ведут себя аналогично хемосорбированным на поверхности платинового электрода анионам HSO_4^- , H_2PO_4^- , CH_3COO^- .

С ростом анодного значения потенциала от 0 до 0,6 В заполнение поверхности электрода этими частицами линейно возрастает (кривая 2), при 0,6 – 0,8 В проходит через максимум и при $E_T > 0,8$ В снижается вследствие вытеснения адсорбирующимся кислородом. На образовавшемся окисном слое снова начинается адсорбция анионов щавелевой кислоты, которая возрастает с ростом анодного потенциала и проходит через максимум при $E_T = 1,9-2,0$ В, а затем падает с ростом положительного значения потенциала. При этом интересно отметить, что при потенциалах выше 1,8 В адсорбция щавелевой кислоты происходит на сформировавшемся слое первой формы кислорода, т.е. на слое окисла PtO_2 , и оказывает основное влияние на количество второй формы адсорбированного кислорода.

Адсорбция анионов щавелевой кислоты на окисном слое в области высоких анодных потенциалов ($E_T > 1,9$) значительно более прочная, чем на чистой поверхности платины при $E_T \approx 0,6-0,8$ В и носит более выраженный хемосорбционный характер. Однако эта хемосорбционная частица в значительной степени сохраняет свой заряд, о чем можно судить по наклону изотермы адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Миркин, Успехи химии, 44, 2088 (1975).
2. В.А.Гринберг, В.Р.Полищук, Л.С.Каневский, Л.С.Герман,
3. Ю.Б.Васильев, Изв. АН СССР, сер.хим., 10, 2356 (1980).

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

В.А.Сафонов, А.С.Лапа

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В последнее время проявляется большой интерес к изучению свойств адатомных слоев одного металла на поверхности другого /1/. Это связано с тем, что модифицирование металлических катализаторов адатомами значительно повышает их активность /2/, к тому же образование и растворение адатомов тесно связано с процессами электрокристаллизации и коррозии металлов. Для системы Pt - Sn в работе /3/ было показано, что электрохимические свойства монослойных осадков Sn на Pt не зависят от природы соединений олова, из которых они получают. Было обнаружено, что Sn адсорбируется в атомарном состоянии /4/.

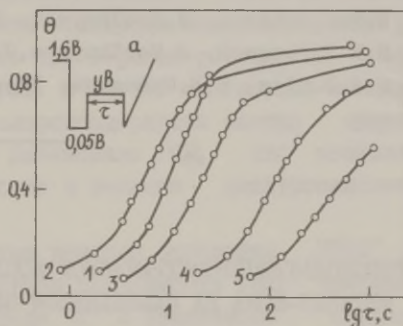
В настоящей работе изучалась адсорбция Sn(IV) на гладком Pt -электроде при потенциалах положительнее равновесного потенциала системы Sn/ Sn(IV). Измерения проводились импульсным потенциодинамическим методом в растворах 5 М $H_2SO_4 + xM Sn(SO_4)_2$ ($x = 3,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$). Растворы $Sn(SO_4)_2$ готовились растворением металлического олова (99,99%) в кипящей серной кислоте с последующим фильтрованием и разбавлением бидистиллятом до нужной концентрации. Потенциалы E_x измерялись относительно водородного электрода в 5 М H_2SO_4 .

На рисунке схематически представлена программа, включающая потенциостатическую подготовку электрода (1-я и 2-я ступени), адсорбцию Sn(IV) (3-я ступень) и линейную

анодную развертку потенциала (10 В/с) от $E_r = 0,05$ В для измерения количества адсорбированного водорода, которое изменяется за счет адсорбции Sn. На анодной ветви потенциодинамической кривой в присутствии Sn(IV) в растворе наблюдается пик тока при потенциале $\sim 0,9$ В, связанный с частичной десорбцией атомов Sn. При катодной развертке пик десорбции кислорода с поверхности платины на потенциодинамической кривой смещается в катодную сторону с увеличением количества адсорбированного олова. Это, очевидно, свидетельствует об упрочнении связи O - Pt.

На рисунке показаны рассчитанные по уменьшению количества адсорбированного водорода зависимости степени заполнения поверхности электрода адатомами Sn (θ) от логарифма времени адсорбции ($\lg \tau$) при различных потенциалах электрода. Эти зависимости в области средних заполнений линейны.

Рис. Изменение степени заполнения поверхности Pt-электрода адсорбированным Sn от времени для разных потенциалов E : 1 - 0,20 В; 2 - 0,30 В; 3 - 0,40 В; 4 - 0,50 В; 5 - 0,60 В. Раствор $3,4 \cdot 10^{-2}$ М $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 5$ М H_2SO_4 .



Это позволяет сделать вывод, что скорость адсорбции Sn (IV) описывается уравнением Рогинского-Зельдовича

$$v_{\text{адс}} = kc_{\text{Sn(IV)}} \exp(-\alpha f \theta) \quad (I)$$

Вычисленные значения $\alpha f = 3,5$ в области потенциалов $E_r = 0,30 - 0,50$ В и наблюдается их увеличение при более анодных потенциалах. При потенциалах $E_r \leq 0,25$ В $\alpha f = 2,4$. Зависимость $\lg \tau$ от $\lg c_{\text{Sn(IV)}}$ при $\theta, E = \text{const}$ является линейной с тангенсом угла наклона, равным 1. Это указывает на первый порядок процесса адсорбции Sn(IV) по концентрации активных частиц.

Скорость адсорбции Sn(IV) в значительной степени зависит от потенциала электрода - она максимальна при $E_r = 0,28$ В. Уменьшение скорости адсорбции Sn(IV) на гладком

Pt-электроде наблюдается в области потенциалов, при которых происходит адсорбция атомарного водорода.

Проведенные опыты по изучению адсорбции Sn(II) показали, что скорость этого процесса существенно выше, чем для Sn (IV). В то же время кинетика десорбции частиц Sn, полученных в результате адсорбции Sn (IV) и Sn(II), одинакова.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что при $E_r > 0,28$ В кинетика адсорбции Sn(IV) лимитируется, вероятно, переходом Sn(IV) \rightarrow Sn(II). При $E_r < 0,28$ В происходит изменение лимитирующей стадии и в ее протекании принимает участие адсорбированный водород.

Л и т е р а т у р а

1. D.M.Kolb, *Advances in Electrochem. and Electrochem.Eng.*, New-York, vol. 11, 1978, pp. 125-271.
2. M.M.P.Janssen, J.Moolhuysen, *Electrochim.Acta*, 21, 869(1976).
3. M.M.P.Janssen, J.Moolhuysen, *J.Catalysis*, 46, 289 (1977).
4. B.J.Bowles, T.E.Cranshaw, *Phys.Letters*, 17, 258 (1965).

ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНАТ-ИОНА НА ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Т.Х.Сильк, С.Х.Каху, Х.Э.Кейс

Тартуский государственный университет

Благодаря относительной простоте электрохимическое окисление метановой кислоты служит модельной реакцией при исследовании электрокаталитических свойств металлов, а также при исследовании электроокисления органических соединений. Большинство работ относится к кислым растворам /1/, лишь незначительное количество данных имеется для щелочных растворов /2-5/.

Нами проведено исследование электроокисления метанат-иона на гладком вращающемся и стационарном палладиевых электродах в растворах состава 0,1 М КОН + 0,45 М K_2SO_4 и 1,0 М

КОН методом снятия хроновольтамперограмм. Скорость вращения электрода варьировалась в пределах от 5220 до 950 об/мин, скорость развертки потенциала составляла 0,08 В/с.

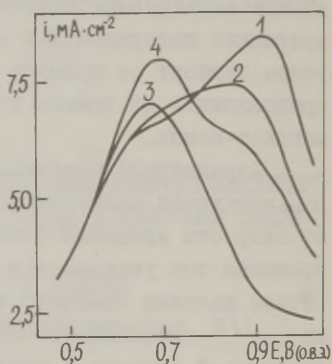
Электрохимический процесс с участием метанат-ионов протекает в интервале потенциалов от 0,4 до 0,8 В (по отношению к потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе) на частично окисленном электроде. Образование более прочного окисного слоя при потенциалах выше 0,9–1,0 В практически полностью затормозит реакцию с участием метанат-ионов. При катодной развертке появляется острый пик анодного тока, связанный с окислением HCOO^- после частичного снятия (~10%) прочно связанного кислорода. Величины максимальных анодных токов в интервале 0,4–0,8 В зависят от концентрации HCOO^- в растворе. Следует отметить, что как значения потенциалов, соответствующие пикам тока, так и величины токов заметно зависят от значений исходного потенциала E_H и от времени задержки потенциала t при данном E_H , т.е. от состояния поверхности электрода. Воспроизводимые результаты можно получить лишь при строгом соблюдении постоянства варьируемых параметров. В случае платиновых металлов состояние поверхностных кислородсодержащих частиц существенно зависит от времени и потенциала /6/, что позволяет предположить их прямое участие в реакции электроокисления метанат-ионов.

Характерной особенностью реакции окисления HCOO^- на Pd-электроде является обратная зависимость тока окисления от скорости вращения электрода ω : с изменением скорости вращения ток уменьшается линейно при увеличении $\omega^{1/2}$. Аналогичное явление отмечено в работе /5/. В принципе такая форма $i, \omega^{1/2}$ -зависимости может быть получена в случае электрохимической реакции с последующей стадией каталитической регенерации /7/. Однако в этом случае аномальная зависимость наблюдается лишь в очень узком диапазоне низких значений ω ($\omega < 100$ об/мин) и в нашем случае не может объяснить экспериментальную $i, \omega^{1/2}$ -зависимость.

Нами предположено, что наблюдаемый в присутствии метанат-ионов анодный ток обусловлен протеканием двух процессов — окислением HCOO^- и ионизацией водорода, образующегося в реакции каталитической конверсии HCOO^- на поверхности Pd-электрода. Возможность химического превращения метанат-ионов на активных электродах-катализаторах хорошо известно

/8/, при этом образуются промежуточные соединения различного состава, которые могут изменить как адсорбционную, так и электрокаталитическую активность поверхности электрода. Если допустить, что адсорбция образующегося водорода в присутствии HCOO^- замедлена, то при увеличении ω вместе с ростом потока исходных веществ к электроду увеличивается и отвод продуктов. Таким образом, водород частично отводится от поверхности электрода и его концентрация в непосредственной близости к поверхности тем меньше, чем больше ω . На протекание химического взаимодействия между электродом и метанат-ионом указывает также ход изменения потенциала окисленного при $E_H > 0,7$ В палладиевого электрода в разомкнутой цепи — вначале потенциал медленно сдвигается в катодную сторону (скорость сдвига увеличивается с ростом ω , т.е. с подводом HCOO^- и уменьшается с ростом t), затем последует резкое изменение потенциала (в течение $\sim 0,5$ с) через двойнослойную область от 0,7 до 0,2 В и устанавливается стационарное значение $E = 0,14$ В независимо от скорости вращения электрода.

Рис. Анодная хроновольтамперограмма на стационарном Pd-электроде для раствора 0,1 М KOH + 0,45 М K_2SO_4 + $7 \cdot 10^{-2}$ М HCOOH, $E_H = 0,2$ В: 1 — $t = 0$; 2 — 60; 3 — 300 с; 4 — $E_H = -0,11$ В, $t = 20$ с.



Результаты, подтверждающие образование водорода при взаимодействии поверхности Pd-электрода с метанат-ионом, получены на стационарном электроде (рисунок). Анодная хроновольтамперограмма снималась с потенциала $E_H = 0,2$ В, при котором водород катодно не выделяется, и t варьировалось в пределах от 0 до 300 с. Величина максимума анодного тока совпадает с полученной экстраполированием зависимости i от $\omega^{1/2}$ к $\omega = 0$ величиной. С ростом времени задержки обнаружено постепенное изменение формы i, E -кривых и сдвиг максимума анодного тока от $E = 0,93$ В к $E = 0,65$ В. Это, вероят-

но, связано с изменением природы реагирующих частиц. При малых t ток обусловлен преимущественно окислением HCOO^- , а при $t > 100$ с преобладает окисление образующегося водорода. Связывание максимума анодного тока при $E = 0,65$ В с ионизацией водорода подтверждается снятием анодной i, E -кривой при $E_H = -0,11$ В, при котором происходит интенсивное катодное выделение водорода. Как видно из рисунка (кривая 4), максимум анодного тока появляется также при $E = 0,65 - 0,7$ В уже при малых t (порядка 5 с) и увеличивается с ростом t . При $t = 0$ максимум i, E -кривой расположен при потенциале 0,85 В.

Л и т е р а т у р а

1. A.Capon, R.Parsons, J.Electroanalyt.Chem., 44, 1, 239 (1973); 45, 205 (1973); 65, 285 (1975).
2. T.Chierche, P.Taberner, C.Mayer, Rev.latinoam.ing.quim. y quim. apl., 9, 47 (1979).
3. G.Crépy, C.Lamy, S.Maximovitch, J.Electroanalyt.Chem., 54, 161 (1974).
4. J.C.Bazan, C.Mayer, P.M.Taberner, Rev.latinoam.ing.quim. y quim. apl., 8, 51 (1978).
5. R.Wetzel, H.Günther, L.Müller, J.Electroanalyt.Chem., 103, 271 (1979).
6. H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway, W.B.A.Sharp, J.Electroanalyt.Chem., 43, 9 (1973).
7. D.Haberland, R.Landsberg, Ber.Bunsenges., 71, 219(1967).
8. В.С.Багоцкий, Ю.Б.Васильев, Топливные элементы, М., Изд-во "Наука", 1968, с. 280.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, Б. Б. Дамаскин, Н. П. Колобаева
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Двумерные конденсированные слои органических веществ характеризуются весьма высокими значениями аттракционной постоянной a в уравнении изотермы Фрумкина ($a = 4-6$) по сравнению с обычными органическими веществами ($a < 2$)/I-3/. Столь высокая интенсивность межмолекулярного взаимодействия обуславливает для адсорбционных слоев и особые свойства, которые отличны от свойств адсорбционных слоев обычных органических веществ.

Для органических веществ различной структуры, которые образуют на границе электрод/раствор двумерные конденсированные слои, можно установить ряд общих закономерностей.

1. Рост поверхностной активности этих соединений определяется вкладом в общий выигрыш свободной энергии при адсорбции именно энергии межмолекулярного взаимодействия в адсорбированном слое, а энергия взаимодействия с поверхностью электрода молекул в конденсированном слое остается того же порядка, что и для обычных адсорбционных слоев.

2. Все факторы, которые ослабляют связь адсорбат-адсорбат, приводят к разрушению двумерных конденсированных слоев органических веществ. К ним относятся: а) увеличение взаимодействия вещества с растворителем; б) усиление его взаимодействия с электродом; в) наличие заряда у молекулы органического вещества; г) изменение структуры вещества - переход от объемной формы молекулы к плоской или линейной; д) соадсорбция органических примесей.

3. Установлено значительное влияние концентрации электролита фона на область потенциалов адсорбции конденсированных слоев и показано, что ее расширение связано с эффектом высаливания. Адсорбция поверхностно-активных ионов фона уменьшает область потенциалов адсорбции.

4. При адсорбции двумерных конденсированных слоев происходит образование различного типа устойчивых структур ад-

сорбционного слоя, причем потенциалы перехода от одной структуры к другой зависят от заряда электрода, природы и концентрации электролита фона.

5. Для ряда веществ, обладающих дипольным моментом, наблюдается или постепенная перестройка адсорбционного слоя, связанная с переориентацией молекул при изменении знака заряда поверхности, или во всем интервале потенциалов адсорбции ориентация молекул постоянна, но адсорбционные слои имеют как дипольпеременную структуру, так и структуру с одинаковым направлением адсорбированных диполей.

6. Кинетика формирования двумерных конденсированных слоев органических веществ протекает медленнее, чем у обычных адсорбционных слоев, различия в кинетике адсорбции наблюдаются и для различных структур адсорбционного слоя одного вещества.

7. Неравновесные фазовые переходы в конденсированных слоях приводят при образовании зародышей метастабильного конденсированного слоя к повышению пограничного натяжения, а не к понижению как для обычных слоев органических веществ /4/.

8. При малых степенях заполнения, в отличие от газобразных адсорбционных слоев органических веществ, для которых $a < 2$, вещества, образующие конденсированные слои, образуют ассоциаты, кластеры и адсорбционный слой имеет гетерогенную структуру.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Н.В.Федорович, Е.В.Стенина, "Итоги науки и техники. Электрохимия", Т. 13, М., 1978, с. 5.
2. Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина, Н.В.Федорович, ДАН СССР, 236, 400 (1977).
3. Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Федорович, Электрохимия, 15, 114 (1979).
4. Б.Б.Дамаскин, Е.В.Стенина, Н.В.Федорович, Электрохимия, 15, 1861 (1979).

ИМПЕДАНС ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ Tl/Tl^+

А. А. Сурвила, А. И. Кроткус

Институт химии и химической технологии АН Лит. ССР

Согласно теории импеданса в условиях принудительной конвекции /1/, для квазиобратимого процесса $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ зависимость емкостной составляющей C_s от плотности постоянного тока i при перенапряжении $\eta_0 = E - E_0$ (E_0 - стандартный потенциал) может быть представлена соотношением

$$C_s = \frac{n^2 F^2 (2D)^{1/2} \exp(f\eta_0)}{RT \omega^{1/2}} + \frac{\alpha n F (2D)^{1/2} \exp(\alpha f\eta_0)}{RT k_s \omega^{1/2}} C_0 + bi, \quad (I)$$

где $f = nF/RT$, α - катодный коэффициент переноса заряда, катодные i являются положительными, анодные - отрицательными. Для сопоставления с экспериментальными данными удобно использовать зависимости, получаемые из уравнения (I)

$$\ln(\partial C_0 / \partial \omega^{-1/2}) = \ln \frac{n^2 F^2 (2D)^{1/2}}{RT} + nF(E - E_0)/RT, \quad (2)$$

$$\ln(\partial b / \partial \omega^{-1/2}) = \ln \frac{\alpha n F (2D)^{1/2}}{RT k_s} + \alpha n F (E - E_0)/RT. \quad (3)$$

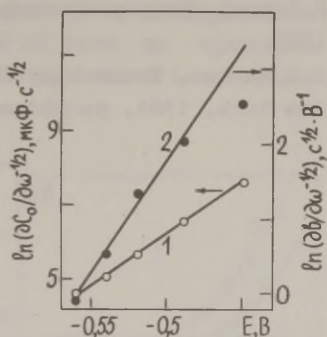
В этих уравнениях активность металлической фазы принята равной 1.

Был измерен импеданс вращающегося таллиевого электрода при фиксированных E и различных интенсивностях перемешивания растворов $0,001 \text{ M } TlNO_3 + 0,3 \text{ M } NaNO_3$. Равновесный потенциал Tl в этих растворах равен $\sim -0,5 \text{ В}$. Сильный рост дендритов при катодных поляризациях удалось устранить амальгамированием поверхности электрода. Полученные экспериментальные данные полностью подтверждают основные закономерности теоретической модели: а) зависимость C_s от i при постоянных E и ω является линейной; б) с увеличением анодных $|i|$ C_s уменьшается; в) с увеличением катодных i C_s возрастает; г) наклоны зависимостей C_s от i уменьшаются при увеличении ω .

Зависимость C_0 от $\omega^{1/2}$ при $E = \text{const}$ хорошо аппроксимируется прямыми, проходящими через начало координат. Наклоны этих прямых использованы для построения зависимости I , приведенной на рисунке. Наклон этой прямой ($\sim 27 \text{ мВ}$) хорошо

согласуется с теоретической величиной 25 мВ. Рассчитанное на основании уравнения (2) и экспериментальных данных значение $E_0 = -0,344$ В близко к термодинамическому значению $E_0 = -0,336$ В /2/.

Рис. Зависимость величин $\ln(\partial C_0 / \partial \omega^{-1/2})$ (прямая 1, ордината слева) и $\ln(\partial b / \partial \omega^{-1/2})$ (прямая 2, ордината справа) от потенциала E для амальгмированного Т1 электрода ($E_r \approx -0,5$ В).



Для определения кинетических параметров стадии переноса заряда из экспериментальных данных были построены зависимости параметра b от $\omega^{-1/2}$ (при различных E), которые оказались линейными. Рассчитанные из наклонов этих прямых значения $\ln(\partial b / \partial \omega^{-1/2})$ в зависимости от E аппроксимированы прямой 2. На основании уравнения (3) получено $\alpha = 0,74$, $k_s = 5 \cdot 10^{-4}$ см/с (для амальгмированного электрода) и $a \approx 0,5$, $k_s \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см/с (для металлического Т1 при анодных поляризациях). Согласно данным Баркера /3/, для разбавленных амальгам Т1 в нитратных растворах $\alpha = 0,8$ и $k_s = 0,3$ см/с, однако, последняя величина соответствует другому стандартному состоянию, чем определенная нами. Перестандартизация полученного нами значения k_s в случае амальгмированного Т1 электрода приводит к величине $\sim 10^{-2}$ см/с, т.е. на порядок ниже, чем для неполяризованных постоянным током амальгам. Дополнительные эксперименты с использованием метода классического импеданса подтверждают порядок установленного нами значения k_s и свидетельствуют, с другой стороны, о пониженной активности поверхности использованных нами Т1 электродов. Следует заключить, что использованная теория применима для количественного описания электрохимического процесса $Tl^+ + e \rightarrow Tl$.

Л и т е р а т у р а

1. А.И. Кроткус, А.А. Сурвила, Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 3(II2), 65 (1979).
2. К.Феттер, Электрохимическая кинетика, М., Изд-во "Химия", 1967.
3. G.C. Barker, Trans. Symp. Electrode Proc., Philadelphia, 1959, New York, 1961, p. 352.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Ю.К. Тамм, П.М. Варес, В.Э. Паст

Тартуский государственный университет

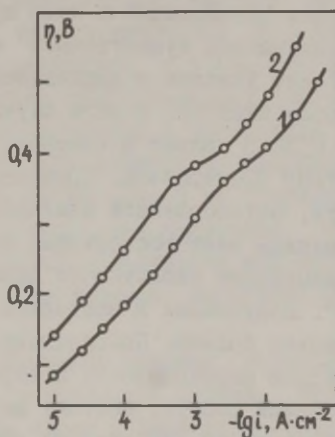
Перенапряжение катодного выделения водорода на железе в щелочной среде изучено еще недостаточно подробно, но несомненно заслуживает существенно большего внимания.

Целью настоящей работы было изучение влияния чистоты железа и способа подготовки поверхности на перенапряжение водорода в щелочной среде. Измерения проведены в 0,5 М растворе КОН на электродах из железа армко, карбонильного железа и железа высокой чистоты с механически и электрохимически полированной поверхностью. Методики подготовки электродов и проведения измерений были аналогичны описанным в работе /1/.

Изучение зависимости перенапряжения η от плотности поляризующего тока i показало, что $\eta, \lg i$ -кривые на всех изученных электродах имеют аналогичную форму (рисунок). Поляризационные кривые можно условно разделить на четыре участка с различными значениями коэффициента наклона γ . По мере **ув**аличения плотности тока γ приобретает следующие значения: 0,10-0,11 В, 0,13-0,14 В, 0,07-0,08 В и 0,13-0,14 В. Установлено, что перенапряжение водорода на железе в щелочной среде практически не зависит от чистоты металла. В этом отношении наблюдается существенное различие в поведении же-

железа в щелочах и кислотах. В растворах кислот перенапряжения водорода значительно зависит от чистоты железа /1/. Основной причиной такого различия является, по-видимому, существенное различие в скорости коррозии железа - в щелочных растворах железо растворяется мало и состояние поверхности изменяется медленно. Значение η на электрохимически полированных электродах на 60-80 мВ выше по сравнению с перенапряжением на механически полированных электродах, но форма $\eta, \lg i$ -зависимости не изменяется.

Рис. Поляризационные кривые железа высокой чистоты с I - механически, 2 - электрохимически полированной поверхностью в щелочной среде.



Для определения емкости C исследуемых электродов снимали кривые спада перенапряжения после отключения внешней поляризации. Оказалось, что зависимость C от η имеет сложную форму и в изученной области перенапряжения (0,5-0,2 В) на C, η -кривых нет участка с низким постоянным значением емкости, которую можно считать емкостью двойного электрического слоя железа в щелочном растворе. Это значительно осложняет сравнение результатов поляризационных и емкостных измерений на различных электродах. На C, η -кривой при $\eta \approx 0,33$ В наблюдается максимум, величина которого зависит от начального перенапряжения, с которого снимают кривые спада перенапряжения, и от способа подготовки поверхности. Высота максимума достигает 1100 $\text{мкФ}/\text{см}^2$ для механически полированных и 500 $\text{мкФ}/\text{см}^2$ для электрохимически полированных электродов. Аналогичный максимум был обнаружен ранее переменноточными измерениями и был связан с процессом адсорбции-десорбции слабо адсорбирующейся формы атомарного водорода /2/. При $\eta \approx 0,2$ В наблюдается существенный рост емкости, который обычно связывается с процес-

сом адсорбции-десорбции прочносвязанной формы атомарного водорода.

Согласно исследованиям электроотражения /3,4/, в области потенциалов $-0,7 - -0,9$ В (н.в.э.) ($\eta = 0-0,2$ В) на поверхности железа в $0,1$ М растворе щелочи наблюдаются эффекты, которые хорошо интерпретируются как хемосорбция воды с частичным переносом заряда. Возможно, что некоторая часть псевдоемкости в этой области потенциалов обусловлена именно этим процессом. Однако не исключена возможность, что хемосорбция воды имеет место и при более высоких отрицательных потенциалах и лишь при перенапряжениях порядка $0,35$ В начинается существенное ослабление связи $Me-OH_2$, чему отвечает участок поляризационной кривой с меньшим коэффициентом наклона. В этом случае максимум на C, η -кривой при $\eta = 0,33$ В связан с изменением строения границы железо - раствор электролита. Проведенная в работе /4/ оценка емкости, обусловленной изменением прочности связи $Fe - OH_2$, по данным электроотражения дала значение до 70 мкФ/см², а по изменению кислотности хемосорбированной воды до 175 мкФ/см². Полученные в настоящей работе значения емкости значительно больше. По-видимому, это не обусловлено большим фактором шероховатости поверхности электродов, изученных в настоящей работе. Поэтому можно предположить, что часть псевдоемкости обусловлена другим процессом, наиболее вероятно, адсорбцией-десорбцией атомарного водорода, прочность связи которого с металлом изменяется под влиянием конкурирующей адсорбции воды.

Л и т е р а т у р а

1. П.М.Варес, Ю.К.Тамм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 45.
2. В.В.Батраков, З.А.Иофа, Электрохимия, I, 123 (1965).
3. Я.М.Колотиркин, Р.М.Лазоренко-Маневич, Л.А.Соколова, В.Г.Плотников, Электрохимия, I4, 344 (1978).
4. Р.М.Лазоренко-Маневич, Л.А.Соколова, Электрохимия, I7, 39 (1981).

О ФОРМЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Ю. К. Тамм, Л. В. Тамм

Тартуский государственный университет

Исследования закономерностей катодного выделения водорода показали, что в случае относительно чистого железа /1/, кобальта и химически или электрохимически полированного никеля /2/ в сернокислых растворах, а также никеля /3/ и железа /4/ в щелочных растворах полулогарифмические поляризационные кривые не описываются прямой с постоянным значением коэффициента наклона b . Проведенные специальные исследования показали, что такая форма кривой не обусловлена влиянием посторонних факторов, таких как ионизация молекулярного кислорода, экранирование поверхности или омическое падение потенциала между поверхностью электрода и капилляром Луггина.

Нами было проведено исследование влияния температуры на перенапряжение водорода η в растворах серной кислоты на никелевых электродах, в том числе с химически полированной поверхностью, т.е. в системе, для которой полулогарифмическая поляризационная кривая не описывается прямой. Разработанная методика проведения опытов позволила получить воспроизводимые результаты в области температур 298–278 К, причем поляризационные кривые, измеренные в начале и конце опыта при 298 К, совпадают с точностью ± 2 мВ. Установлено, что наклон полулогарифмических поляризационных кривых b не зависит от температуры во всей области изученных температур. Определенная по кривым в аррениусовских координатах реальная энергия активации для химически полированных электродов в 0,25 М растворе серной кислоты имеет значение 37 ± 2 кДж/моль и практически не зависит от η .

Сложная форма поляризационных кривых, независимость наклона от температуры и ряд других экспериментальных фактов указывают на нетипичный характер процесса катодного выделения водорода на металлах группы железа. Весьма вероятно, что в этом немалую роль играют особенности строения границы металл – электролит. По-видимому, в строении двой-

ного электрического слоя на металлах группы железа существенное значение имеют хемосорбционные взаимодействия между поверхностью металла и компонентами раствора. В результате этого происходят заметные изменения в свойствах адсорбированных частиц, в том числе молекул воды /5,6/. Вероятно, что хемосорбированные молекулы воды выполняют определенную роль в процессе катодного выделения водорода. В работе /6/ было выдвинуто предположение, что хемосорбированная вода может тормозить протекание катодных процессов. Изменение наклона поляризационной кривой может быть в значительной мере обусловлено изменением состояния молекул воды на поверхности металла. Можно предположить, что в области невысоких η , где хемосорбция воды наиболее прочна, часть скачка потенциала на границе металл-раствор падает вне реакционной зоны катодного выделения водорода и поэтому изменение потенциала меньше обычного влияет на скорость электрохимической реакции, что и является причиной высокого значения b . При сравнительно высоких η можно ожидать ослабление связи $Me-OH_2$, в результате чего b уменьшается. Внешне это аналогично десорбции с поверхности электрода вещества, тормозящего реакцию катодного выделения водорода. Наиболее рельефно это наблюдается на никеле /3/ и железе /4/ в щелочной среде, где на полулогарифмических поляризационных кривых между двумя участками с относительно высокими коэффициентами наклона имеется переходная область с низким значением b .

Поскольку основная часть измерений на металлах группы железа проводится в области потенциалов, где на поверхности имеется хемосорбированная вода, то влияние состава электролита, а также способа подготовки поверхности электрода на скорость катодного выделения водорода в существенной мере связано с изменением прочности связи $Me-OH_2$. Учитывая отсутствие адсорбированного электрохимически активного водорода на поверхности металлов группы железа в кислой среде при катодных потенциалах, некоторое влияние концентрации кислоты на η и некоторые другие факты можно заключить, что рекомбинация или электрохимическая десорбция не определяют скорость катодного выделения водорода в рассматриваемых условиях. Это не означает, что на поверхности электрода вообще нет адсорбированного атомарного водорода, но он, по-видимому, не принимает участие в процессе катодного

выделения водорода. Независимость изотопного кинетического эффекта от потенциала на железе в растворах серной кислоты /7/ и независимость энергии активации от η на никеле в тех же растворах позволяют считать, что потенциал электрода непосредственно на элементарный процесс катодного выделения водорода или не влияет, или же происходит сравнительно полная компенсация двух эффектов, противоположно зависящих от скачка потенциала на границе металл – раствор.

Л и т е р а т у р а

1. П.М.Варес, Ю.К.Тамм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УІ. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 45.
 2. Л.Тамм, Ю.Тамм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып.332, 3 (1974).
 3. Л.Тохвер, Ю.Тамм, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.265, 14 (1970).
 4. Ю.К.Тамм, П.М.Варес, В.Э.Паст, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УІ. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.322.
 5. Я.М.Колотыркин, Р.М.Лазоренко-Маневич, Л.А.Соколова, В.Г.Плотников, Электрохимия, 14, 344 (1978).
 6. Р.М.Лазоренко-Маневич, Л.А.Соколова, Электрохимия, 17, 39 (1981).
 7. Т.Ш.Коркашвили, В.М.Ционский, Л.И.Кришталлик, Электрохимия, 15, 1383 (1979).
 8. В.М.Ционский, Т.Ш.Коркашвили, Электрохимия, 16, 451 (1980).
-

К ПРИМЕНЕНИЮ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВОГО КОМПОНЕНТА В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

Т.Т.Тенно, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Определения содержания растворенных кислорода и ряда других газов в воде с помощью амперометрических мембранных датчиков имеет все более широкое применение. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изучению амперометрических анализаторов, нет еще единого мнения о том, какой параметр непосредственно определяет ток датчика.

Рассмотрим амперометрический датчик в газовой фазе. Согласно первому закону Фика, предельный диффузионный ток амперометрического датчика описывается в условиях стационарной диффузии уравнением /1,2/

$$I = nF(A/l)D_m c_m \quad (1)$$

где n - число электронов, участвующих в электродной реакции, F - число Фарадея, A - величина поверхности индикаторного электрода, l - толщина полимерной мембраны, D_m - коэффициент диффузии газа в полимере, c_m - концентрация газа, растворенного в полимере, у границы его с внешней средой.

Равновесное распределение компонента между полимерной и газовой фазами определяется константой распределения $K_1 = c_m / p$, которая экспоненциально зависит от изменения стандартной гиббсовской энергии при переходе 1 моля компонента из газовой фазы в полимер ΔG_1^0 . С учетом этого уравнение (1) можно написать в виде

$$I = nF(A/l)D_m K_1 p = nF(A/l)D_m \exp(-\Delta G_1^0/RT) p \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что ток амперометрического датчика зависит от парциального давления газового компонента p , от характера распределения компонента между фазами (через K_1), а также от процесса переноса компонента в полимере. Соответствующая константа распределения $K_2 = c_m / c_s$ (c_s - концентрация компонента в жидкости) определяется изменением стандартной гиббсовской энергии перехода компонента из жидкости в полимер ΔG_2^0 . Вставляя выражение для c_m в уравнение (1), ток амперометрического датчика в жидкости

$$I = nF(A/l)D_m \exp(-\Delta G_2^0/RT) c_s \quad (3)$$

Если растворимость газового компонента в жидкости подчиняется закону Генри

$$K_H = p/c_g = \exp(\Delta G_g^0/RT) \quad , \quad (4)$$

где ΔG_g^0 — изменение стандартной гиббсовской энергии при растворении 1 моля газового компонента в жидкости, то уравнение (3) можно переписать следующим образом

$$I = nF(A/l)D_m \exp(-\Delta G_2^0/RT) \exp(-\Delta G_g^0/RT)p \quad . \quad (5)$$

Очевидно, что $\Delta G_g^0 + \Delta G_2^0 = \Delta G_1^0$ и уравнение (5) совпадает с уравнением (2). Следовательно, выходные сигналы двух совершенно одинаковых датчиков, один из которых находится в газовой среде, а другой в насыщенной газовым компонентом жидкости, должны при данной температуре совпасть. Такой вывод нашел подтверждение в измерениях тока амперометрического датчика кислорода в воздухе и в насыщенных кислородом жидкостях (вода, органические растворители) при одинаковой температуре.

Учитывая, что $K_2 = K_I \cdot K_H$, уравнение (3) принимает вид

$$I = nF(A/l)D_m K_I K_H c_g \quad . \quad (6)$$

При постоянной температуре и концентрации загрязнений в жидкости K_H постоянен и датчик может быть рассмотрен как преобразователь концентрации. В случае же изменения температуры и содержания загрязнений в жидкости ток датчика зависит также от изменения гиббсовской энергии растворенного газа, что обуславливает изменение K_H . Следовательно, чувствительность датчика по отношению к концентрации зависит от температуры и содержания примесей в жидкости.

Произведение $K_H \cdot c_m$ можно назвать эффективной концентрацией. В случае равновесия между газом и жидкостью эффективная концентрация равняется парциальному давлению газового компонента над жидкостью. Эта величина пропорциональна концентрации газового компонента, отнесенной к концентрации насыщения, выраженной обычно в процентах. Такую величину целесообразно использовать при представлении табличных данных для калибровки датчика газа в водных и неводных средах.

Л и т е р а т у р а

1. К.Н.Мансу, Д.А.Окун, С.Н.Реилей, J.Electroanalyt.Chem., 4, 65 (1962).
2. С.А.Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, М., Изд-во "Химия", 1974, с. 12.

АДСОРБЦИЯ ГАЛОГЕНИДОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДОГО КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

К. И. Тихонов, Б. Г. Карбасов, Б. А. Равдель, А. Л. Ротинян
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Измерения проведены в перхлоратных и галогенид-содержащих растворах на периодически и непрерывно зачищаемом кадмиевом электроде. Методами скобления при разомкнутой и замкнутой цепи измерены потенциалы нулевого полного заряда и токи заряжения в 1,5 М растворе LiClO_4 . Значения ПНЗ относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном водном растворе NaCl равно $-0,812$ В. Рассчитанный из токов заряжения ψ^0 -потенциал (с учетом измеренного коэффициента шероховатости, равного 3) описывается уравнением $\psi^0 = 5,2q$ ($[q] = \text{мкКл/см}^2$, $[\psi^0] = \text{мВ}$) и достигает ~ 15 мВ при потенциале $-0,9$ В. При введении в раствор ионов кадмия бестоковый потенциал зачищаемого электрода (ПЗЭ) имеет более положительное значение, не зависящее от скорости обновления поверхности, и изменяется с концентрацией кадмия в растворе в соответствии с уравнением Нернста.

Поляризационные измерения на непрерывно зачищаемом кадмиевом электроде позволили предположить стадийный механизм реакции, стандартные токи обмена равны $5,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,0$ А/см²-моль при коэффициентах переноса $\alpha_1 = 0,52$ и $\alpha_2 = 0,49$ (первая стадия - отдача первого электрона в анодном процессе).

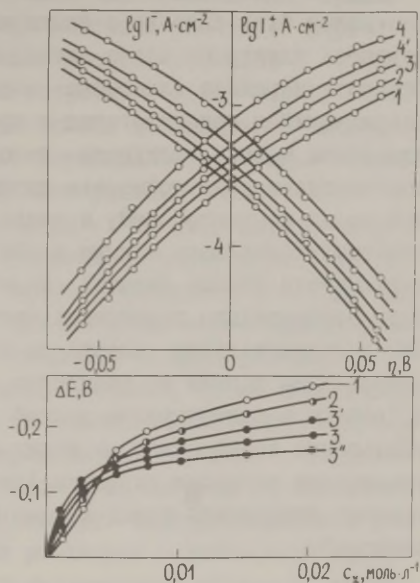
На поляризационных кривых, полученных на периодически зачищаемом электроде в растворе с низкой концентрацией ионов кадмия (0,0025 М), наблюдаются осцилляции тока, вызванные, по-видимому, зарядением емкости двойного слоя при обновлении поверхности. Потенциал минимума осцилляций (ПМО) приблизительно на 20 мВ положительнее ПНЗ кадмия в растворе LiClO_4 . Если принять ПМО за точку нулевого заряда кадмия в данном растворе, то следует предположить адсорбцию одно- или двухвалентных ионов кадмия.

Исходя из условий опыта (концентрационные изменения при электролизе, неопределенность концентрации частиц промежуточной валентности), в кадмий-содержащих растворах

нельзя оценить истинное, бестоковое значение ПЗЭ и ψ^0 -потенциала. Разумно предположить, однако, что в рабочей области потенциалов значение ψ^0 -потенциала лежит в тех же пределах, что и в растворе LiClO_4 . Поэтому приведенные выше величины кинетических параметров рассчитаны без учета ψ^0 -эффекта.

Рис. Влияние галогенид-ионов на поляризацию кадмиевого электрода (а) и потенциал непрерывно зачищаемого кадмиевого электрода в растворе фона (б).

а) $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2] = 0,005 \text{ M}$; $[\text{LiClO}_4] = 1,5 \text{ M}$; $[\text{LiX}] = 0,0025 \text{ M}$, $I - [\text{X}^-] = 0$; 2 - $\text{X}^- \equiv \text{Cl}^-$; 3 - $\text{X}^- \equiv \text{Br}^-$; 4, 4' - $\text{X}^- \equiv \text{I}^-$. Скорость зачистки: 1 - 4 - $2,6 \text{ cm}^2/\text{с}$; 4' - $5 \text{ cm}^2/\text{с}$. б) $[\text{LiClO}_4] = 1,5 \text{ M}$; 1 - хлорид; 2 - бромид; 3 - иодид; скорость зачистки $2,6 \text{ cm}^2/\text{с}$. 3' - иодид, скорость зачистки $1 \text{ cm}^2/\text{с}$; 3'' - иодид, скорость зачистки $5 \text{ cm}^2/\text{с}$. $I^+ = i / [(1 - i / I_a) - (1 + i / I_k) \exp(-zF\eta/RT)]$; $I^- = i / [(1 - i / I_a) \exp(zF\eta/RT) - (1 + i / I_k)]$.



При введении малых количеств галогенид-ионов в раствор $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ наблюдается увеличение скорости процесса. Форма поляризационных кривых остается такой же, как и в исходном растворе, т.е. механизм процесса остается прежним — сохраняется отношение токов обмена стадий и коэффициентов переноса (в растворе $0,005 \text{ M Cd}(\text{ClO}_4)_2 + 1,5 \text{ M LiClO}_4$ $i_{01} = 2,41 \cdot 10^{-4}$; $i_{02} = 3,44 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$; $\alpha_1 = 0,52$; $\alpha_2 = 0,49$) (рисунок, а). Полученные результаты говорят о том, что ускорение реакции не связано с изменением ψ^0 -потенциала.

В растворе фона, содержащем галогенид-ионы, наблюдается сдвиг ПЗЭ в отрицательную сторону, причем его величина зависит от природы иона, его концентрации и интенсивности срезания. Последнее не позволяет отождествить ПЗЭ с ПЗЭ,

однако зависимость ПЗЭ от концентрации галогенид-ионов и скорости скобления (рисунок, б) подтверждает предположение о малости изменения ψ^0 при концентрации галогенид-иона 0,0025 М. Зависимость ПЗЭ от скорости зачистки связана, по-видимому, с кинетикой адсорбции.

Поскольку электродная реакция протекает в области потенциалов адсорбции галогенид-ионов, их ускоряющее действие может быть связано с реализацией мостикового механизма переноса электрона через лиганд поверхностного комплекса. Скорость переноса электрона связана с поляризацией связи разряжающийся ион-галогенид и прочностью сил специфической адсорбции металл электрода - галогенид-ион. Это объяснение подтверждается зависимостью сдвига ПЗЭ от природы аниона при малых концентрациях, а также рядом устойчивости галогенидных комплексов кадмия в ДМФ и величинами электроотрицательности атомов лиганда. Наличие на поверхности электрода отрицательно заряженных частиц подтверждается сдвигом ПМО в отрицательную область на поляризационной кривой восстановления кадмия из растворов, содержащих бромид-ионы. Косвенным подтверждением данной точки зрения является уменьшение токов обмена в иодид-содержащих растворах при увеличении скорости зачистки (рисунок, а), где уменьшается степень заполнения иодид-ионами поверхности кадмиевого электрода.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ПЕРОКСОБОРАТА КАЛИЯ

Н. Т. Торощева, Н. Е. Хомутов

Новомосковский филиал московского химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева

Методами гальвано- и потенциостатических поляризационных измерений на стационарном и вращающемся платиновом аноде изучена кинетика электродных реакций, протекающих в водных растворах смесей 0,1 М тетрабората и 5 М карбоната калия. Исследовано влияние природы добавок (нитратов, фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов щелочных и щелочноземель-

ных металлов, а также сульфатов и фосфатов щелочных металлов) и их концентрации (от 0,001 до 0,1 М) на кинетические параметры потенциалоопределяющей реакции. Эти добавки вводят в боратно-карбонатный раствор при электросинтезе пероксобората калия /1/.

В интервале температур от -5 до $+25^{\circ}\text{C}$ и диапазоне плотностей тока $3 \cdot 10^{-4} - 10^3 \text{ A/cm}^2$ поляризационные кривые в координатах Тафеля имеют три линейных участка: первый в интервале потенциалов поляризации анода 0,0-0,95 В (нас. в.э.), второй - 1,0 - 1,20 В и третий - 1,25-3,0 В. Из наклонов линейных участков вычислены коэффициенты переноса. При этом число электронов потенциалоопределяющей стадии электрохимических реакций принято равным единице /2/. С уменьшением температуры от $+25$ до -5°C коэффициенты переноса уменьшаются для первого линейного участка от 0,98 до 0,52, второго - от 0,74 до 0,43 и третьего - от 0,12 до 0,05. Понижение температуры при постоянном потенциале поляризации электрода уменьшает скорость анодных реакций.

Введение всех исследованных добавок, кроме бромидов и иодидов, а также увеличение их концентрации до 0,1 М не изменяет вида и характера поляризационных кривых. Следовательно, присутствие этих добавок и их природа не оказывают влияния и на кинетические параметры электрохимических реакций. В боратно-карбонатных растворах с добавками бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов наблюдалось интенсивное возрастание поляризации при плотности тока 5 A/cm^2 и характерное для брома и иода окрашивание прианодного слоя, связанное с электроокислением анионов бромидов и иодидов. На втором и третьем линейных участках поляризационные кривые в растворах с бромидом и иодидом совпадают с поляризационными кривыми для других исследованных солей. При сравнении поляризационных кривых, полученных на стационарном и вращающемся аноде обнаружено, что окисление боратно-карбонатного раствора высокой концентрации не сопровождается концентрационной поляризацией.

pH анолита, равное 12,6 единиц, в ходе анодного процесса не изменялось. Критерий Бокриса dE/dpH для области потенциалов электросинтеза (положительнее +1,25 В) равен нулю. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации потенциалоопределяющей реакции для карбонатного раствора и раствора карбоната с тетраборатом калия очень близки. Вве-

дение тетрабората в раствор карбоната, особенно при минусовых температурах электролиза, не отражается на изменении вида и характера поляризационной кривой и значениях кинетических параметров потенциалоопределяющей реакции.

Сопоставление приведенных результатов и обсуждение их в соответствии с представлениями о возможных путях образования перекисных соединений /2/, позволило прийти к выводу о том, что лимитирующей стадией электродного процесса при потенциалах электролиза пероксобората калия является реакция электрохимической десорбции карбонатных ионов.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Т.Торопцева, Н.Е.Хомутов, Т.Е.Рожнова, Изв.вузов СССР, серия Химия и хим. технология, 21, 941 (1978).
2. Н.Е.Хомутов, Проблемы теории электролиза некоторых перекисных соединений, М., Изд-во "Наука", 1975.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

В.В.Трофименко, В.П.Житник, В.С.Коваленко

Днепропетровский государственный университет

Принципиальная особенность задачи идентификации механизма влияния ПАВ на начальные стадии электрокристаллизации металлов состоит в необходимости учета адсорбционных явлений в системе чужеродный электрод - зародыши новой фазы. Решение такой задачи рассмотрено на примере изучения влияния полиакриламида (ПАА) и акриловой кислоты (АК) на кинетику и механизм электролитического зарождения кристаллов меди. Исследование выполнено в сернокислых растворах меди ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) на пирографитовом электроде с использованием двухимпульсного потенциостатического /1/ и импульсного гальваностатического /2/ методов изучения фазообразования.

Факторы, определяющие механизм влияния добавок на за-

рождение меди, могут быть установлены в рамках теории Маркова /3/, (потенциостатический режим, $\eta = \text{const}$) на основании анализа зависимости числа кристаллов N от времени электролиза t и концентрации раствора c . В соответствии с работой /3/ было показано /4/, что при электролизе чистых растворов кинетика образования кристаллов Cu определяется либо числом активных центров катода ($c < 0,4 \text{ M CuSO}_4$), либо скоростью роста зон "исключения зарождения", которые, распространяясь, поглощают активные центры ($c > 0,4 \text{ M CuSO}_4$). Обнаруженная зависимость механизма процесса от концентрации электролита послужила основой для определения путей влияния ПАА и АК на начальные стадии электрокристаллизации Cu .

В условиях определяющей роли зон "исключения зарождения" добавка ПАА (0,2 г/л) вызывает увеличение числа кристаллов Cu и скорости образования зародышей (но лишь спустя определенное время t после установления η) и совершенно не влияет на фазообразование при контроле зарождения числом активных центров катода. Существенно, что время t превышает длительность нестационарного периода процесса. Эти данные показывают, что ПАА не адсорбируется на пирографитовом электроде, а адсорбция добавки на кристаллах Cu оказывается возможной лишь при достижении ими определенных размеров. Сделанные заключения подтверждаются измерениями дифференциальной емкости пирографита и меди в присутствии ПАА. Таким образом, в случае, когда процесс контролируется развитием зон "исключения зарождения", адсорбция ПАА на кристаллах Cu понижает скорость их роста, что приводит к уменьшению размера зон и соответствующему повышению числа действующих активных центров, а значит и числа кристаллов Cu . При контроле зарождения активными центрами влияние ПАА оказывается невозможным, так как добавка не адсорбируется на пирографите и поэтому не может изменить его активность.

Такое же действие ПАА на образование кристаллов Cu наблюдается в гальваностатическом режиме электролиза ($i = \text{const}$). Анализ характерных экстремальных η, t -зависимостей, полученных в 0,2 M CuSO_4 (диапазон $i = 0,5 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$), показал, что ПАА вызывает резкое увеличение числа кристаллов Cu . При этом добавка не влияет на равновесную концентрацию ад-атомов Cu , но существенно удлиняет время зарождения и увеличивает перенапряжение кристаллизации η_k . Приведенные данные находятся в соответствии с фактом отсут-

ствия адсорбции ПАА на пирографите и представлениями об ингибировании добавкой роста зародышей Cu. Понижение скорости роста кристаллов в условиях постоянства i вынуждает процесс идти по пути образования новых зародышей (рост N) на менее активных центрах катода (рост η_k).

Противоположный эффект вызывает добавка АК, в присутствии которой происходит понижение числа кристаллов Cu и скорости фазообразования ($\eta = \text{const}$, $i = \text{const}$). В условиях потенциостатического зарождения АК (0,5 – 1,5 г/л) в 0,8 М CuSO_4 изменяет фактор, контролирующий образование зародышей (скорость развития зон "исключения зарождения" в чистом растворе, число активных центров электрода в растворе с добавкой). Такое влияние АК является следствием ее адсорбции на пирографите, приводящей к зависимости от концентрации добавки к определенному элиминированию активных центров катода. Число активных центров электрода, отвечающее конкретному η , определяется соотношением времени доставки атомов к дозародышевому агрегату (τ_y) и среднего времени жизни атома в рассматриваемом месте электрода (τ_a). Так как АК не влияет на стадию разряда ионов Cu^{2+} , можно считать, что действие добавки связано с увеличением τ_y благодаря резкому торможению поверхностной диффузии ад-атомов Cu. При этом некоторые участки катода, бывшие активными при заданном η в чистом электролите ($\tau_y < \tau_a$), при введении АК элиминируются в связи с тем, что ад-атомы Cu с гибнущих центров успевают уйти прежде, чем к ним будут доставлены новые частицы. Указанный механизм подтверждается также существенным ростом периода нестационарности, весьма чувствительным к поверхностной диффузии ад-атомов.

На основании изложенного можно считать, что в условиях адсорбции АК на катоде поверхностная диффузия перестает играть заметную роль в определении скорости зарождения и процесс всецело определяется прямым разрядом ионов Cu^{2+} в места роста.

Л и т е р а т у р а

1. R.Kaischew, B.Mutaftschiev, *Electrochim.Acta*, 10, 643(1965).
2. И.Гуцов, *Изв. ин-та физикохимии Болг.АН*, 4, 69 (1964).
3. I.Markov, *Thin Solid Films*, 35, 11 (1976).
4. В.В.Трофименко, В.П.Житник, Ю.М.Лошкарев, *Электрохимия*, 15, 1035 (1979).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ПРИ ВЫСОКИХ (0,8-3,0 В) ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Д. М. Турин

Горьковский ордена Трудового Красного Знамени
политехнический институт им. А. А. Жданова

Основой анализа строения двойного слоя и закономерностей адсорбции органических веществ и ионов на металлах платиновой группы является теория обратимых электродов А. Н. Фрумкина /1/. Установлено, что при потенциалах выше 0,6-1,0 В из-за необратимой трансформации кислородной пленки равновесие на границе платиновый металл/раствор не устанавливается и теория обратимых электродов утрачивает силу /2/. Очевидно, возникает необходимость разработки нового подхода к анализу строения двойного слоя и хемосорбции частиц на глубоко окисленных необратимых электродах. Основы такого подхода заложены Графовым и Пекар, получившими адсорбционное уравнение необратимого электрода /3/. Последнее связывает заряд электрода, изменение работы образования поверхности и потенциалы соотношениями, аналогичными уравнениям электрокапиллярности и уравнениям Диппмана.

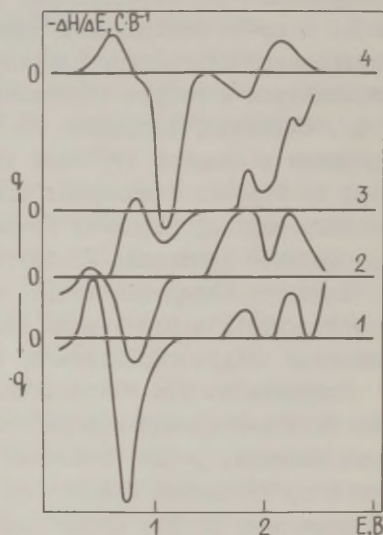
Опираясь на эти соображения, мы предприняли поиск взаимосвязи между изменением работы образования глубоко окисленной платины, родия, палладия и иридия и хемосорбцией ионов и органических веществ на их поверхности /4,5/. За меру изменения работы образования принята твердость по Ребиндеру H , а за относительную характеристику заряда - производная твердости по потенциалу, взятая с обратным знаком. Кроме того, используя метод контактной разности потенциалов (КРП), мы попытались соразмерить изменение поверхностного потенциала в кислородной пленке ($\Delta\chi$, В) с соответствующей поляризацией анода (ΔE , В), полагая, что при $z = 1$ весь скачок потенциала на границе электрод/раствор локализован в анодной пленке /6,7/.

Данное сообщение посвящено обобщению и развитию полученных результатов. Установлено следующее. Для всех исследованных электродов характерны: 1) минимум твердости при потенциалах указанной выше необратимой трансформации кис-

лородной пленки и соответствующая этому смена знака заряда электрода от плюса к минусу; 2) максимум твердости при 1,3–1,4 В (н.в.э.) на родии и иридии, 1,5–1,6 В на палладии и 1,8–2,0 В на платине и соответствующее этому изменение знака с минуса к плюсу; 3) максимум адсорбции органических веществ (спирты, кислоты, нитрилы) в окрестности максимума твердости; 4) полиэкстремальная зависимость адсорбции сульфат-иона и катионов рубидия, цезия и таллия, коррелирующаяся с осцилляциями заряда электродов. Последние отражены на рисунке; 5) изменяющаяся немонотонно в пределах от нуля до единицы зависимость параметра α от потенциала.

Рис. Зависимости изменения заряда Rh (1), Ir (2), Pd (3) и Pt (4) электродов от потенциала в 0,5 МН₂SO₄.

В таблице приведены потенциалы, удовлетворяющие одновременно условиям $dH/dE = 0$ (заряд равен нулю) и $\alpha = 1$ (весь скачок потенциала локализован в анодной пленке), что, по-видимому, позволяет считать табличные величины потенциалами нулевых свободных зарядов (ПНСЗ).



Таблица

Pt	Rh	Ir	Pd
1,3–1,4 В	1,3–1,4 В	1,3–1,4 В	1,4–1,6 В
2,1–2,2 В	2,0–2,1 В	-	-

Полученные данные подтверждают наличие причинной связи между изменением заряда и работы образования поверхности необратимого электрода и хемосорбцией ионов и органических веществ на его поверхности, аналогичной той, которая характерна для обратимых и идеально поляризуемых электродов.

По данным, полученным методом КРП, в формирующиеся на электродах при потенциалах выше 1,0 В пленки под воздействием поля ячейки инжектируется отрицательный заряд, который после прекращения поляризации самопроизвольно стекает на металл /6,7/. Это позволяет рассматривать эти пленки как анодозлектреты, участвующие в компенсации скачка потенциала на границе электрод/раствор.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Потенциалы нулевого заряда, М., Изд-во "Наука", 1979.
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, М., Изд-во "Высшая школа", 1975.
3. Б.М.Графов, Э.В.Пекар, Электрохимия, 8, 514 (1972).
4. Д.М.Турин, В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Электрохимия, 15, 1022 (1979).
5. В.В.Изотова, Л.А.Смирнова, Д.М.Турин, Деп. ОНИТЭХИМ г. Черкассы, 30.01.1981 г., № III, XII-Д81.
6. В.И.Наумов, И.Н.Стародубовская, В.В.Изотова, Д.М.Турин, Электрохимия, 16, 301 (1980).
7. В.В.Изотова, И.Н.Стародубовская, В.И.Наумов, Д.М.Турин, Деп. ОНИТЭХИМ, г.Черкассы, 30.01.81 г., № II2 XII-Д81.

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ТРИПТОФАНА С РОДАНИДОМ НА МЕТАЛЛАХ

М.В.Узлик, И.В.Бесчастная

Днепродзержинский индустриальный институт

Известно, что смесь NH_4SCN или KSCN с триптофаном является эффективным ингибитором растворения железа в разбавленной азотной кислоте /1,2/. Для объяснения механизма действия было высказано предположение, что причиной защитного действия является конкурирующая адсорбция компонентов смеси на поверхности металла. Для подтверждения этого предположения изучена адсорбция смеси триптофана с KSCN на железе армо из разбавленных растворов азотной кислоты.

Адсорбируемость на железе изучена методом измерения импеданса с помощью моста Р 502I по последовательно-параллельной схеме замещения. Подготовка электрода, измерения и расчеты проведены по общеизвестной методике /3/. Установлено, что триптофан адсорбируется на поверхности железа, снижая дифференциальную емкость C в области потенциалов $E = -0,15 - -0,40$ В (н.в.в.). При потенциале максимальной адсорбции $-0,3$ В рассчитаны степени заполнения поверхности и построена экспериментальная изотерма адсорбции. Анализ зависимости степени заполнения от концентрации показал, что адсорбция триптофана на железе описывается уравнением изотермы Фрумкина с аттракционной постоянной I, I (рисунок).

При введении 10^{-4} М KSCN в $0,1$ М раствор HNO_3 емкость железного электрода уменьшается, а при дальнейшем возрастании концентрации роданида C увеличивается. По-видимому, это связано с частичным распадом роданида и взаимодействием поверхности железа с серусодержащими продуктами распада. В связи с этим изотерму адсорбции KSCN на железе построить не удалось.

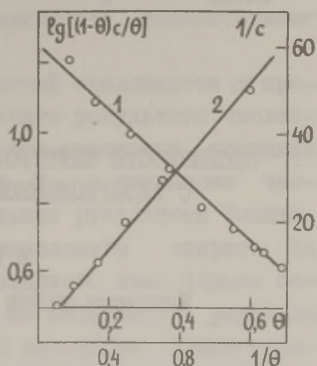
Смесь триптофана с KSCN брали в мольном соотношении $1:2$. Согласно измерениям C в $0,1$ М HNO_3 смесь адсорбируется в области потенциалов $-0,20 - -0,50$ В. Снижение емкости в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ М смеси при потенциале $-0,3$ В составляет 16 мкФ. Для таких же концентраций триптофана и KSCN снижение емкости составляет соответственно 10 и 6 мкФ. Смесь адсорбируется лучше, чем отдельные компоненты.

На ртути наблюдали несколько иную зависимость. Согласно электрокапиллярным измерениям, KSCN является анион-активным веществом и незначительно снижает поверхностное натяжение. Триптофан значительно снижает поверхностное натяжение на восходящей и нисходящей ветвях электрокапиллярной кривой, не смещая ее максимума. Смесь этих веществ снижает поверхностное натяжение в большей мере, чем KSCN, но меньше, чем триптофан. Следовательно, на ртути смесь адсорбируется хуже, чем триптофан.

Анализ экспериментальных данных показал, что адсорбция смеси на железе при потенциале $-0,3$ В удовлетворительно описывается уравнением изотермы Лэнгмюра (рисунок), применимость которой можно объяснить тем, что при совместной адсорбции KSCN с триптофаном возникает прочный адсорбционный слой с высокой степенью заполнения поверхности,

что формально эквивалентно энергетически однородной поверхности.

Рис. Изотермы адсорбции триптофана в координатах $\lg[(1-\theta)c/\theta]$ от θ (1) и смеси триптофана с роданидом калия в координатах I/C от I/θ (2) на железе армко в 0,1 М растворе азотной кислоты.



Несмотря на то, что адсорбция смеси возрастает по сравнению с адсорбцией отдельных компонентов, в смеси наблюдается конкуренция между компонентами, что подтверждается радиометрическими измерениями, проведенными с триптофаном, меченным ^{14}C . При адсорбции смеси радиоактивность образцов, выдержанных в течение часа в растворе смеси, уменьшается по сравнению с образцами, выдержанными в растворе, содержащем только триптофан. Полученные результаты показали, что при довольно значительном изменении состава смеси количество триптофана в адсорбционном слое остается постоянным, на что указывает примерно одинаковая радиоактивность образцов.

Большую адсорбцию смеси на железе по сравнению со ртутью можно объяснить тем, что неподеленные пары электронов азота и серы, входящие в молекулы компонентов смеси, взаимодействуют с d -уровнями железа. На специфический характер адсорбции указывает также значительная остаточная радиоактивность образцов после извлечения их из раствора, тщательной промывки и удаления продуктов коррозии.

Л и т е р а т у р а

1. М.В.Узлюк, Ю.В.Федоров, В.М.Зеленин, Вопросы химии и хим. технологии, Харьков, Изд-во "Вища школа", вып.36, 57 (1974).
2. М.В.Узлюк, Ю.В.Федоров, Л.И.Шатухина, З.В.Панфилова, Н.Т.Выщипан, А.А.Зайкин, Защита металлов, 12, 190 (1976).

3. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА В СИСТЕМАХ С АДсорбЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Е. А. Укше, Н. Г. Букун

Институт новых химических проблем АН СССР

Как было показано Фрумкинм и Мелик-Гайказяном, в присутствии поверхностно-активных частиц, скорость адсорбции которых конечна, возможен эффект адсорбционной релаксации двойного слоя. В этом случае адмитанс электрода описывается уравнением I/ω

$$Y = j\omega C_1 + \left\{ R_2 + (j\omega C_2)^{-1} + (1-j)w_2\omega^{-1/2} \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 - емкости адсорбции ионов фонового электролита (1) и поверхностно-активных частиц (2), R_2 - сопротивление адсорбции и w_2 - константа Варбурга для поверхностно-активных частиц. Используя уравнение (1), можно определить параметры характеристического вектора $\Phi = V_p + jC_p$, где $V_p = I/\omega R_p$. Расчет дает

$$C_p = C_1 + (1 + C_2 w_2 \sqrt{\omega}) / \Sigma, \quad (2)$$

$$R_p = C_2^2 w_2 \sqrt{\omega} / \Sigma, \quad (3)$$

$$\Sigma = (R_2 C_2 \omega + C_2 w_2 \sqrt{\omega})^2 + (1 + C_2 w_2 \sqrt{\omega})^2. \quad (4)$$

Годограф вектора Φ пересекает ось емкостей в двух точках при $\omega = 0$ $C_p = C_1 + C_2$ и при $\omega \rightarrow \infty$ $C_p = C_1$.

Если $R_2 = 0$ (диффузионный контроль адсорбции), уравнение годографа легко приводится к виду

$$[(C_p - C_1) - C_2/2]^2 + [V_p + C_2/2]^2 = C_2^2/2, \quad (5)$$

что соответствует четверти окружности с центром в точке $C_1 + C_2/2$, $-C_2/2$ и радиусом $C_2/\sqrt{2}$. Положение вершины окружности соответствует частоте $\omega_{\text{макс.}} = I/2C_2^2 w_2^2$.

В том случае, если $w_2 = 0$ (кинетический контроль), уравнение годографа принимает вид

$$[(C_p - C_1) - C_2/2]^2 + W_p^2 = C_2^2/4 \quad (6)$$

что соответствует полуокружности радиуса $C_2/2$ с центром в точке $C_1 + C_2/2, 0$. Вершина полуокружности соответствует частоте $\omega_{\text{макс.}} = 1/R_2 C_2$.

Если R_2 и W_2 конечны, то годограф отклоняется от правильной окружности. На рисунке показаны результаты численных расчетов по уравнениям (2)–(6) при различных заданных значениях параметров C_1, C_2, R_2 и W_2 в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Экспериментальные результаты Такахаши /2/ для адсорбции амиллового и гексилового спиртов на ртутном электроде при потенциале катодного пика хорошо согласуются с уравнением (5). Данные по импедансу ртутного электрода вблизи катодного пика при адсорбции децил-сульфата натрия из водно-метанольных смесей дают годографы, отвечающие в зависимости от концентрации фона (Na_2SO_4) как уравнению (5), так и уравнению (6) и промежуточному случаю (конечные R_2 и W_2), когда форма годографа отклоняется от формы правильной окружности.

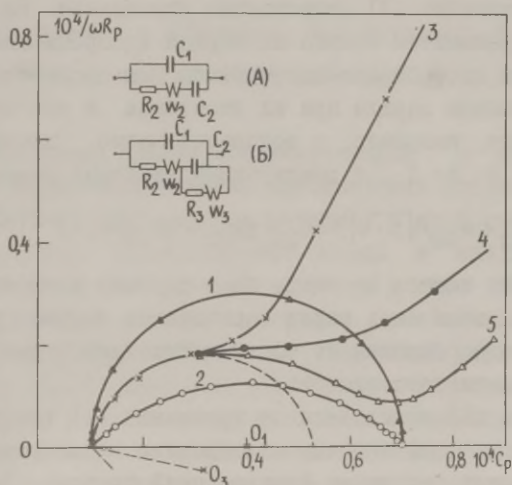


Рис. Годографы вектора Φ . Расчет при $C_1 = 10^{-5}$, $C_2 = 6 \cdot 10^{-5}$. Для схемы А: 1 - $R_2 = 10$; $W_2 = 0$; 2 - $R_2 = 0$; $W_2 = 100$. Для схемы Б: 3 - $R_2 = 1$; $W_2 = 100$; $R_3 = 10$; $W_3 = 100$; 4 - то же, но $W_3 = 1000$; 5 - то же, но $W_3 = 10000$.

Если электрод не идеально-поляризуем и на нем протекает электрохимическая реакция, включающая две адсорбционные стадии, тогда I/I_0

$$Y = j\omega C_I + \left\{ [(I + \xi)^2 x^2 / C_{22}] + (I + q \xi^2) x w_{22} + (I + p \xi^2) R_{22} \right\} / \left\{ (I - q) \xi^2 x^3 w_{22} / C_{22} + \xi^2 x^2 [(I + p) R_{22} / C_{22} + q w_{22}^2] + \xi^2 (p + q) x R_{22} w_{22} + \xi^2 p R_{22}^2 \right\} \quad (7)$$

где $\xi = z(I - z)$; $q = c_{20} \sqrt{D_2} / c_{30} \sqrt{D_3}$; $p = V_{20} / V_{30}$; $R_{22} = RT / (zF)^2 V_{20}$; $C_{22} = (zF)^2 / \mu_d$; $w_{22} = RT / (zF)^2 c_{20} \sqrt{D_2}$; V_{20} , V_{30} - потоки обмена двух адсорбционных стадий, c_{20} , c_{30} - объемные концентрации окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества. Уравнение (7) предполагает, что перенос заряда протекает по частям в две адсорбционные стадии. Но если частичный перенос заряда отсутствует и весь заряд переносится только в одну из двух адсорбционных стадий, тогда уравнение (7) существенно упрощается. Например, если заряд переносится только на первой адсорбционной стадии, т.е. если адсорбированные частицы уже полностью разряжены и переносом заряда при их десорбции и рекомбинации (если речь идет, например, о водороде) можно пренебречь, тогда $\xi \gg I$ и $z \approx I$, а электродный адмитанс равен $I/3$

$$Y = j\omega C_I + \left\{ R_{22} + w_{22} \sqrt{j\omega} + [j\omega C_{22} (p R_{22} + q w_{22} \sqrt{j\omega})^{-1}]^{-1} \right\}^{-1} \quad (8)$$

Уравнение точно такого же вида, но с другими коэффициентами получается, если весь заряд переносится только на второй стадии и адсорбированные частицы отвечают окисленной форме электроактивного вещества.

Уравнение (8) отличается от уравнения (1) тем, что емкость в адсорбционной цепочке шунтирована элементами R_{22} и $w_{22} \sqrt{j\omega}$, характеризующими фарадеевский процесс (перенос заряда). Таким образом, фарадеевский импеданс в случае сильной поверхностной активности разряжающихся частиц всегда включает в себя релаксацию двойного электрического слоя.

Результаты численного расчета годографа вектора Φ для рассматриваемой ситуации также показаны на рисунке. Они отличаются от годографов чистой адсорбции наличием лишь одной точки пересечения с осью емкостей, отвечающей части ем-

кости двойного слоя, определяемой электростатической адсорбцией ионов фона. При понижении частоты годограф отклоняется от дуги правильной окружности.

Л и т е р а т у р а

1. Б.М.Графов, Е.А.Укше, Электрохимические цепи переменного тока, М., Изд-во "Наука", 1973.
2. K.Takahashi, Electrochim. Acta, 13, 1609 (1968).
3. Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Твердые электролиты, М., Изд-во "Наука", 1977, с. 132-133.

АДСОРБЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНОВ МЕДИ И СТРУКТУРУ ДИСПЕРСНЫХ МЕДНЫХ ОСАДКОВ

Е.Е.Усольцева, А.В.Помосов, И.Б.Мурашова, Н.В.Карп
Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

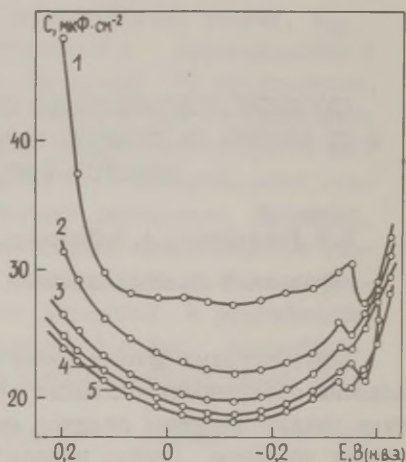
Литературные данные свидетельствуют о существенном влиянии поверхностноактивных органических добавок на структуру рыхлых катодных осадков металлов и свойства металлических порошков. Однако нередко выводы и наблюдения ряда авторов носят противоречивый характер и лишь в отдельных работах структура дисперсных осадков, полученных в присутствии ПАВ, сопоставляется с адсорбционными характеристиками добавки /1,2/. Адсорбция ПАВ на электроде приводит к ингибированию разряда ионов металла и пассивированию поверхности осадка, что должно оказать влияние на процесс электрокристаллизации дисперсного металла. В связи с этим адсорбционное поведение поливинилового спирта (ПВС) на медном электроде было сопоставлено с его влиянием на кинетику разряда ионов меди и структуру дисперсного медного осадка.

Для исследования адсорбции ПВС использовали метод измерения дифференциальной емкости C с помощью моста переменного тока. Во избежание затруднений, связанных с трактовкой результатов измерения емкости электрода при проте-

вании электрохимических реакций, интервал исследуемых потенциалов был ограничен значениями $+0,25 - -0,45$ В (н.в.э.). С этой же целью измерение C проводили в растворе $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с различными количествами ПВС в отсутствии ионов меди в электролите.

Поливиниловый спирт, адсорбируясь на медном электроде, уменьшает емкость двойного слоя во всем интервале исследуемых потенциалов E (рисунок). Снижение C тем больше, чем выше концентрация ПВС в электролите. Потенциал максимальной адсорбции ПВС на меди определен по минимуму на C, E -кривых и равен $-0,13$ В, а концентрацией насыщения является $0,05$ г/л.

Рис. C, E -кривые медного электрода в растворе $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавкой ПВС: 1 - 0; 2 - $0,001$; 3 - $0,005$; 4 - $0,01$; 5 - $0,05$ г/л.



Из экспериментальных C, E -кривых по методике /3, 4/ производился расчет степени заполнения θ и ψ_1 -потенциала в зависимости от E и концентрации

ПВС. В результате расчетов получены зависимости заряда электрода от E , степени заполнения от E , ψ_1 -потенциала от E для электролитов с концентрацией ПВС $0,001$; $0,005$; $0,01$; $0,05$ г/л, а также зависимость ψ_1 -потенциала от степени заполнения. Зависимости θ от E и ψ_1 -потенциала от E для каждой концентрации ПВС имеют максимум при потенциале максимальной адсорбции. С ростом концентрации ПВС степень заполнения и ψ_1 -потенциал растут во всем интервале исследуемых потенциалов электрода. По мере возрастания степени заполнения ψ_1 -потенциал стремится к своему максимальному значению, равному $+0,25$ В.

В присутствии ПАВ изменяется также энергия активации

электрохимического процесса ΔU . Выражение для расчета ΔU выведено из уравнений теории замедленного разряда с учетом концентрационных изменений в приэлектродном слое и ψ_1 -потенциала

$$\Delta U = -RT \ln \frac{i_e \cdot i_{\text{пр}} \cdot e^{(i_{\text{пр}} - i)}}{i \cdot i_{\text{пр}} \cdot e^{-i_e}} - zF \psi_1 + \alpha zF \Delta \psi_1,$$

где i и $i_{\text{пр}}$ - рабочая и предельная диффузионная плотности тока в чистом электролите; i_e и $i_{\text{пр}} e$ - то же самое в присутствии ПАВ.

При расчете использованы экспериментальные i, E -зависимости для чистого раствора и растворов с добавками ПВС, а также ранее определенные значения ψ_1 -потенциала. При степенях заполнения $\Theta > 0,6$ энергия активации резко возрастает. Сравнительная оценка доли ΔU и ψ_1 -потенциала в процессе торможения разряда ионов меди в присутствии ПВС указывает на решающую роль ΔU при $\Theta \geq 0,8$.

Морфология дисперсного осадка меди, которую изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа и свойства медных порошков изменяются в присутствии ПВС следующим образом. При неполном заполнении поверхности электрода молекулами ПВС в результате ее частичной пассивации осадок неравномерно распределен по поверхности электрода. При этом образуются дендриты с длинными тонкими иглами, имеющие очень развитую структуру. При концентрациях ПВС, соответствующих высоким степеням заполнения поверхности электрода молекулами добавки, осадок равномерно распределен по поверхности электрода, а дендриты покрыты множеством мелких отростков округлой формы. Средний размер частиц порошка, определенный по результатам ситового анализа, уменьшается на 11% и повышается однородность порошка. Выравнивание свойств частиц связано с возрастанием энергетической однородности поверхности в результате ее полной пассивации. Кроме этого наблюдается повышение текучести медного порошка и снижение его дендритности (степени развитости), что является следствием резкого торможения разряда ионов меди, определяющего скорость роста вершин дендритов.

Л и т е р а т у р а

И. Н. А. Смагунова, Е. Я. Бесидовский, А. К. Юдина, Порошковая металлургия, № 2 (8), 49 (1962).

2. М.А. Лошкарев, В.И. Лавриненко, Вопросы химии и химической технологии, Харьков, Изд-во Харьковского гос. ун-та, вып. 28, 99 (1973).
3. Ф.И. Данилов, В.Ф. Волошин, Л.Г. Сечин, Вопросы химии и химической технологии, Харьков, Изд-во Харьковского гос. ун-та, вып. 46, 62 (1977).
4. Ф.И. Данилов, В.Ф. Волошин, Химическая технология, Харьков, Изд-во Харьковского гос. ун-та, вып. 17, 47 (1971).

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

З.Н. Ушакова, В.Ф. Иванов
Тульский политехнический институт

Для количественной оценки состояния двойного электрического слоя на границе свинец - концентрированные водные растворы солей, особенно необходимо знание потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) свинцового электрода.

Прямые экспериментальные методы не дали возможности оценить п.н.з. свинца в случае концентрированных растворов. Поэтому мы провели приближенную оценку п.н.з. Рв -электрода для концентрированных водных растворов электролитов следующим способом.

Как показано в работе /1/ кривые зависимости емкости плотной части двойного электрического слоя от плотности заряда для многих твердых металлов и ртути в случае специфически неактивных электролитов очень близки между собой при значительных отрицательных зарядах поверхности. Исходя из этого можно предположить, что природа металла незначительно влияет на структуру двойного слоя при больших отрицательных зарядах поверхности ($q = q'$, где $q' = -16,0 - -18,0$ мкКл/см²). Используя эти соображения, мы предположили, что структура плотной части двойного электрического слоя на свинце в водных растворах электролитов близка к структуре плотной части двойного слоя на ртути при таких же зарядах. На основании этого при $q = q'$ разности потенциалов между значениями для данной концентрации водного раст-

Таблица

Электро- лит	С, г-экв/л	Hg-электрод				Pb-электрод			
		$E_{q=0}, В$ (нас.к.э.)	$\Delta E_{q=0}, В$ (по отн. к 0,01N KF)	$E_{q'}, В$ (нас.к.э.)	$\Delta E_{q'}, В$ (по отн. к 0,01N KF)	$E_{q=0}, В$ (нас.к.э.)	$\Delta E_{q=0}, В$ (по отн. к 0,01N KF)	$E_{q'}, В$ (нас.к.э.)	$\Delta E_{q'}, В$ (по отн. к 0,01N KF)
KF+H ₂ O	0,01	-0,434	0	-1,514	0	-0,81	0	-1,78	0
	0,1	-0,434	0	-1,454	+0,06	-0,81	0	-1,72	+0,06
	1,0	-0,435	-0,001	-1,395	+0,119	-0,815	-0,005	-1,66	+0,119
	4,0	-0,443	-0,009	-1,350	+0,164	-0,820	-0,010	-1,616	+0,164
	8,0	-0,448	-0,014	-1,300	+0,214	-0,830	-0,020	-1,566	+0,214
Na ₂ SO ₄ + + H ₂ O	0,01	-0,440	-0,006	-1,35	0	-0,89	-0,08	-1,70	0
	0,1	-0,440	-0,006	-1,33	+0,02	-0,89	-0,08	-1,68	+0,02
	1,0	-0,450	-0,016	-1,30	+0,05	-0,90	-0,09	-1,65	+0,05
	2,5	-0,455	-0,021	-1,28	+0,07	-0,91	-0,10	-1,63	+0,07
NaClO ₄ + + H ₂ O	0,01	-0,455	-0,021	-1,39	0	-0,95	-0,14	-1,83	0
	1,0	-0,505	-0,071	-1,28	+0,11	-1,00	-0,19	-1,72	+0,11
	4,45	-0,553	-0,119	-1,23	+0,16	-1,02	-0,21	-1,67	+0,16
	9,3	-0,62	-0,186	-1,20	+0,19	-1,03	-0,22	-1,64	+0,19

$q' = -18,0$ мкКл/см² для растворов KF ; $q' = -16,0$ мкКл/см² для растворов Na₂SO₄ и NaClO₄.

вора электролита и для 0,01N раствора на ртутном и на свинцовом электродах должны быть примерно одинаковыми. Заряд поверхности электрода определяли численным интегрированием C, E -кривых по уравнению

$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE \quad (I)$$

Так как п.н.з. ртутного электрода в водных растворах таких солей, как KF , Na_2SO_4 и $NaClO_4$ при различных концентрациях известны [2,3], то, определив заряды поверхности электрода при данных потенциалах по уравнению (I), построили q, E -кривые для ртути. По этим зависимостям определяли при достаточно большом отрицательном заряде разности потенциалов между значениями для данной концентрации водного раствора электролита и для 0,01N раствора той же соли на Hg .

q, E -кривые для концентрированных растворов тех же солей на свинце были определены следующим образом. Исходя из высказанного выше предположения о близости структуры плотной части двойного слоя на ртути и свинце при $q = q'$ мы перенесли найденные для ртути разности потенциалов между $E_{q=q'}$ данной концентрации раствора электролита и 0,01N раствора той же соли на Pb -электрод для аналогичной соли. Получив $q = q'$ методом обратного интегрирования C, E -кривой свинца от $E_{q=q'}$, найдены заряды поверхности электрода при данных потенциалах и построены q, E -зависимости для Pb -электрода. Таким способом были приближенно определены п.н.з. свинца в водных растворах таких солей, как Na_2SO_4 , $NaClO_4$ и KF различной концентрации, включая насыщенные (таблица).

Л и т е р а т у р а

1. А.Фрумкин, В.Дамаскин, Н.Григорьев, И.Баготская, *Electrochimica Acta*, **19**, 2, 69, 75 (1974).
2. Н.И.Мелехова, В.Ф.Иванов, Б.Б.Дамаскин, *Электрохимия*, **5**, 613 (1969).
3. Н.И.Мелехова, Канд. диссертация, Тула, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

Ю.Ф.Фатеев, Л.И.Антропов, С.А.Иванова, В.В.Назаренко

Киевский политехнический институт

В настоящее время опубликовано большое количество работ, в которых исследовано влияние состава раствора, природы и свойств металлов на механизм и кинетику адсорбции органических и неорганических ПАВ. В то же время исследованиям влияния адсорбции ПАВ на свойства поверхности твердых электродов уделено еще недостаточно должного внимания, особенно изучению влияния адсорбции ПАВ на свойства поверхности полупроводниковых материалов, обладающих p - n переходами и изучению адсорбции ПАВ на поверхности тонких пленок металлов как из объемов растворов, так и из тонких слоев электролитов.

Адсорбция ПАВ, которые могут быть донорами и акцепторами электронов, а также молекул воды, приводит к образованию различного по значению и знаку пространственного заряда под поверхностью полупроводниковых материалов, что ведет либо к уменьшению проводимости, либо к изменению типа проводимости, либо к появлению токов утечки, которые могут появиться также и за счет ионизации тонкой ($0,001 - 0,01$ мкм) пленки воды. Эта пленка появляется на поверхности материалов даже при нормальной относительной влажности (60 - 70%). Изменение проводимости и появление токов утечки приводит к выходу из строя полупроводниковых приборов. При изучении адсорбции ПАВ на алюминиевой металлизации кремния необходимо также учитывать и тот факт, что при контакте с кремнием p -типа алюминий находится под катодной поляризацией, а при контакте с кремнием n -типа — под анодной.

Все выше перечисленные факты показывают сложность и важность изучения адсорбции ПАВ и молекул воды на алюминиевой металлизации и на кристаллах кремния, так как знания о влиянии адсорбции ПАВ и воды на поверхностные свойства твердых электродов позволят исключить образование инверсионных слоев и стабилизировать поверхность полупроводниковых материалов.

Склонность поверхности алюминия к адсорбции воды оценивалась по величине угла смачивания поверхности металла водой. Исследования показали, что если поверхность алюминия обработать спиртовыми растворами бензиламина и гексаметилендиамина, то гидрофобность поверхности повышается, если обработать спиртовыми растворами морфолина, триэтаноламина и добавкой аминного типа ИПШ, то гидрофобность снижается. При нанесении на необработанную поверхность алюминия капли водных растворов исследуемых аминов, угол смачивания уменьшается, т.е. при одновременном воздействии на поверхность алюминия воды и ПАВ все изученные амины усиливают гидратацию поверхности металла.

На основании электрохимических измерений и снятия ИК-спектров в отраженном свете было установлено, что адсорбция аминов на алюминии зависит от способа изготовления тонких пленок металла. Оказалось, что наибольшую реакционную активность к исследуемым аминам и к воде проявляет пленка алюминия, полученная электроннолучевым испарением (ЭЛИ), меньшую активность проявляет пленка, полученная термоионным напылением (ТИН) алюминия, и наименее реакционноактивна - фольга из прокатанного алюминия. Такой характер изменения активности поверхности алюминия от способа изготовления пленок обусловлен тем, что, как показала растровая электронная микроскопия, при ЭЛИ пленка имеет столбчатое строение с хорошо развитой поверхностью и с наличием большого числа капилляров. Это ведет к увеличению активности алюминия как за счет физических, так и химических сил взаимодействия с аминами. Пленки, полученные ТИН и прокаткой, имеют сглаженную поверхность, поэтому их реакционная активность меньше. Проведенные исследования также показали, что обработка поверхности алюминия спиртовым раствором добавки ИПШ ведет к уменьшению концентрации воды на поверхности металла. Этот вывод несколько не согласуется с данными, полученными при измерении угла смачивания.

Поскольку проводимость является важной характеристикой свойств поверхности полупроводниковых материалов, то было исследовано влияние аминов на величину токов утечки и на пороговое напряжение. Оказалось, что при обработке поверхности кремния спиртовыми растворами аминов только обработка раствором триэтаноламина вызывает увеличение токов утечки (до обработки $0,55 \cdot 10^{-12}$ А, после обработки - $0,41 \cdot 10^{-8}$ А), т.е. при адсорбции этого амина электроны приоб-

ретают возможность к миграции по поверхности электрода. Адсорбция добавки ИПШ ведет даже к некоторому снижению величины токов утечки (от $1,5 \cdot 10^{-12}$ А до $0,4 \cdot 10^{-12}$ А). При этом на величину токов утечки влияет не только состав ПАВ, но и природа растворителя. Так, если при обработке ацетоновым и спиртовым растворами поверхности кремния величина тока для добавки ИПШ уменьшается, то при обработке диоксановым раствором величина тока не изменяется.

Измерение величины порогового напряжения показало, что при обработке поверхности тестовых кристаллов спиртовыми растворами морфолина, бензиламина и трибензиламина происходит резкое изменение величины порогового напряжения, недопустимое в полупроводниковой технике. Обработка поверхности растворами гексаметилендиамина и добавкой ИПШ почти не оказывает влияния на величину порогового напряжения.

Таким образом, поскольку обработка спиртовым раствором добавки ИПШ поверхности алюминия снижает гидратацию поверхности металла, а при обработке поверхности кристалла кремния отрицательные изменения электрофизических параметров кристалла не наблюдаются, то добавка ИПШ может быть рекомендована в качестве ингибитора атмосферной коррозии полупроводниковых приборов с алюминиевой металлизацией на основе кремния.

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ КИНОЛИНА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕЕ СВЯЗЬ СО СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ

Ю. В. Федоров, А. Н. Иванова, Н. Ф. Коваленко

Днепродзержинский индустриальный институт

Адсорбцию производных кинолина на железе активно изучали в I М H_2SO_4 при $25^\circ C$ методом измерения дифференциальной емкости с помощью моста Р-568. Электродом являлась пластинка, впаянная в молибденовое стекло, с коаксиальным вспомогательным электродом в виде платиновой сетки. Измерения проводили на частоте 1000 Гц в атмосфере очищенного водорода.

Результаты измерений импеданса электрода, полученные по последовательной схеме замещения, пересчитывались на параллельную с учетом сопротивления раствора $/I/$. Полученные зависимости емкости C от потенциала E показали, что хинолин и его одно- и двуметильные замещенные адсорбируются на поверхности железа, снижая величину емкости электрода (таблица). Для потенциала максимальной адсорбции $-0,40$ В (н.в.э.) были рассчитаны степени заполнения поверхности электрода θ . По зависимости θ от C при том же E было найдено, что адсорбция изученных производных хинолина может быть описана изотермой Темкина. Коэффициенты неоднородности поверхности возрастают при переходе от хинолина к метилзамещенным и почти не меняются при переходе к диметилхинолинам.

Таблица

Адсорбционные параметры замещенных хинолина
при потенциале $-0,4$ В (н.в.э.).

№	Соединение	C , мкФ/см ² для $c=10^{-2}$ М	θ	r
1.	Хинолин	7	0,5	5,8
2.	2-метилхинолин	10	0,71	11,7
3.	4-метилхинолин	18	0,90	7,8
4.	6-метилхинолин	19	0,88	10,6
5.	2,4-диметилхинолин	17	0,95	5,8
6.	2,6-диметилхинолин	19	0,74	6,4
7.	2,7-диметилхинолин	22	0,83	6,0
8.	2,8-диметилхинолин	11	0,80	5,7

Как видно из таблицы, на величину θ большое влияние оказывает положение и число метильных групп в молекуле хинолина. Для количественной характеристики этого влияния был произведен расчет электронной плотности q_r на атоме азота в молекуле хинолина и его замещенных, так как адсорбция этих соединений на железе, по-видимому, должна осуществляться через азот.

Исходя из экспериментальных и расчетных величин нулевой точки железа $/2,3/$, его поверхность в 1 М серной кислоте должна быть заряжена положительно. Молекула хинолина, являющегося слабым основанием, в кислой среде должна быть полностью протонизирована, следовательно, электростатичес-

кая адсорбция маловероятна. Адсорбция осуществляется в основном за счет неподеленной пары электронов у азота и должна возрастать с увеличением q_T .

Расчет электронной плотности на атоме азота для протонированной формы молекул был проведен методом молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля с использованием параметров гетероатомов /4/. Как видно из рисунка, между Θ и q_T существует линейная зависимость, нарушаемая только для 4-метилхинолина.

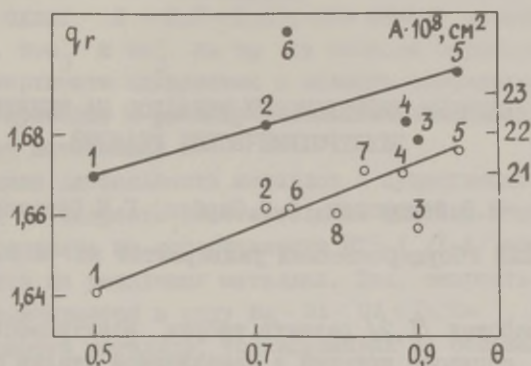


Рис. Зависимость Θ от величины электронной плотности q_T на атоме азота (o) и от молярной поверхности A (●) замещенных хинолина. Цифры на рисунке соответствуют номерам соединений в таблице.

Для установления влияния размеров молекул на адсорбируемость были использованы величины молярной поверхности A замещенных хинолина, взятые из работы /5/. Однако линейная зависимость между Θ и A нарушается для трех соединений (рисунок). По-видимому, это связано с различной ориентацией молекул на поверхности железа. Следовательно, адсорбция метилзамещенных хинолина преимущественно определяется величиной электронной плотности на азоте, зависящей от строения молекул рассмотренных соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.

2. Л.И.Антропов, Теоретическая электрохимия, М., Изд-во "Высшая школа", 1975.
3. В.В.Батраков, Н.И.Наумова, Электрохимия, 15, 551(1979).
4. М.В.Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, М., Изд-во "Химия", 1969.
5. А.И.Алпыбева, А.П.Дорохов, С.З.Левин, Защита металлов, 10, 688 (1974)

ВЛИЯНИЕ ЛИОФИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Н.В.Федорович, Ф.С.Сарбаш, Г.Н.Ботухова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В работах /1,2/ развита теория электровосстановления анионов, согласно которой в замедленной стадии разряда участвует две частицы — анион и донор протона различной природы. Для этой группы реакций — реакций восстановления анионов второй группы впервые показано, что влияние различной гидрофильности (лиофильности) металлов на кинетику электрохимических реакций связано не только с изменением адсорбционных свойств электродов при наличии специфической адсорбции растворителя, но зависимость скорости реакции от степени лиофильности в значительно большей степени определяется непосредственным участием адсорбированных молекул растворителя в стадии электронного переноса, поскольку элементарный акт разряда сводится к одновременному переходу электрона и протона от молекулы растворителя к разряжающемуся аниону. В этом случае скорость реакции при отрицательных зарядах поверхности электрода, когда можно пренебречь энергиями специфической адсорбции всех частиц, кроме молекул растворителя (G_p) определяется уравнением /1/

$$i = k_{cA} \exp \left(- \frac{z_A F}{RT} \psi_1 \right) \exp \left[- \frac{\alpha F (E - \psi_1)}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1-\alpha) G_p}{RT} \right] \cdot (I)$$

При переходе от металла I к другому II при $E = \text{const}$ скорость реакции изменяется в соответствии с уравнением

$$\lg i_{\text{I}} - \lg i_{\text{II}} = \frac{(\alpha - z_A)F}{2,3RT} [\psi_1^{\text{I}} - \psi_1^{\text{II}}] + \frac{(1-\alpha)}{2,3RT} [G_{\text{P}}^{\text{I}} - G_{\text{P}}^{\text{II}}] . \quad (2)$$

Если металлы имеют практически одинаковые значения п.н.з., то скорость реакции будет больше на более лиофильном металле. Этот вывод был подтвержден при исследовании реакций восстановления анионов BrO_4^- и CrO_4^{2-} на электродах из Hg и Sb, а также на электродах из сплавов In/Ga и Tl/Hg. Увеличение скорости реакции вследствие увеличения гидрофильности металлов может быть столь большим (при $i = \text{const}$ сдвиг $E = 0,7 - 1 \text{ В}$), что начало восстановления, например, BrO_3^- и NO_3^- на Hg из области отрицательных зарядов поверхности сдвигается в область положительных зарядов, что приводит к резкому изменению зависимости скорости реакции от потенциала E .

Влияние лиофильности металлов с существенно различными п.н.з. на скорость восстановления анионов второй группы можно определять по сопоставлению ИТЗ-I /I-4/ восстановления анионов на различных металлах. Так, скорость разряда BrO_3^- увеличивается в ряду $\text{Hg} < \text{Bi} < \text{Cd} < \text{In/Ga}$, причем ряд гидрофильности металлов, установленный на основании кинетических исследований совпадает с рядом гидрофильности, полученным из адсорбционных измерений. С увеличением величины отрицательного заряда поверхности электродов различия в ИТЗ-I уменьшаются, но сохраняются и при таких отрицательных зарядах поверхности, когда из адсорбционных измерений нельзя установить специфического взаимодействия молекул воды с металлом.

Согласно соотношению (2), величина G_{P} в первом приближении не зависит от природы разряжающегося аниона, так как характеризует энергетическое состояние молекул растворителя, участвующих в элементарном акте разряда в качестве донора протона и разность величин $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ для двух металлов не зависит от природы восстанавливаемых анионов. Этот вывод был подтвержден определением $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ при переходе от Hg к Bi для реакций разряда BrO_4^- и BrO_3^- .

Рост скорости восстановления аниона BrO_4^- с увеличением степени лиофильности металлов установлен также в метиловом спирте при переходе от ртути к висмуту. Необходимо отметить, что увеличение специфического взаимодействия молекул растворителя с электродом может приводить не только

к увеличению скорости разряда, но и к изменению природы электродного процесса. Так, в H_2O и CH_3OH на ртути BrO_4^- восстанавливается до BrO_3^- , а затем при более отрицательных потенциалах происходит восстановление BrO_3^- до Br^- , в то время как на более лиофильном электроде — In/Ga BrO_4^- восстанавливается непосредственно до Br^- .

Если донором протона при восстановлении однозарядного аниона будет NH_4^+ , то изменение скорости реакции разряда анионов второй группы будет определяться только изменением строения двойного электрического слоя. При участии H_3O^+ в качестве донора протона скорость реакции определяется уравнением /1,2/

$$i = k c_A c_{\text{H}_3\text{O}^+} \exp \left[- \frac{\alpha F(E - \psi_1)}{RT} \right] \exp \frac{\alpha c_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \quad (3)$$

и, следовательно, скорость разряда будет возрастать при переходе к более гидрофильному металлу вследствие адсорбции на электродах продукта реакции — воды. Следует отметить, что некоторые данные по зависимости скорости разряда иона гидроксония на разных металлах необходимо, по-видимому, рассмотреть на основе развиваемых представлений о влиянии лиофильности металлов на стадии разряд-ионизации электрохимической реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Федорович, Ф.С.Сарбаш, ДАН СССР, 255,1566 (1980).
2. Н.В.Федорович, Ф.С.Сарбаш, ДАН СССР, 243, 1231 (1978).
3. Н.В.Федорович, Ф.С.Сарбаш, Э.И.Михайлова, В.К.Исупов, В.В.Гаврилов, *Электрохимия*, 15, 587 (1979).
4. Н.В.Федорович, *Итоги науки и техники, Электрохимия*, Т. 14, М., 1979, с. 5.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Хабалов, Н. К. Горчакова, Н. Г. Крупенин, В. Ю. Глуценко
Дальневосточный государственный университет

Известно, что адсорбция органических веществ на различных жидких и твердых электродах максимальна в области потенциала нулевого заряда (т.н.з.) и заметно уменьшается при их поляризации вследствие вытеснения с заряженной поверхности молекул органических веществ молекулами воды, имеющими более высокую поляризуемость. Среди твердых электродов в практике широко используются углеграфитовые, однако, систематическому исследованию на них адсорбции органических веществ не уделялось достаточного внимания.

Одним из методов изучения адсорбции органических веществ на твердых электродах является измерение емкости методом спада потенциала. Для электродов с развитой поверхностью становится возможным использование прямых адсорбционных измерений. Изучена адсорбция представителей различных классов органических веществ из их водно-солевых растворов на графитовом электроде методом спада потенциала. Изотермы адсорбции, рассчитанные из емкостных измерений, сопоставлены с изотермами адсорбции, полученными из прямых адсорбционных измерений, проведенных в условиях жидкостной адсорбционной хроматографии. В последнем случае использовалась проточная электрохимическая ячейка, которая одновременно являлась адсорбционной колонкой. В качестве электродов большой поверхности здесь использовали графит ос.ч. и сажу ДГ-100 фракцией 0,16-0,25 мм.

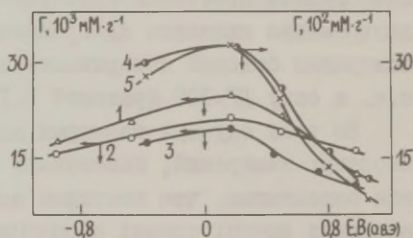
Во всех случаях изотермы адсорбции, рассчитанные из емкостных измерений, показывают более низкие значения степени заполнения, чем изотермы адсорбции, рассчитанные на основании данных прямых адсорбционных измерений. По нашему мнению, это является следствием сложного характера зависимости между поверхностной концентрацией и емкостью графитового электрода, поверхность которого, как правило, физически и химически неоднородна.

При использовании проточной электрохимической ячейки с электродами большой поверхности становятся возможными прямые измерения адсорбции органических веществ в широком интервале потенциалов поляризации электродов. Область потенциалов, когда процессы разряда и ионизации молекул воды не сопровождаются видимым газовыделением, в нейтральных растворах электролитов составляет $-1,4 - +1,6$ В (о.в.э.).

Максимум адсорбции нейтральных молекул *n*-гексанола, бензилового спирта, циклогексанола, нитробензола, бензола на графитовом и сажевом электродах в растворе $0,1$ N Na_2SO_4 находится в пределах $0,0-0,4$ В. Эта область потенциалов соответствует двойнослойной области изученных электродов. В этой же области потенциалов, согласно результатам емкостных измерений и литературных данных, находится минимум низкопористого графитового электрода.

При анодной и катодной поляризации как графита, так и сажи происходит постепенное уменьшение адсорбции органических веществ. Характер зависимости величины адсорбции от потенциала поляризации показывает, что адсорбционное поведение органических веществ связано с их физико-химическими свойствами. Так, например, в случае указанных спиртов при анодной поляризации наибольшее изменение адсорбции наблюдается для *n*-гексанола (рисунок, кривые 1, 2). Различие в адсорбционном поведении изученных спиртов на поляризованной поверхности авторы объясняют, основываясь на анализе термодинамических параметров адсорбции.

Рис. Зависимость адсорбции от потенциала поляризации: 1 - *n*-гексанол - графит - $0,1$ N Na_2SO_4 , $c_0 = 15$ мм/л; 2 - бензиловый спирт - графит - $0,1$ N Na_2SO_4 , $c_0 = 15$ мм/л; 3 - нитробензол - графит - $0,1$ M KNO_3 , $c_0 = 5$ мм/л; 4 - нитробензол - сажа - $0,1$ M KNO_3 , $c_0 = 5$ мм/л; 5 - нитробензол - сажа - 1 M KNO_3 , $c_0 = 5$ мм/л.



Изучено влияние состава электролита на примере адсорбции нитробензола в анодной области потенциалов. Адсорбция нитробензола уменьшается пропорционально увеличению адсорбируемости анионов в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$. Увеличение концентрации фонового электролита приводит к уменьшению адсорбции органических веществ на поляризованном адсорбенте (кривые 4,5), причем с ростом потенциала как в анодную, так и катодную сторону относительно потенциала максимальной адсорбции различие в адсорбционном поведении более заметно.

Рассмотрено влияние генезиса и неоднородности поверхности углеродного материала на электроадсорбционные свойства сажи и графита. Из рисунка (кривые 3,4) на примере нитробензола видно, что при потенциалах, равноудаленных от значений максимальной адсорбции, уменьшение величины адсорбции для сажи составляет 66,3% , для графита - 38,6%.

ОБ ЭФФЕКТЕ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Д. И. Харцац

Институт электрохимии АН СССР

Известно, что молекулы ряда органических веществ могут адсорбироваться на поверхности в различных ориентациях, причем, как было впервые указано А.Н.Фрумкиным, при изменении объемной концентрации адсорбата преимущественная ориентация адсорбированных молекул может изменяться. Переориентация адсорбированных молекул может также происходить при изменении потенциала адсорбирующей поверхности. Возможность переориентации адсорбированных органических молекул исследовалась в большом числе экспериментальных и теоретических работ. Общий вывод, который можно сделать из этих работ, заключается в том, что для достаточно сильных аттракционных взаимодействий между молекулами переориентация адсорбированных молекул, а также и двумерная конденсация происходят скачкообразно и носят характер фазового перехода первого рода.

Уравнения, описывающие изотерму адсорбции взаимодействующих молекул, которые могут находиться на поверхности в двух различных ориентациях, были получены Парри и Парсонсом путем феноменологического обобщения изотермы Фрумкина и изотермы Флори-Хаггинса и имеют вид

$$V_1 c = [\theta_1 / (1 - \theta_1 - \theta_2)^n] \exp(-2a_1 n \theta_1 - 2a_{12} n \theta_2) \quad (1)$$

$$V_2 c = [\theta_2 / (1 - \theta_1 - \theta_2)^m] \exp(-2a_2 m \theta_2 - 2a_{12} m \theta_1) \quad (2)$$

Здесь θ_1 и θ_2 - степени покрытия для двух различных ориентаций, n и m - числа адсорбционных мест, занимаемых молекулой в соответствующей ориентации, c - объемная концентрация адсорбата, V_1 и V_2 - адсорбционные коэффициенты, a_1 , a_2 и a_{12} - константы, описывающие взаимодействие между молекулами, находящимися в ориентации 1, ориентации 2 и перекрестное взаимодействие. Уравнения (1) и (2) могут быть также найдены из условий термодинамического равновесия $\partial F / \partial \theta_1 = 0$ и $\partial F / \partial \theta_2 = 0$, где F - свободная энергия адсорбционной системы, которая может быть рассчитана методами статистической термодинамики и для рассматриваемой системы имеет вид

$$F = kT \Gamma_\infty [-a_1 \theta_1^2 - a_2 \theta_2^2 - 2a_{12} \theta_1 \theta_2 + (\theta_1/n) \ln(\theta_1/V_1 c) + (\theta_2/m) \ln(\theta_2/V_2 c) + (1 - \theta_1 - \theta_2) \ln(1 - \theta_1 - \theta_2) + \theta_1(n-1)/n + \theta_2(m-1)/m] \quad (3)$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура, Γ_∞ - предельное число адсорбционных мест на единице площади поверхности. В настоящей работе исследовался характер зависимостей $\theta_1(c)$, $\theta_2(c)$ и $\Gamma(c)$, определяемый уравнениями (1) и (2) при различных значениях параметров a_1 , a_2 и $\beta = V_1/V_2$. Считалось для простоты, что $a_{12} = 0$, однако, как показывает исследование, полученные результаты справедливы и для общего случая $a_{12} \neq 0$.

Исследование показало, что в определенной области пространства параметров a_1 , a_2 и β зависимости степеней заполнения $\theta_1(c)$ и $\theta_2(c)$ изображаются двумя несвязанными друг с другом кривыми - основной, выходящей при $c \rightarrow 0$ из точек $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = 0$, и второй кривой, имеющей вид замкнутой петли.

В том случае, когда размер петлевой ветви изотермы достаточно велик, в адсорбционной системе должен реализо-

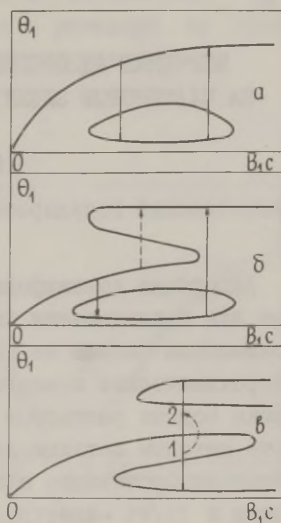
ваться "бипереход" - пара связанных переходов переориентации (рисунок, а). При этом двумерная конденсация носит двухстадийный характер.

Показано, что в рассматриваемой системе может происходить блокировка фазового перехода на S-образном участке изотермы, аналогичного фазовому переходу на изотерме Фрумкина. Это связано с тем, что термодинамически более выгодным оказывается обход S-образного участка изотермы путем перескока на петлевою ветвь изотермы (рисунок, б).

Рис. Рассчитанные изотермы адсорбции органических соединений.

Показано, что в рассматриваемой системе должен осуществляться переброс фазового перехода, при котором небольшое изменение параметров изотермы приводит к тому, что переход из состояния разреженного поверхностного газа в одних случаях идет в конденсированное состояние из плоско ориентированных молекул (рисунок, в, стрелка 1), а в других - в конденсированное состояние из вертикально ориентированных молекул (рисунок, в, стрелка 2). При этом в первом случае при больших объемных концентрациях адсорбата система должна испытывать второй фазовый переход - из конденсированного состояния плоско ориентированных молекул в конденсированное состояние из вертикально ориентированных молекул, что может быть объяснено эффектом вытеснения. В работе рассчитываются критические условия явления переброса.

Обсуждаются возможности экспериментального обнаружения предсказываемых эффектов.



Л и т е р а т у р а

1. Ю.И.Харкац, Письма в Ж.эксп. и теор.физики, 30, 240 (1979).
2. Ю.И.Харкац, ДАН СССР, 252, 410 (1980).
3. Ю.И.Харкац, Электрохимия, 16, 1820 (1980).
4. Ю.И.Харкац, Электрохимия, 17, 72 (1981).
5. Yu.Kharkats, J.Electroanalyt.Chem., 115, 75 (1980).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ МАКРОИОНОВ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БЕЛКОВ

Ш.Ш.Хидиров

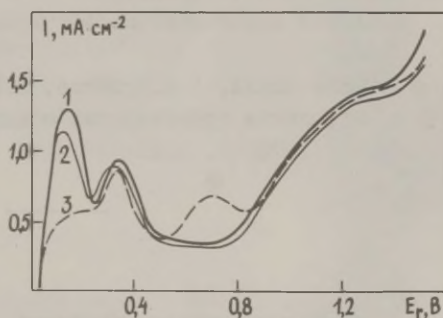
Дагестанский государственный университет им. В.И.Ленина

Адсорбция полиамфолитных макроионов представляет интерес для исследования кинетики и механизма процесса электроокисления белков на аноде. Ранее нами было рассмотрено электрохимическое поведение белков на твердых электродах на фоне водных растворов NaOH и CH_3COONa /1/. В данной работе методом потенциодинамических кривых исследована адсорбция сывороточного альбумина, казеина и гемоглобина на гладком и Pt/Pt-электродах на фоне ацетатного и фосфатного буферных растворов. Измерения проводили на электродах с видимой поверхностью 2 см^2 . После выдерживания электрода в течение определенного времени при заданном или же при стационарном потенциале в растворе белка проводилась анодная поляризация его от исходного потенциала $E_r = 0,04 \text{ В}$ до потенциала выделения кислорода. Потенциал измеряли относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Типичные потенциодинамические кривые Pt/Pt-электрода показаны на рисунке. В присутствии белка значительный эффект в уменьшении количества адсорбированного водорода наблюдается при длительной (15 часов) выдержке электрода в растворе казеина при разомкнутой внешней цепи ($E_r = 0,3 \text{ В}$). В данном случае возникает максимум тока в области потенциалов двойного слоя. По-видимому, длительная выдержка Pt/Pt-электрода в контакте с раствором белка приводит к катали-

тическому отщеплению от полиамфолитных макроионов частиц с небольшим числом углеродных атомов легкоокисляющихся в двойной области, как и при адсорбции большого числа других органических соединений /2/. Подобный эффект в менее выраженном виде наблюдается и на фоне ацетатного буфера ($\text{pH} = 3,6$). Известно, что заряд и форма макроионов зависит от pH раствора. Очевидно, при $\text{pH} = 3,6$ положительный заряд у полиамфолитных макроионов возрастает и вместе с тем уменьшается адсорбция их на положительно заряженной поверхности электрода. Аналогичная адсорбция и десорбция макроионов наблюдается и в растворах альбумина и гемоглобина. Кроме того, увеличение концентрации белка в растворе не оказывает существенного влияния на адсорбцию макроионов.

Рис. Потенциодинамические кривые платинированного платинового электрода в растворе 0,1 М фосфатного буфера при $\text{pH} = 8,0$ (1) и в присутствии 0,1 мг/мл казеина (2). Кривая 3 снята после длительного контакта электрода с раствором белка при $E_T = 0,3$ В. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с.



Установлено, что и на глаком платиновом электроде адсорбция полиамфолитных макроионов происходит из всех растворов. Однако адсорбирующиеся макроионы не подвергаются электрохимическому окислению на гладкой платине до $E_T = 1,2$ В независимо от времени выдерживания электрода при стационарном потенциале, от природы фонового электролита и pH раствора. Положительнее 1,2 В наблюдается ток электроокисления /1/, который может быть связан с разрядом адсорбированных полиамфолитных макроионов или с окислением их аминокислотных остатков /3/.

Показано, что электроокисление прочно адсорбированного белка на гладкой платине при $E_T > 1,2$ В наблюдается и

в случае гемоглобина и сывороточного альбумина в растворах с разными значениями рН. С увеличением концентрации белка в растворе ток электроокисления возрастает незначительно. Различный характер адсорбции и десорбции полиамфолитных макроионов на гладком и платинированном платиновых электродах, очевидно, определяется внутридиффузионными ограничениями, связанными с недоступностью внутренней поверхности Pt/Pt-электрода для белковых молекул, имеющих значительный размер.

Л и т е р а т у р а

1. Ш.Ш.Хидиров, Е.И.Жаровина, Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы конференции, часть I, Алма-Ата, 1978, с. 85.
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.
3. А.М.Можайский, В.Н.Кулаков, В.И.Станко, сб. "Новости электрохимии органических соединений", Рига, Изд-во "Зинатне", 1973, с. 102.

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В РАСТВОРАХ ПОНИЖЕННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ

Н.С.Хозяинова, А.А.Черненко, В.В.Елкин

Институт электрохимии АН СССР

Известно, что измерения емкости двойного электрического слоя в сильно разбавленных растворах электролитов пониженной электропроводимости оказываются затруднительными из-за больших величин сопротивления раствора электрохимической ячейке $/I/$.

В нашем институте для совместных измерений двойнослойных и кинетических параметров электрохимических систем внедрен разработанный в лаборатории электрохимического приборостроения потенциодинамический метод, основанный на ис-

пользовании потенциостата с омической компенсацией /2/. Показано, что система, включающая электрохимическую ячейку, потенциостат и компенсатор, теряет стабильность, когда сопротивление компенсатора становится равным сопротивлению раствора в ячейке при условии, что потенциостат и компенсатор, представляющие собой активные электронные устройства, содержат в себе усилители с достаточно большим коэффициентом усиления в широком диапазоне частот. Если компенсатору придать емкостные характеристики, то удастся измерить емкость двойного электрического слоя в достаточно разбавленных растворах электролита.

Результаты проведенных измерений емкостных кривых при изучении поверхности стационарного ртутного электрода в растворах 0,01 - 0,001 М NaF были сопоставлены с кривыми, полученными мостовым способом без компенсации. Кривые практически во всех точках совпали. Проведены также измерения емкости двойного электрического слоя в разбавленных растворах (концентрация электролита 10^{-4} М), где кривые емкости имеют более низкие значения емкости двойного слоя при потенциалах, отрицательнее потенциала нулевого заряда, что согласуется с измерениями этой системы в работе /3/.

Л и т е р а т у р а

1. Б.М.Графов, Е.А.Укле, Электрохимические цепи переменного тока, М., Изд-во "Наука", 1973.
2. V.V.Elkin, B.I.Lentsner, M.A.Abaturrov, V.G.Kuzmin, J.Electroanalyt. Chem., 96, 149 (1979).
3. В.А.Козлов, В.С.Вилинская, А.А.Черненко, Г.А.Тедорадзе, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, VI. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.174.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЛАТИНОВОМ И ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАЗТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

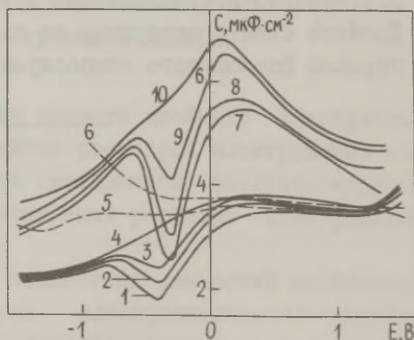
И.Г.Хомченко, О.А.Петрий

Московский вечерний металлургический институт
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Работы /1,2/ показали перспективность использования метода обновления поверхности электродов под рабочим раствором, разработанного в работе /3/, для изучения строения границы раздела платиновый металл /неводный раствор. В настоящем сообщении рассматриваются результаты измерений на обновляемых платиновом и палладиевом электродах в ацетонитрильных растворах, содержащих соли тетраэтиламмония.

Методика эксперимента описана в работах /1,2/. Измерение составляющих импеданса проводили автоматическим прибором X-206, который позволял проводить исследования при концентрациях фонового электролита не менее $7 \cdot 10^{-4}$ М. Частотная зависимость емкости не превышала 10% в интервале частот 20-1100 Гц. Тетрафтороборат тетраэтиламмония (ТТЭА) получали по реакции между тетрафтороборатом натрия и бромидом тетраэтиламмония. Полученный продукт трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме. Потенциалы измерены относительно электрода сравнения $\text{Ag} / 0,1 \text{ M AgNO}_3$ в ацетонитриле.

Рис. Кривые дифференциальной емкости обновляемых платинового (1-6) и палладиевого (4-10) электродов в ацетонитрильных растворах ТТЭА: 0,001 М (1,7); 0,004 М (2,8); 0,01 М (3,9); 0,075 М (4, 10); 0,05 М LiClO_4 (5); 0,05 М NaClO_4 (6).



На рисунке приведены кривые дифференциальной емкости обновляемых платинового и палладиевого электродов в ацетонитрильных растворах ТТЭА. Минимум на С,Е-кривых, углубляющийся с разбавлением раствора, отвечает максимальной диффузности двойного электрического слоя (д.э.с.) при потенциале нулевого заряда (п.н.з.) поликристаллических платины и палладия. На диффузную природу этого минимума указывает прямолинейный характер зависимости величины обратной емкости при потенциале минимума от величины обратной емкости диффузного слоя. Величины п.н.з. платины и палладия в ацетонитрильных растворах ТТЭА составили, соответственно, $-0,43 \pm 0,03$ В и $-0,30 \pm 0,03$ В, что хорошо согласуется в пределах ошибки опыта с п.н.з. в растворах LiClO_4 /2/.

Для сравнения на рисунке приведены кривые дифференциальной емкости платинового электрода, измеренные в 0,05М растворах перхлоратов натрия и лития (кривые без диффузного минимума). Кривые для растворов с концентрацией 0,05 М и больше соответствуют кривым емкости плотной части д.э.с. На С,Е-кривых, измеренных в растворах ТТЭА, LiClO_4 и NaClO_4 имеются различия, особенно в области потенциалов, катоднее п.н.з. По-видимому, такие различия связаны с различной поверхностной активностью катионов по отношению к платиновому электроду. При этом емкость в катодной части кривой тем ниже, чем больше радиус сольватированного катиона в ацетонитриле /4/. Незначительная зависимость емкости в катодной части кривых от концентрации фонового электролита может быть связана с тем, что величины адсорбции катионов малы и мало изменяются с ростом концентрации фонового электролита. Эти особенности могут быть связаны с наличием на поверхности электрода слоя хемосорбированных молекул ацетонитрила /1/.

Проведено измерение кривых дифференциальной емкости платинового и палладиевого электродов в ацетонитрильных растворах перхлората и иодида тетраэтиламмония. Значительных различий между адсорбционным поведением анионов ClO_4^- и BF_4^- не обнаружено, очевидно, оба этих иона относятся к числу наиболее слабо адсорбирующихся на платиновом и палладиевом электродах из ацетонитрильных растворов.

Иодид-ионы обладают более высокой поверхностной активностью. Анодные участки С,Е-кривых в растворах иодида лежат выше соответствующих кривых в растворах тетрафторо-

боратов. Минимум, отвечающий максимальной диффузности д.э.с., на кривых емкости Pt и Pd в растворах иодида тетраэтил-аммония не наблюдается, что указывает на адсорбцию иодида уже при отрицательных зарядах поверхности электродов.

Л и т е р а т у р а

1. О.А.Петрий, И.Г.Хомченко, Электрохимия, 14, 1435 (1978).
2. О.А.Петрий, И.Г.Хомченко, А.Г.Зелинский, Электрохимия, 15, 400 (1979).
3. А.Г.Зелинский, Р.Ю.Бек, А.И.Маслий, Электрохимия, 9, 1515 (1973).
4. С. Bernard, С. Tarby, G. Robert, Electrochim. Acta, 25, 435 (1980).

О РОЛИ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА САМОРАСТВОРЯЮЩИХСЯ МЕТАЛЛАХ

В.М. Ционский, Т.Ш. Коркашвили

Институт электрохимии АН СССР

Изучен кинетический изотопный эффект против - тритий при выделении водорода на простых и трехкомпонентных (Hg - Ga - щелочной металл) амальгамах из щелочных растворов и на железе, хrome и марганце из кислых растворов в условиях химического растворения металлов и в условиях катодной поляризации. Было обнаружено:

1. Переход от катодного выделения водорода к его выделению за счет разложения амальгам сопровождается изменением изотопного эффекта.

2. Изотопный эффект при катодном процессе и при разложении амальгам зависит от природы металла.

3. Изотопный эффект при выделении водорода из кислых растворов на железе, хrome и марганце не зависит от потенциала.

4. Химическое растворение этих металлов и катодное выделение водорода на них характеризуются одинаковым изотопным эффектом.

5. Как и в случае металлов типа ртути, изотопный эф-

Фект на железе, хrome и марганце зависит от природы металла. Эти данные, а также данные по кинетике выделения водорода и химическому растворению металлов привели к следующим выводам:

1. Как химическое растворение амальгам, так и катодное выделение водорода протекает через образование адсорбированного атомарного водорода в качестве промежуточного продукта, однако элементарные акты этих процессов различны.

2. Элементарные акты образования молекулярного водорода при катодном его выделении и выделении за счет химического растворения железа, хрома и марганца в кислых растворах одинаковы.

3. Полученные на железе, хrome и марганце данные не могут быть объяснены с помощью механизмов, включающих в себя разряд H_3O^+ (или H_2O) с последующим химическим или электрохимическим удалением адсорбированного атомарного водорода.

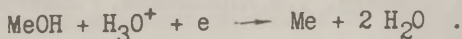
4. Предложен механизм, описывающий с единой точки зрения выделение водорода при катодной поляризации и при химическом растворении железа, хрома и марганца. Этот механизм включает в себя выделение водорода в результате быстрой, необратимой химической реакции металла с водой



с последующим химическим растворением поверхностной гидроокиси и переходом металла в раствор



или ее катодным восстановлением



Существенные различия в механизмах образования водорода и растворения металла на железе, хrome и марганце, с одной стороны, и металлах подобных ртути, с другой, обусловлены, по всей видимости, тем, что поверхность металлов, подобных железу, обладает большим сродством к кислороду и поэтому естественен механизм, при котором образуется связь металл-кислород. В противоположность этому свойства поверхности амальгам определяются не электроотрицательным компонентом - щелочным металлом (его мало на поверхности), а относительно благородным металлом - ртутью (и галлием в

трехкомпонентных амальгамах).

Другая возможная причина – сильное различие в зарядах поверхности амальгам и металлов типа железа. Процесс разложения амальгам происходит много отрицательнее потенциала нулевого заряда, а выделение водорода из кислых растворов на железе идет при потенциалах положительнее нулевого заряда. На сильно отрицательно заряженной поверхности металлов типа ртути молекулы воды ориентированы атомами водорода к металлу. Это благоприятствует процессу, идущему с образованием адсорбированного атомарного водорода. На положительно заряженной поверхности железа, а, учитывая его большую гидрофильность, и при отрицательных зарядах вода ориентирована кислородом к поверхности металла, что затрудняет процесс образования адсорбированного атомарного водорода, но благоприятствует реакции, приводящей к окислению поверхности. К сожалению, данные о потенциале нулевого заряда для хрома и марганца отсутствуют, а кинетика выделения водорода изучена меньше, чем на железе, тем не менее сходство поведения этих металлов с железом позволяет думать, что ситуация здесь аналогична.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Ционский, В.Л.Красиков, *Электрохимия*, 12, 961 (1976).
2. Т.Ш.Коркашвили, В.М.Ционский, Л.И.Кришталлик, *Электрохимия*, 14, 975 (1978).
3. Т.Ш.Коркашвили, В.М.Ционский, Л.И.Кришталлик, *Электрохимия*, 15, 1383 (1979).
4. В.М.Ционский, Т.Ш.Коркашвили, *Электрохимия*, 16, 451 (1980).
5. Т.Ш.Коркашвили, В.М.Ционский, Л.И.Кришталлик, *Электрохимия*, 16, 886 (1980).
6. В.М.Ционский, *Электрохимия*, 17, 421 (1981).

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЦИНКЕ В КИСЛЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ, ОСЛОЖНЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ РАСТВОРЕНИЕМ КАТОДА

Л. Е. Цыганкова, Л. А. Черникова

Тамбовский государственный педагогический институт

Исследования перенапряжения водорода η в неводных средах показывают, что кинетические параметры процесса не зависят от энергии сольватации протона /1,2/, однако интегральный эффект природы растворителя весьма значителен /3/. На ртути в этаноле /4/ и этиленгликоле /3/ η существенно понижено по сравнению с водными средами, а кинетика процесса коррелирует с требованиями теории замедленного разряда.

В данном сообщении изучено η на поликристаллическом цинке в кислых этанольных и этиленгликолевых растворах с фиксированной ионной силой смеси $xM HCl + (1-x)M LiCl$ и в отсутствии солевой добавки. Обратимость потенциала водородного электрода (платинированная платина) в этанольных растворах HCl показана в работе /5/, в этиленгликолевых средах с учетом межфазного потенциала E_r задается уравнениями

$$E_r = 0,150 + 0,065 \lg c_{H^+} \quad (xM HCl) ,$$

$$E_r = 0,155 + 0,055 \lg c_{H^+} \quad , \quad [(xM HCl + (1-x)M LiCl)] .$$

E_r стабилен во времени и хорошо воспроизводим.

Помимо высокого η цинк интересен тем, что в кислых этанольных и этиленгликолевых растворах он растворяется со значительной скоростью по химическому механизму. Кинетика последнего процесса слабо меняется при нанесении на поверхность металла пористых покрытий меди, никеля или платины (степень пористости 5–30%). Дополнительные исследования проведены в присутствии последних, так как это позволяет оценить корреляцию кинетики химической ионизации цинка с энергией связи $Me-H$ и величиной η .

При достаточной катодной поляризации в обоих спиртах на поликристаллическом цинке функция $\eta = f(\lg i)$ носит линейный характер. Однако скорость выделения водорода несколько меняется с ростом числа оборотов дискового элект-

рода (до 500–1000 об/мин). При 1000 об/мин удается получить короткие тафельские участки, кинетика процесса в области потенциалов которых не зависит от гидродинамических условий. Кинетические параметры процесса катодного выделения водорода приведены в таблице. Величина $(\partial\eta/\partial\lg c_{H^+})_{c_j, i}$ найдена как произведение параметров $(\partial\eta/\partial\lg i)_{c_j}$ и $(\partial\lg i/\partial\lg c_{H^+})_{c_j, \eta}$. Для катодов Zn, Zn(Cu), Zn(Ni) и Zn(Pt) в этанольных растворах с постоянной ионной силой она равна соответственно -75, -95, -35 и 0 мВ. В скобках указан нанесенный на цинк металл. В этиленгликоле величина $(\partial\eta/\partial\lg c_{H^+})_{c_j, i}$ для тех же катодов составляет -65, -50, -120 и -50 мВ.

Таблица

Константы уравнения Тафеля а и б (мВ) и порядок реакции по ионам водорода η . Числитель – этанольные, знаменатель – этиленгликолевые растворы.

Катод	xM HCl + (1-x)M LiCl				xM HCl			
	a ^э	b ^э	n _H ($\eta =$ =const)	n _H (E= =const)	a ^э	b ^э	n _H ($\eta =$ =const)	n _H (E= =const)
Zn	<u>1410</u>	<u>125</u>	<u>0,6</u>	<u>0,85</u>	<u>1230</u>	<u>125</u>	<u>0,75</u>	<u>1,05</u>
	<u>1200</u>	<u>125</u>	<u>0,5</u>	<u>0,75</u>	<u>1190</u>	<u>120</u>	<u>0,5</u>	<u>0,9</u>
Zn(Cu)	<u>1290</u>	<u>135</u>	<u>0,7</u>	<u>1,1</u>	<u>1200</u>	<u>130</u>	<u>0,8</u>	<u>1,05</u>
	<u>1200</u>	<u>125</u>	<u>0,4</u>	<u>1,0</u>	<u>1200</u>	<u>125</u>	<u>0,5</u>	<u>0,9</u>
Zn(Ni)	<u>1235</u>	<u>115</u>	<u>0,3</u>	<u>0,9</u>	<u>1220</u>	<u>130</u>	<u>0,8</u>	<u>1,2</u>
	<u>1200</u>	<u>115</u>	<u>0,9</u>	<u>1,4</u>	<u>1200</u>	<u>120</u>	<u>0,6</u>	<u>1,1</u>
Zn(Pt)	<u>1260</u>	<u>130</u>	<u>0,0</u>	<u>0,8</u>	<u>1190</u>	<u>125</u>	<u>0,4</u>	<u>0,8</u>
	<u>1190</u>	<u>120</u>	<u>0,4</u>	<u>0,85</u>	<u>1170</u>	<u>120</u>	<u>0,2</u>	<u>1,0</u>

* Для 0,1 M растворов HCl.

Анализ результатов таблицы позволяет считать, что в обоих спиртах на цинке замедлена стадия разряда протонов независимо от их сольватной формы.

Сделать какие-либо выводы о механизме удаления адсорбированного водорода (электрохимическая десорбция или рекомбинация $H_{адс}$) не представляется возможным, хотя первый процесс представляется более предпочтительным.

Вообще говоря на цинке необратимыми могут быть обе последовательные стадии процесса (разряд протона и последнее удаление $H_{адс}$). Если выделение водорода происходит по механизму "разряд - электрохимическая десорбция", необратимость обеих стадий приводит к зависимости

$$i = \frac{k_2 c_{H^+}^2 \exp[-EF/RT]}{k_1 \exp[\beta EF/RT] + k_2 c_{H^+} \exp[-\alpha EF/RT]}$$

существенно упрощающейся при значительной катодной поляризации

$$i = k c_{H^+} \exp[-\alpha EF/RT]$$

В рамках полученных кинетических параметров замедленность разряда и необратимость обеих последовательных стадий процессов разряд-рекомбинация или разряд - электрохимическая десорбция различить не удастся. Однако необратимость стадии разряда протонов в любом случае можно считать установленной.

Л и т е р а т у р а

1. М.И.Темкин, Ж. физ. химии, 22, 1081 (1948).
2. Л.И.Кришталлик, Ж. физ. химии, 31, 2403 (1957).
3. Д.И.Джапаридзе, Т.Р.Челидзе, Л.И.Кришталлик, Электрохимия, 9, 1706 (1973); 11, 1315 (1975).
4. С.Левина, М.Зильберфарб, Acta Physicochimica USSR, 4, 275 (1936).
5. Л.Е.Цыганкова, Л.А.Черникова, В.И.Вигдорович, Электрохимия, 15, 1215 (1979).

СТРУКТУРА ДИФFUЗНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ В МОДЕЛИ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ

А. А. Черненко

Институт электрохимии АН СССР

1. В феноменологической теории двойного слоя учет эффектов, связанных с гидратацией ионов, приводит к системе дифференциальных уравнений, точное аналитическое решение

которой в общем случае не представляется возможным. Поэтому в настоящее время, в основном, приходится ориентироваться на применение численных методов решения указанных уравнений.

2. Для частного случая идеально поляризуемого электрода без специфической адсорбции ионов, находящегося в растворе бинарного I, I -электролита, точно решена в аналитическом виде задача о пространственном распределении потенциала, напряженности электрического поля, концентраций ионов и диэлектрической проницаемости в пределах диффузного слоя.

Данная модельная задача, представляя самостоятельный физический интерес, в то же время является хорошим объектом для понимания и преодоления неожиданных трудностей, возникших при попытке численного решения более общих подобных задач. Показано, что в модели гидратированных ионов больцмановское распределение ионов может сильно искажаться при удалении от точки нулевого заряда. Найден точный аналитический вид зависимости емкости диффузной части двойного слоя и ψ -потенциала от заряда электрода и проведено сравнение с теорией Гуи-Чапмена. Показано, что, в отличие от теории Гуи-Чапмена, при увеличении отрицательного заряда электрода концентрация катионов в плоскости максимального приближения стремится к конечному пределу.

Рассмотрено поведение примесных инактивных катионов в концентрированном фоновом электролите. Проиллюстрировано специфическое влияние ионов фона на диффузную адсорбцию примесных катионов.

3. Проанализирована возможность численного решения системы дифференциальных уравнений рассматриваемой теории. Исходная граничная задача редуцирована к задаче Коши. Показано, что последняя имеет на бесконечности особую точку гиперболического типа (седло), в результате чего ее эффективное численное решение оказывается возможным только с привлечением уравнения устойчивых услов седла. Приведен иллюстрирующий пример расчета методом типа "прогноз - коррекция".

ВЛИЯНИЕ АДсорбции CN^- -ИОНОВ НА ИМПЕДАНС ЖЕЛЕЗНОГО
ЭЛЕКТРОДА В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И.Н.Шерстобитова, С.П.Шавкунов, В.В.Кузнецов
Пермский государственный университет им. А.М.Горького

Путем изучения поляризационных характеристик и частотной зависимости составляющих импеданса исследовали адсорбцию CN^- -ионов на железе зонной плавки в 1 М КОН и ее влияние на кинетику выделения водорода. После восстановления поверхности Fe-электрода в 1 N серной кислоте при перенапряжении $\eta = 0,5$ В раствор кислоты под током заменяли на раствор щелочи. В чистой щелочи электрод выдерживали при $\eta = 0,35$ В в течение 1 ч, затем снимали η, i -зависимости и частотный спектр составляющих импеданса при нескольких η . CN^- -ионы вводили в раствор при $\eta = 0,35$ В и выдерживали электрод в этих условиях 30-40 мин, поскольку адсорбция CN^- идет во времени достаточно медленно. Затем проводили те же измерения, что и в чистом растворе щелочи.

Было получено, что, начиная с концентрации CN^- -ионов $1 \cdot 10^{-6}$ М, дифференциальная емкость электрода C , измеренная при частоте 20 кГц, заметно падает, а η возрастает. Степень заполнения поверхности анионами Θ оценивали по формуле /1/

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C') \quad (1)$$

Для описания адсорбции поверхностно-активных веществ на электродах с учетом их аттракционного взаимодействия наиболее часто используют изотермы Фрумкина, Парсонса и изотерму с вириальными коэффициентами. В полулгарифмических координатах нами была проверена применимость этих трех изотерм для описания адсорбции CN^- на железе. Линейная зависимость с наименьшим разбросом экспериментальных точек (рисунок) получена для изотермы Фрумкина. Зависимость параметров a и B изотермы от η приведена в таблице I.

Адсорбция CN^- смещает ψ_1 -потенциал электрода в отрицательную сторону, что, согласно теории замедленного ряда, должно повышать η выделения водорода в щелочных растворах.

Таблица I

η , В	a	B
0,35	-3,38	$5,13 \cdot 10^7$
0,40	-5,23	$9,55 \cdot 10^{10}$
0,45	-6,39	$6,31 \cdot 10^{12}$

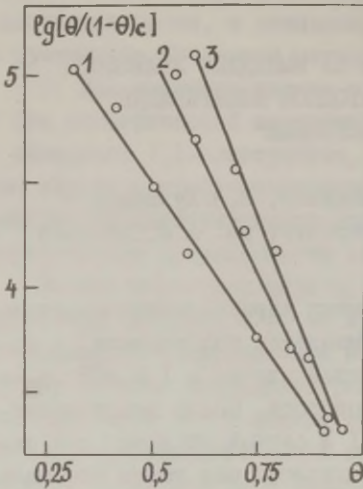


Рис. Зависимость $\lg[\theta / (1-\theta) \cdot c]$ от θ для изотермы Фрумкина: 1 - $\eta = 0,35$ В; 2 - $\eta = 0,40$ В; 3 - $\eta = 0,45$ В.

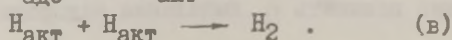
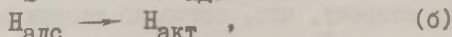
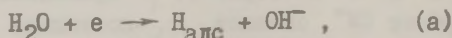
Если исходить из уравнения Афанасьева-Дамаскина /2/

$$i/i_0 = (1-\theta) \exp(-z\theta) \quad (2)$$

и принять, что ψ_1 -потенциал линейно зависит от степени заполнения поверхности адсорбированными ионами, то в случае одного ψ_1 -эффекта можно получить уравнение

$$i/i_0 = \exp(-FA\psi_1\theta/2RT) \quad (3)$$

Проверка применимости уравнения (3), проведенная путем построения зависимости $\lg(i_0/i)$ от θ , показала невыполнение уравнения в нашем случае. Следовательно, либо повышение η на Fe в 1 М КОН при адсорбции CN^- связано не с замедлением разряда молекул воды, а с замедлением рекомбинации водородных атомов, либо адсорбция CN^- влияет на скорость разряда не только через ψ_1 -эффект. По-видимому, достаточно вероятны оба предположения. Влияние CN^- на реакцию рекомбинации можно объяснить, если исходить из модели неоднородной поверхности с разной энергией связи Me-H в разных точках поверхности. Рекомбинация атомов в молекулы возможна только на активных центрах поверхности с малой энергией связи Me-H /3/. Тогда процесс выделения водорода на железе в щелочных растворах можно представить схемой



При адсорбции CN^- значительно уменьшается количество активных центров, что приводит к затруднениям на стадии (в). Предложенной последовательности стадий вполне соответствует определенная нами электрическая эквивалентная схема процесса, включающая параллельно емкости двойного слоя две ветви. Она состоит из последовательно соединенных импеданса Варбурга и емкости C , а другая представляет собой сопротивление R . Постоянная A импеданса Варбурга мало зависит от концентрации OH^- -ионов в растворе, и мы ее связываем с диффузией атомарного водорода на поверхности к активным центрам, на которых идет рекомбинация. Адсорбция CN^- , не меняя электрическую схему, эквивалентную границе $\text{Fe} / \text{раствор щелочи}$, существенно сказывается на величинах параметров схемы, приведенные при $\eta = 0,35 \text{ В}$ в таблице 2.

Таблица 2

c_{CN^-} , М	A , Ом·см ² с ^{-1/2}	C , мкФ/см ²	R , Ом·см ²
0	233,6	55,9	29,4
$1 \cdot 10^{-6}$	680,0	25,3	30,5
$5 \cdot 10^{-6}$	1069,8	22,7	55,3
$5 \cdot 10^{-5}$	1450,6	14,54	104,5
$5 \cdot 10^{-4}$	1649,75	9,1	290,3
$5,5 \cdot 10^{-3}$	1850,2	9,0	469,7

Эти данные можно объяснить, если принять вышеизложенный механизм выделения водорода и влияния на него адсорбции CN^- .

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.З.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М.Изд-во "Наука", 1968.
2. Б.Н.Афанасьев, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, II, 1556 (1975).
3. W.Beck, A.L.Glass, E.Taylor, J.Electrochem.Soc., 112, 53 (1965)

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ Cl^- И SO_4^{2-} НА ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Ni-Fe-Co

М.И.Шуганова, В.М.Николин, В.А.Кузнецов

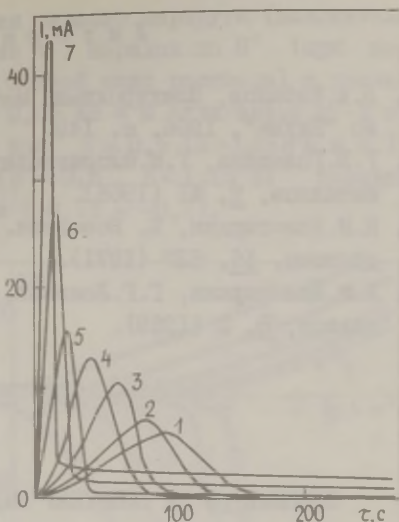
Уральский государственный университет им. А.М.Горького

В настоящей работе исследовано анодное растворение сплавов, содержащих 76 % вес. Ni, 18 % вес. Fe, 6 % вес. Co. Образцы для исследований представляли медные проволоки диаметром 0,1 мм, на которые электрохимически был осажден указанный сплав толщиной 1 мкм. Для приготовления растворов использовали перегнанную в вакууме серную кислоту и перекристаллизованные соли Na_2SO_4 и NaCl.

В ходе предварительных исследований было установлено, что стационарный потенциал E_c с повышением температуры от 20 до 60°C смещается в отрицательную сторону. При этом постоянное значение E_c устанавливается быстрее при более высокой температуре. При анодной поляризации примерно в течение 1,5 мин E_c смещается в отрицательную сторону на 0,1 В. Эти и некоторые другие факты свидетельствуют о том, что в исходный момент времени исследуемый сплав находился в пассивном состоянии.

Анодное растворение сплавов проводилось при температуре 20°C в растворах 0,1N H_2SO_4 с добавками Na_2SO_4 и NaCl при потенциале -0,02 В (х.с.э.), который поддерживался при помощи потенциостата П-5827М. Результаты анодного растворения представлены на рисунке. Кривые 1-4 передают процесс анодного растворения сплавов в 0,1N H_2SO_4 (кривая 1) и в 0,1N H_2SO_4 с добавками 0,1; 0,75 и 1,0 г-экв/л Na_2SO_4 (кривые 2-4, соответственно). Как видно, скорость растворения сплавов с увеличением концентрации SO_4^{2-} увеличивается. Кривые проходят через максимум, высота которых возрастает с ростом концентрации иона SO_4^{2-} в растворе. Такой ход кривых можно объяснить, предполагая, что восходящий участок их соответствует активации поверхности и, возможно, увеличению ее площади вследствие растворения. Спад кривых, по-видимому, связан с пассивацией и постепенным уменьшением площади поверхности сплава в результате обнажения подложки.

Рис. Кривые анодного растворения сплавов Ni-Fe-Co при потенциале $-0,02$ В в растворах: 1 - $0,1$ N H_2SO_4 ; 2 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 0,1$ N Na_2SO_4 ; 3 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 0,75$ N Na_2SO_4 ; 4 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 1,0$ N Na_2SO_4 ; 5 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 0,1$ N $NaCl$; 6 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 0,5$ N $NaCl$; 7 - $0,1$ N $H_2SO_4 + 1,0$ N $NaCl$.



Анодное растворение сплавов в H_2SO_4 с добавками $NaCl$ в количестве $0,1$; $0,5$ и $1,0$ г-экв/л представлено кривыми 5-7. Из рисунка видно, что характер кривых анодного растворения сплавов с добавками хлоридов существенно отличается от таких же кривых, снятых в растворах сульфатов. При добавках $NaCl$ скорость растворения сплавов увеличивается заметно больше, чем при добавках Na_2SO_4 примерно в одинаковой с хлоридом концентрации. Кривые анодного растворения в этом случае, также как кривые, снятые в растворах сульфатов, проходят через максимумы. Резкое возрастание скорости растворения сплавов в растворах с добавками хлоридов, по-видимому, объясняется тем, что ионы Cl^- обладают более сильным активирующим действием, чем ионы SO_4^{2-} /1/. Такое действие можно понять, предполагая, что в первые моменты соприкосновения раствора с металлом Cl^- влияют на скорость анодного процесса своими электрическими зарядами. Затем гидратная оболочка Cl^- деформируется и его связь с поверхностью металла упрочняется, что приводит к пассивации сплава. Именно этим обстоятельством объясняется резкое падение скорости анодного растворения сплава после прохождения ее через максимум, заканчивающееся глубокой пассивацией сплава. Тем самым подтверждается двойная роль Cl^- в процессах растворения металлов /2-4/.

Л и т е р а т у р а

1. Б.А.Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, М., Изд-во "Наука", 1966, с. 145.
2. Г.В.Головина, Г.М.Флорманович, Я.М.Колотыркин, Защита металлов, 2, 41 (1966).
3. Я.М.Колотыркин, Ж. Всесовзн. хим. общества им. Д.И.Менделеева, 16, 627 (1971).
4. Я.М.Колотыркин, Г.Г.Доповок, Л.А.Медведева, Защита металлов, 5, 3 (1969).

ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА НА ОРТА

Р.Г.Эренбург

Институт электрохимии АН СССР

Ранее было установлено, что процесс выделения-ионизации хлора на ОРТА протекает по двум параллельным маршрутам, реализующимся на разных местах поверхности электрода /1-4/. В каждом из маршрутов медленной является вторая электрохимическая стадия, причем в совокупности медленной и предшествующих ей равновесных стадий участвует один ион Cl^- . Продуктом медленной стадий должна быть частица, содержащая хлор при степени окисления +1. В качестве такового можно представить себе адсорбированный ион Cl^+ или, например, какое-то производное хлорноватистой кислоты /4/. Наблюдаемые анодные наклоны поляризационных кривых 30 и 40 мВ (при повышенных перенапряжениях η) отвечают безбарьерному ($\beta = 1$) и обычному ($\beta \approx 0,5$) протеканию медленной стадии в основном (первом) маршруте; медленная стадия второго маршрута является обычной.

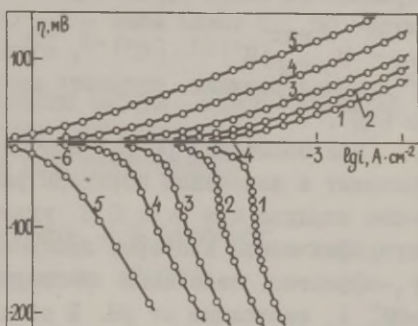
Данные по зависимости кинетики хлорной реакции от pH позволяют уточнить эту схему. Стационарные поляризационные кривые (рисунок), совпадающие при гальваностатическом и потенциостатическом снятии, получены на 30%-ном ОРТА с $0,01 \text{ г/м}^2 \text{ Ru}$ и температурой отжига 480°C . Из рисунка видно, что с увеличением pH скорость процесса возрастает во всем диа-

пазоне потенциалов. В области первого маршрута (положительные и небольшие отрицательные η) порядок по H^+ (при постоянной концентрации Cl^- и ионной силе раствора) с увеличением концентрации H^+ от 0,05 до 4 М сдвигается до -2 от -0,95 при $\beta = 1$ и от -0,6 при $\beta \approx 0,5$ ($E > 1,45$ В н. в. в.). В области второго маршрута ($\beta \approx 0,5$, $E < 1,15$ В) порядок остается примерно постоянным (-0,55 - -0,7).

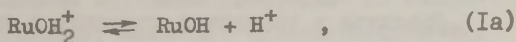
Рис. Поляризационные кривые на ОРГА в растворах состава: 1 - 0,05 М HCl + 3,95 М NaCl; 2 - 0,15 М HCl + 3,85 М NaCl; 3 - 0,5 М HCl + 3,5 М NaCl; 4 - 1,5 М HCl + 2,5 М NaCl; 5 - 4 М HCl. Температура 30°C;

$P_{Cl_2} = 1$ атм. $\eta = E - E_T$,

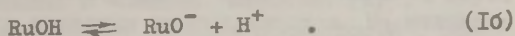
где E - потенциал электрода под током, а E_T - равновесный потенциал.



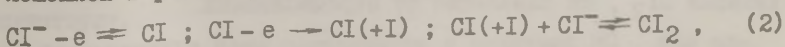
Зависимость скорости хлорной реакции от pH может объясняться как участием воды в одной из ее стадий, так и наличием кислотно-основного равновесия на гидратированной поверхности окисла, при смещении которого может меняться ψ_1 -потенциал и количество активных мест на поверхности. В кислых растворах роль такого равновесия может выполнять, например, реакция типа



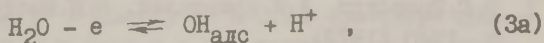
а в щелочных

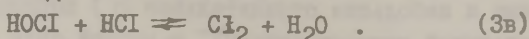
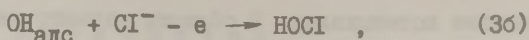


Анализ экспериментальных данных показывает, что максимальное установленное значение порядка -2 не согласуется с предложенной в работе /2/ стадийной схемой



в которой разряд иона Cl^- происходит в первой равновесной стадии, и приводит к механизму





В случае реализации равновесия типа (Ia) разряд воды должен происходить на местах RuOH , поверхностная концентрация которых в сильно кислых растворах мала и обратно пропорциональна $[\text{H}^+]$: $\Theta_{\text{RuOH}} \sim [\text{H}^+]^{-1}$. Было показано, что поверхностная концентрация промежуточного продукта (в данном случае $\text{OH}_{\text{адс}}$) также мала - $\Theta_{\text{OH}} \ll 1$ /2/. Согласно (3а), $\Theta_{\text{OH}} \sim \Theta_{\text{RuOH}} [\text{H}^+]^{-1} \sim [\text{H}^+]^{-2}$, откуда и следует порядок -2 по H^+ хлорной реакции, скорость которой по (3б) пропорциональна Θ_{OH} .

При повышении pH нарушается условие $\Theta_{\text{RuOH}} \ll 1$, что приводит к изменению порядков реакции по H^+ . Дробное значение порядка при $\beta \approx 0,5$ удается объяснить как наличием логарифмической изотермы адсорбции для частиц RuOH , так и ψ_1 -эффектом, связанным с зарядом поверхности (группы RuOH_2^+), зависящим от pH. В обоих случаях появляется широкая область pH, в которой $\Theta_{\text{RuOH}} \approx 0,5$. В сильно кислых растворах при $\Theta_{\text{RuOH}} \ll 1$ ψ_1 -эффект отсутствует, так как тогда $\Theta_{\text{RuOH}}^+ \approx \text{const}$ и $\Delta\psi_1(\text{pH}) \approx 0$. При этом истинный порядок по H^+ определяется только стадией (3а) и равен -1 . ψ_1 -эффект приводит к отклонению наблюдаемого порядка реакции от -1 , пропорциональному α и примерно одинаковому для обоих маршрутов при $\beta \approx 0,5$ (повышенные анодные и катодные η). В области безбарьерного протекания медленной стадии ($\beta = 1$, анодный наклон -30 мВ, катодный предельный ток) порядок реакции, обусловленный равновесием (3а), не искажен ψ_1 -эффектом и равен -1 .

Различие в значениях порядков в первом и втором маршрутах реакции приводит к эффективной смене маршрутов с изменением pH, которая хорошо выражена при не очень больших катодных η - с ростом pH основным путем протекания реакции становится первый (безактивационный) маршрут, а на поляризационных кривых появляется четкий предельный ток жоннизации Cl_2 , не зависящий от перемешивания.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Г.Эренбург, Л.И.Кришталюк, В.И.Быстров, Электрохимия, 8, 1740 (1972).

2. Р.Г.Эренбург, Л.И.Кристаллик, И.П.Ярошевская, Электрохимия, II, 1068 (1975).
3. Р.Г.Эренбург, Л.И.Кристаллик, И.П.Ярошевская, Электрохимия, II, 1072 (1975).
4. Р.Г.Эренбург, Л.И.Кристаллик, И.П.Ярошевская, Электрохимия, II, 1236 (1975).

ОБНАРУЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА – АДсорбированная
 АРОМАТИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛА / МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ
 ЭЛЕКТРОД – МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ

А.Б.Эршлер, А.М.Фунтиков, И.М.Левинсон

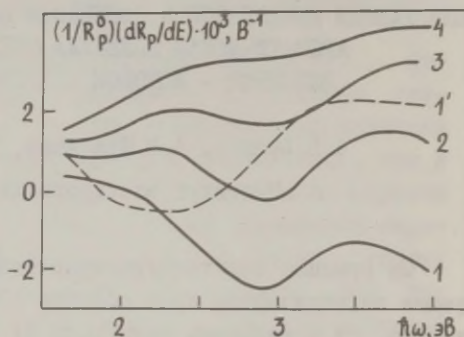
Институт электрохимии АН СССР

На границе электрод/раствор существует легко регулируемое электрическое поле порядка 10^7 В/см. От этого поля (точнее, от потенциала электрода E) зависит поверхностный заряд металла, состояние его поверхности, величина адсорбции компонентов раствора и характер их взаимодействия с поверхностью электрода. Соответственно зависит от E , хотя и незначительно, коэффициент отражения металла R . Накладывая колебания потенциала и регистрируя сигнал электроотражения $(I/R^0) \cdot (dR/dE)$, ЭО, можно получать спектроскопическую информацию о свойствах границы раздела металл/раствор. Данная работа посвящена изучению поведения на электродах плоских молекул бензола, анилина и бромцетилтиофена, имеющие системы сопряженных π -связей. Известно $/I/$, что такие молекулы при положительных зарядах поверхности адсорбируются в планарной ориентации. Предполагается, что при этом они образуют комплексы с переносом заряда (КПЗ) с электродом, но прямые подтверждения этой гипотезы в литературе отсутствуют.

Обнаруженные нами особенности в спектрах ЭО при адсорбции ароматических веществ иллюстрирует рисунок. Измерения проводились в р-поляризованном свете при угле падения света 70° . Кривая I' – спектр ЭО в 0,1N растворе сульфата натрия и $E = -0,7$ В (нас.х.с.э.), кривые $I-4$ – в растворе с добавками 0,2 М анилина при значениях $-E : I - 0,7;$

2 - 0,8 ; 3 - 0,9 ; 4 - 1,0 В. Адсорбция анилина приводит к появлению в спектрах ЭО дополнительного минимума, увеличивающегося с ростом положительного потенциала электрода. Аналогичные особенности в спектрах наблюдаются при адсорбции бензола и бромацетилтиофена. Адсорбция анилина на индиевом и висмутовом электродах при достаточно положительных потенциалах также приводит к появлению в спектрах ЭО минимума, в общих чертах подобного указанному минимуму на свинце. В неполяризованном свете во всех случаях адсорбция приводит лишь к подавлению сигнала ЭО и отмеченные выше особенности не проявляются.

Рис. Зависимость сигнала электроотражения $(I/R_p^0) \cdot (dR_p/dE)$ от энергии кванта света.



Мы полагаем, что возникающий в спектрах ЭО минимум связан с оптическими переходами электронов с верхней заполненной π -орбитали ароматического соединения в незаполненную зону проводимости металла в КПЗ металл/планарно адсорбированная молекула. При модуляции потенциала электрода изменяется число таких КПЗ, в результате чего возникает зависимость коэффициента отражения от потенциала. В случае, когда количество таких КПЗ не зависит от E , зависимость R по обсуждаемому здесь механизму не должна проявляться. Это подтверждено экспериментально - в кислых растворах анилина, где адсорбция планарно ориентированных катионов анилина не зависит от E , во всей изученной области потенциалов в спектрах ЭО отсутствует указанный выше минимум и они имеют вид, характерный для раствора поверхностно-неактивного электролита. При адсорбции анилина на индиевом электроде эффект выражен слабее, чем на свинце, а при адсорбции бензола отсутствует во всей изученной области потенциалов. Этот результат согласуется с известными представлениями /4/ о сильной хемосорбции воды на индиевом электроде, вследствие чего образование КПЗ затруднено.

Обнаруженный эффект обладает избирательностью по отношению к КПЗ (плоскоориентированная молекула ароматического соединения / металл) в присутствии молекул в других ориентациях. Можно надеяться, что после создания количественной теории можно будет построить новый способ изучения поверхностных КПЗ.

Л и т е р а т у р а

1. М.А.Герович, О.Г.Ольман, Ж.физ.химии, 28, 19 (1954).
2. А.Б.Эршлер, А.М.Фунтиков, В.Н.Алексеев, В.А.Баскаков, А.Х.Гинзбург, В.В.Мидлер, Т.С.Орехова, В.Г.Фадеев, Электрохимия, 16, 1171 (1980).
3. А.М.Бродский, Л.И.Даikhин, А.М.Фунтиков, А.В.Эршлер, J.Electroanalyt.Chem., 117, 1 (1981).
4. А.Н.Фрумкин, В.В.Дамаскин, Н.В.Григорьев, I.A. Bagotskaya, Electrochim.Acta, 19, 69 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРОВΟΣСТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА РОДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Т.Н.Ястребова, Н.Б.Осетрова, В.Н.Андреев, Ю.Б.Васильев
Институт электрохимии АН СССР

Адсорбция CO_2 на родии исследовалась ранее методом потенциодинамических импульсов на гладком родии /1/ и радиохимическим методом с одновременным наложением медленных импульсов на родии с развитой поверхностью /2/. Однако между результатами этих измерений наблюдаются существенные расхождения даже при получении основной зависимости заполнения хемосорбированными частицами от потенциала. Наблюдается резкое возрастание заполнения Θ от потенциала $E_T = 0,1$ В до значения $\Theta = 0,3$ при $E_T = 0$ В и Θ продолжает возрастать при росте катодного потенциала до $E_T = -0,1$ В. В работе /2/ адсорбция начинается при более положительных потенциалах и при $E_T = 0$ В Θ достигает величины почти вдвое большей, чем

в работе /1/. Для выяснения причин этих расхождений и дальнейшего изучения процессов адсорбции и электроокисления CO_2 была использована радиоизотопная методика с опускающимся электродом /3/ в сочетании с кривыми заряжения. Методика позволяла проводить измерения в строго стационарных условиях и заходить в область потенциалов до $E_r = -0,05$ В. Измерения проводились на родированном электроде с фактором шероховатости 440 в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2^{14}\text{CO}_3$. Как видно из рисунка, адсорбция CO_2 , начинаясь при $E_r = 0,1$ В, растет по мере повышения катодного потенциала вплоть до $E_r = -0,05$ В. Это соответствует данным, полученным ранее потенциодинамическим методом на гладком родиевом электроде. Как видно из рисунка, при катодном и анодном снятии зависимости адсорбции от потенциала наблюдается большой гистерезис.

Расхождение с результатами работы /2/ может быть следствием того, что радиохимические измерения адсорбции хемосорбированных частиц проводились не в стационарных, а в квазистационарных условиях.

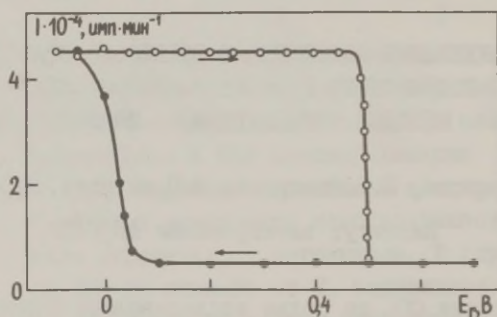


Рис. Зависимость адсорбции CO_2 из $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ от потенциала родиевого электрода.

Электроокисление хемосорбированных частиц в адсорбированном слое проводилось после достижения стационарного заполнения (за 2–3 часа) с одновременным измерением радиоактивности адсорбированного CO_2 .

В процессе отдувка CO_2 аргоном количество адсорбированных на электроде частиц не снижалось, что говорит об отсутствии заметных количеств физически адсорбированного CO_2 .

Было установлено, что частицы, адсорбированные при двух различных потенциалах $E_T = +0,05$ В и $E_T = -0,05$ В окисляются с разной скоростью (первые окисляются значительно медленнее), что указывает на различную природу этих частиц. Заполнение поверхности этими частицами остается постоянным вплоть до потенциала $E_T = 0,5$ В, при котором происходит резкое уменьшение заполнения поверхности. После достаточно длительной выдержки при $E_T = 0,5$ В происходит практически полное окисление продуктов хемосорбции. Удаление с поверхности хемосорбированных частиц при $E_T = 0,5$ В связано с более ранней по сравнению с платиной адсорбцией кислорода на родии.

Л и т е р а т у р а

1. А.В.Захарян, Н.В.Осетрова, Ю.Б.Васильев, *Электрохимия*, 12, 1854 (1976).
 2. J.Sobkowski, A.Wieckowski, P.Zelenay, A.Czerwinski, J. *Electroanalyt. Chem.*, 100, 788 (1979).
 3. В.Е.Казаринов, *Электрохимия*, 2, 1170 (1966).
-

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Агуф И. А.	231	Варгалюк В. Ф.	42, 225
Азербайева З. И.	137	Варес П. М.	45, 322
Алексеева Р. А.	3	Васильев Ю. Б.	144, 211 309, 387
Алхимов В. И.	236	Вашкялис А. Ю.	48
Альбертинский Г. Л.	247	Вигдорович В. И.	51
Алумаа А. Р.	274, 280	Вилинская В. С.	174
Андреев В. Н.	144, 211, 247 300, 387	Вовченко Г. Д.	245
Ании К. Л.	5	Волошин В. Ф.	54
Антон А. Э.	9	Волощук А. Г.	56
Антонов А. Н.	89	Воронина Г. Ф.	152
Антропов Л. И.	11, 351	Воротынцева М. А.	59, 62, 146
Афанасьев Б. Н.	14, 80	Восекалис А. В.	149
Афоньшин Г. Н.	185	Выходцева Л. Н.	260
Багоцкая И. А.	16, 218	Вяэртныу М. Г.	66
Багоцкий В. С.	144	Галдыцкая Т. Г.	266
Балашова Н. А.	19	Герасименко М. А.	70
Бартенева О. И.	86	Герасименко Ю. С.	11
Батраков В. В.	21	Гираев М. А.	73
Батурова Л. П.	24	Гладышев В. П.	75, 78
Бек Р. Ю.	304	Глущенко В. Ю.	359
Бекетаева Л. А.	137	Гоголев Н. В.	80
Белоглазов Г. С.	27	Головин В. А.	83
Белоглазов С. М.	27	Гонтмахер Н. М.	86
Беляева М. Е.	152	Гор Е. В.	260
Бессарабова И. М.	30	Городынский А. В.	88, 278
Бесчастная И. В.	339	Горчакова Н. К.	359
Богдановский Г. А.	120	Грачев Д. К.	141
Богословский К. Г.	32	Григорьев В. П.	86, 208
Бойцов В. Г.	16	Григорьев Н. Б.	89
Больших А. Е.	169	Громова Е. В.	92
Боровер Г. Ю.	34	Губин А. Ф.	92
Ботухова Г. Н.	356	Гуревич Ю. Я.	95
Бродский А. М.	37	Гусева Л. Т.	83
Букун Н. Г.	342	Давиденко Т. Н.	208
Бунэ Н. Я.	39	Дамаскин Б. Б.	97, 218, 318
Буркальцева Л. А.	199	Данилов Ф. И.	115
Бурмистр М. В.	301		

Демонтайте О.Д.	48	Карп Н.В.	345
Джапаридзе Дж.И.	117	Карпов С.И.	97
Джафаров З.И.	27	Касаткин Э.В.	156
Диброва Г.Я.	120	Каху С.Х.	314
Динабургская Л.З.	122	Кац М.Я.	146
Добреньков Г.А.	125	Кварацхелия Р.К.	159
Добрыднев С.В.	166	Кейс Х.Э.	162, 314
Добрынина А.Ф.	125	Кизим Н.Ф.	166
Дубинин А.Г.	129	Кириянов В.А.	168
Дяткина С.Л.	97	Китаев Г.А.	131
		Кичеев А.Г.	169
Евсеева М.А.	131	Ковалева С.В.	78
Елецкий В.В.	292	Коваленко В.С.	334
Елкин В.В.	253, 366	Коваленко Н.Ф.	353
Елфимова Г.А.	120	Ковтун В.Н.	42
		Ковтун Ю.В.	171
Жанбырбаева М.Б.	75	Кодинцев И.М.	92
Житник В.П.	334	Кодомской Л.Н.	122
Журавель В.П.	171	Козлов В.А.	174
Жучкова Н.А.	199	Козлова Е.Н.	154
		Козлова Н.И.	191
Закарина Н.А.	134	Кокарев Г.А.	154, 176
Закумбаева Г.Д.	137	Кокилашвили Р.Г.	292
Зебрева А.И.	268	Колесников В.А.	177
Зелинский А.Г.	139	Колобаева Н.П.	318
		Конакбаева Э.Г.	180
Иванов В.Ф.	348	Кондриков Н.Б.	182
Иванова А.Н.	353	Копышева И.А.	185
Иванова С.А.	351	Коркашвили Т.Ш.	370
Изотова В.В.	258	Корнышев А.А.	62
Икрянникова Г.И.	83	Коробанов А.А.	176, 188
		Коровин Н.В.	191
Кадникова Н.В.	141	Коротков А.П.	260
Казаринов В.Е.	144, 146 247, 300	Корчинский Г.А.	193
		Кравцов В.И.	196
Казаринов И.А.	141	Крайнов И.П.	42
Каксис А.З.	149	Кривоглаз М.А.	88
Калиш Т.В.	152	Кроткус А.И.	320
Капустин Ю.И.	154, 176	Крупенин Н.Г.	359
Карасевский А.И.	88	Круткина Т.Г.	301
Карбасов Б.Г.	330	Кудрявцева З.И.	199
Каримов А.Н.	180	Кузнецов А.А.	202

Кузнецов А.М.	204	Мачавариани Т.Ш.	159
Кузнецов В.А.	3,205,380	Маширин А.А.	9
Кузнецов В.В.	208,377	Миллер Н.Б.	156
Кузякова Л.М.	14	Миркин Л.А.	32,182,247
Куйдина В.П.	134	Мичри А.А.	250
Кулиев С.А.	144,211	Мишук В.Я.	253
		Молдау М.Э.	293
Лазоренко-Маневич Р.М.	213 216	Мосткова Р.И.	256
Лапа А.С.	312	Мурашевич Е.В.	263
Лапшина Т.В.	191	Мурашова И.Б.	345
Лебедева О.С.	131		
Леви М.Д.	218	Назаренко В.В.	351
Левина О.А.	300	Наумов В.И.	86,258
Левинсон И.М.	385	Наумова Н.И.	21
Левава Т.И.	220	Наурызбаев М.К.	268
Лейкис Д.И.	253	Негрич В.В.	238
Леонова Н.С.	177	Недошивин В.П.	236
Лизогуб А.В.	80	Некрасов Л.Н.	260
Людмаа В.Р.	223	Нестеренко А.Ф.	263
Лопушанская А.И.	238	Нечипорук В.В.	266
Лосев В.В.	39	Николин В.М.	380
Лошкарев М.А.	263	Никольская Н.Ф.	256
Лошкарев Ю.М.	171,225	Нилов А.П.	268
Лукьяничева В.И.	213	Новосельский И.М.	233,271
Луст Э.И.	228		
Лызлов Н.Ю.	231	Образцов В.Б.	115
Львова Л.А.	141	Осетрова Н.В.	387
		Остапова Л.П.	238
		Остапчук Е.Н.	176
Мазалевская Л.А.	54		
Мазуркевич Я.С.	56	Палтусова Н.А.	274
Малая Р.В.	42	Пальм У.В.	5,66,97,228 274,280,297
Макарова Л.Л.	301	Панасенко С.А.	115
Максимюк Н.И.	233	Панов Э.В.	278
Мамбетказиев Е.А.	180	Паст В.Э.	293,297,322,328
Мансуров Г.Н.	236	Паст У.Э.	280
Маринюк В.В.	216	Паутов В.Н.	283
Маркова С.В.	238	Петрий О.А.	152,285,368
Мартынов Г.А.	241	Петухова Р.П.	288
Маслий А.И.	290	Пикельный А.Я.	225
Матвеева Е.С.	243	Пирогов Б.Я.	290
Матвеева Т.М.	245		

Плесков Ю.В.	292	Тарасевич М.Р.	34,300
Подловченко Б.И.	288	Татаев О.А.	73
Полюдова В.П.	27	Тедорадзе Г.А.	174
Помосов А.В.	122,345	Тенно Т.Т.	9,328
Портнова М.Ю.	39	Тихонов К.И.	330
Потапова Г.Ф.	156	Токтабаева Н.Ф.	134
Потоцкая В.В.	88	Толочко Б.П.	139
Прукс А.А.	162	Торопцева Н.Т.	332
Пуллеритс Р.Я.	293	Третьякова Н.А.	70
Пшеничников А.Г.	199,250	Трефц Я.Х.	307
Пюттсепп Т.Х.	297	Трофименко В.В.	334
Пярноя М.П.	228	Талль Н.В.	54
		Тюйр А.А.	223
Равдель Б.А.	330	Тюрикова О.И.	156
Радошкина К.А.	300	Тюрин Ю.М.	86,337
Решетников С.М.	301		
Рогожников Н.А.	304	Узлюк М.В.	339
Ротенберг Э.А.	307	Укше Е.А.	342
Ротинян А.Л.	330	Урбах М.И.	37
		Усольцева Е.Е.	345
Савельева О.Н.	191	Ушакова Э.Н.	348
Савун Н.М.	250	Ушмаев А.В.	152
Салве М.А.	97		
Салем Р.Р.	241	Фадеева О.В.	208
Сарбаш Ф.С.	356	Фастовец В.В.	263
Саргисян С.А.	309	Фатеев Ю.Ф.	351
Сафонов В.А.	312	Федоров Ю.В.	353
Семенова А.Д.	245	Федорович Н.В.	318,356
Сечин Л.Г.	115	Филатов В.П.	39
Сильк Т.Х.	162,314	Фиошин М.Я.	188
Скибина Л.М.	208	Фокина Л.А.	213
Скопенко В.С.	54	Фунтиков А.М.	385
Скорчеллетти В.В.	24		
Скромумль А.В.	223	Хабалов В.В.	359
Сонгина О.А.	30	Ханова Л.А.	34
Стенина Е.В.	318	Харкац Ю.И.	361
Столяров Г.К.	196	Хидиروف Ш.Ш.	364
Сурвила А.А.	320	Хирх-Ялан И.Ф.	11
Сутягина А.А.	245	Хозяинова Н.С.	366
		Хомутов Н.Е.	332
Тамм Л.В.	325	Хомченко И.Г.	368
Тамм Ю.К.	45,322,325		

Цанава Б.В.	220	Шелихов Е.Г.	278
Ционский В.М.	370	Шепелин В.А.	243
Цирлина Г.А.	285	Шерстобитова	377
Цыганкова Л.Е.	51,373	Шлепаков А.В.	16
Чагелишвили В.А.	117	Шуганова М.И.	3,380
Черненко А.А.	174,366,375	Шумилова Н.А.	199,213
Черникова Л.А.	373	Эренбург Р.Г.	382
Шабанова Т.М.	73	Эрлих Ю.И.	5
Шавкунов С.П.	377	Эршлер А.Б.	385
Шайдуллин Р.Я.	245	Ястребова Т.Н.	387
Шейнкман А.К.	54	Яцк Л.А.	70

СОДЕРЖАНИЕ

Р.А.АЛЕКСЕЕВА, М.И.ПУГАНОВА, В.А.КУЗНЕЦОВ. Потенциалы нулевого заряда висмут-сурьма	3
К.Л.АННИ, Ю.И.ЭРЛИХ, У.В.ПАЛЫМ. Строение двойного электрического слоя на базисной грани монокристалла висмута в среде этанола	5
А.Э.АНТОН, А.А.МАШИРИН, Т.Т.ТЕННО. Исследование модели двойного диффузионного слоя амперометрического датчика газового компонента	9
Л.И.АНТРОПОВ, Ю.С.ГЕРАСИМЕНКО, И.Ф.ХИРХ-ЯЛАН. Измерение вольта-потенциалов ртути и амальгам индия контактным методом	II
Б.Н.АФАНАСЬЕВ, Л.М.КУЗЯКОВА. Вычисление параметров, определяющих скорость электрохимических реакций в присутствии нейтральных поверхностно-активных веществ	I4
И.А.БАГОЦКАЯ, А.В.ШЛЕПАКОВ, В.Г.БОЙЦОВ. О некоторых особенностях строения двойного электрического слоя на лиофильных металлах	I6
Н.А.БАЛАШОВА. Изучение адсорбции ионов на платинированной платине в диметилсульфоксидных растворах	I9
В.В.БАТРАКОВ, Н.И.НАУМОВА. Электрохимическое поведение монокристалла железа в сернокислых растворах	2I
Л.П.БАТУРОВА, В.В.СКОРЧЕЛЛЕТТИ. Исследование состояния поверхности сколов монокристаллов висмута в процессе их окисления в щелочных средах	24
С.М.БЕЛОГЛАЗОВ, В.П.ПОЛЮДОВА, Г.С.БЕЛОГЛАЗОВ, З.И.ДЖАФАРОВ. Зависимость адсорбции четвертичных сульфаммониевых солей на стальном электроде от строения их молекул	27
И.М.БЕССАРАБОВА, О.А.СОНГИНА. Исследование кинетики анодного окисления тиооксина на стеклографите	30
К.Г.БОГОСЛОВСКИЙ, Л.А.МИРКИНД. Влияние строения органических соединений на их адсорбцию на окисленной платине	32
Г.Ю.БОРОВЕР, Л.А.ХАНОВА, М.Р.ТАРАСЕВИЧ. Окислительно-	

восстановительные реакции хлорофилла и феофитина в адсорбированном состоянии	34
А.М.БРОДСКИЙ, М.И.УРБАХ. Взаимодействие между ад-атомами и его зависимость от скачка потенциала на границе металл/электролит	37
Н.Я.БУНЭ, М.Ю.ПОРТНОВА, В.П.ФИЛАТОВ, В.В.ЛОСЕВ. Влияние адсорбции сульфатов и фосфатов на кинетику выделения хлора и кислорода на электродах ОРТА в условиях хлорного электролиза	39
В.Ф.ВАРГАЛЮК, И.П.КРАЙНОВ, Ю.В.КОВТУН, Р.В.МАЛАЯ. Адсорбция и кинетика электровосстановления производных 4,4 ^I -дипиридила на платиновом электроде	42
П.М.ВАРЕС, Ю.К.ТАММ. Влияние чистоты металла и способа подготовки поверхности железа на перенапряжение водорода	45
А.Ю.ВАШКЯЛИС, О.Д.ДЕМОНТАЙТЕ. Адсорбция Ag_2O на поверхности Ag и его взаимодействие с восстановителями	48
В.И.ВИГДОРОВИЧ, Л.Е.ЦЫГАНКОВА. Кинетика анодной ионизации металла в условиях адсорбции промежуточных продуктов на неравномерно-неоднородной поверхности	51
В.Ф.ВОЛОШИН, В.С.СКОПЕНКО, Н.В.ТЭЛЛЬ, А.К.ШЕЙНКМАН, Л.А.МАЗАЛЕВСКАЯ. Кулоноэлектростатические исследования деполаризующей и адсорбционной способности тиазиновых красителей на твердых электродах	54
А.Г.ВОЛОЩУК, Я.С.МАЗУРКЕВИЧ. Адсорбционные и электрохимические свойства отдельных граней монокристалла антимонида кадмия	56
М.А.ВОРОТЫНЦЕВ. Влияние размера граней и разницы в их потенциалах нулевого заряда на емкостные характеристики поликристаллических электродов в растворах поверхностно-неактивных электролитов	59
М.А.ВОРОТЫНЦЕВ, А.А.КОРНЫШЕВ. Эффекты нелокальности экранирования поля в металле и растворителе и емкость контакта электрод/раствор электролита	62
М.Г.ВЯЭРТНЬУ, У.В.ПАЛЪМ. Модель состояния молекул спиртовых растворителей в плотной части двойного электрического слоя	66
М.А.ГЕРАСИМЕНКО, Н.А.ТРЕТЬЯКОВА, Л.А.ЯЦЮК. Сдвиг потенциалов нулевого заряда ртути в растворах поверхностно-активных ионов	70

М.А.ГИРАЕВ, Т.М.ШАБАНОВА, О.А.ТАТАЕВ. Исследование частотной дисперсии импеданса теллурового электрода	73
В.П.ГЛАДЫШЕВ, М.Б.ЖАНБЫРБАЕВА. О механизме катодной дезинтеграции металлов	75
В.П.ГЛАДЫШЕВ, С.В.КОВАЛЕВА. Формирование твердых фаз HgSe и HgTe при полярографическом восстановлении ионов селенита и теллуриата	78
Н.В.ГОГОЛЕВ, Б.Н.АФНАСЬЕВ, А.В.ЛИЗОГУБ. Влияние н-бутилового, н-амилового спиртов и циклогексанола на кинетику электровосстановления ионов H_3O^+ на свинцовом поликристаллическом электроде	80
В.А.ГОЛОВИН, Л.Т.ГУСЕВА, Г.И.ИКРЯНИКОВА. Поверхностные явления на электродах в системе пропанол-вода переменного состава	83
Н.М.ГОНТМАХЕР, О.И.БАРТЕНЕВА, В.И.НАУМОВ, Ю.М.ТЮРИН, В.П.ГРИГОРЬЕВ. О взаимосвязи процессов адсорбции и растворения алюминия в электродах на основе тетрагидрофурана	86
А.В.ГОРОДСКИЙ, А.И.КАРАСЕВСКИЙ, М.А.КРИВОГЛАЗ, В.В.ПОТОЦКАЯ. Влияние электронов на образование адсорбционного слоя у межфазной границы жидких многокомпонентных систем и у границы электрод-раствор	88
Н.Б.ГРИГОРЬЕВ, А.Н.АНТОНОВ. Строение двойного электрического слоя и адсорбция органических соединений на анодно-окисленном индиевом электроде	89
А.Ф.ГУБИН, Е.В.ГРОМОВА, И.М.КОДИНЦЕВ. Адсорбция ионов на окиснокобальтовом электроде	92
Ю.Я.ГУРЕВИЧ. Особенности строения двойного слоя в твердых электролитах	95
Б.Б.ДАМАСКИН, У.В.ПАЛЫМ, С.И.КАРПОВ, С.Л.ДЯТКИНА, М.А.САЛВЕ. Кривые дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов. Модельное описание	97
Ф.И.ДАНИЛОВ, Л.Г.СЕЧИН, В.Б.ОБРАЗЦОВ, С.А.ПАНАСЕНКО. Кинетика электровосстановления различных катионов в присутствии третичных производных бутана	115
Дж.И.ДЖАПАРИДЗЕ, В.А.ЧАГЕЛИШВИЛИ. Специфическая адсорбция катионов цезия из двухатомных спиртов	117
Г.Я.ДИБРОВА, Г.А.ЕЛФИМОВА, Г.А.БОГДАНОВСКИЙ. Исследование адсорбции SO_2 на Pt/Pt импульсными методами	120

Л.З.ДИНАБУРСКАЯ, Л.Н.КОДОМСКОЙ, А.В.ПОМОСОВ. О влиянии адсорбции ПАВ на механизм анодного окисления алюминия	I22
Г.А.ДОБРЕНЬКОВ, А.Ф.ДОБРЫНИНА. Двумерная конденсация при совместной адсорбции органических соединений на электроде	I25
А.Г.ДУБИНИН. Об оценке поверхностного потенциала электрода, покрытого тонким слоем полупроводника	I29
М.А.ЕВСЕЕВА, Г.А.КИТАЕВ, О.С.ЛЕБЕДЕВА. Адсорбция органических катионов на поликристаллическом медном электроде	I31
Н.А.ЗАКАРИНА, Н.Ф.ТОКТАБАЕВА, В.П.КУЙДИНА. Электрохимическое изучение адсорбции водорода на моно- и полидисперсных платиновых и палладиевых электродах на угольном носителе	I34
Г.Д.ЗАКУМБАЕВА, Л.А.БЕКЕТАЕВА, З.И.АЗЕРБАЕВА. Особенности адсорбции водорода на 5% rh-Mo/углен-электродах	I37
А.Г.ЗЕЛИНСКИЙ, Б.П.ТОЛОЧКО. Емкость двойного электрического слоя обновляемого золотого электрода в ацетонитрильных растворах	I39
Н.В.КАДНИКОВА, И.А.КАЗАРИНОВ, Л.А.ЛЬВОВА, Д.К.ГРАЧЕВ. Адсорбция сурьмы из щелочных растворов антимонитов на оксиде и гидроксиде кадмия и влияние ее на электрохимическое поведение кадмиевого электрода	I41
В.Е.КАЗАРИНОВ, В.С.БАГОЦКИЙ, Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ, В.Н.АНДРЕЕВ, С.А.КУЛИЕВ. Влияние потенциала и природы электрода на состав хемосорбированных частиц в растворах формальдегида	I44
В.Е.КАЗАРИНОВ, М.А.ВОРОТЫНЦЕВ, М.Я.КАЦ. Определение коэффициента шероховатости и выходов отдельных граней на поликристаллических поверхностях металлов со значительным различием в свойствах граней	I46
А.З.КАКСИС, А.В.ВОСЕКАЛНС. Адсорбция ионов на диоксиде марганца из водных растворов	I49
Т.В.КАЛИШ, О.А.ПЕТРИЙ, Г.Ф.ВОРОНИНА, М.Е.БЕЛЯЕВА, А.В.УШМАЕВ. Исследование адсорбции паров воды на платине и родии	I52
Ю.И.КАПУСТИН, Г.А.КОКАРЕВ, Е.Н.КОЗЛОВА. Электрохимическое поведение RbO_2 в ацетонитрильных растворах	I54

Э.В.КАСАТКИН, Н.Б.МИЛЛЕР, Г.Ф.ПОТАПОВА, О.Г.ТЮРИКОВА. Закономерности адсорбции различных ионов на платине при высоких потенциалах в условиях получения перфосфата и персульфата	156
Р.К.КВАРАЦХЕЛИЯ, Т.Ш.МАЧАВАРИАНИ. Вольтамперометрия трудновосстанавливающихся анионов на электродах из сплавов	159
Х.Э.КЕЙС, Т.Х.СИЛЬК, А.А.ПРУКС. Изучение электроокисления окиси углерода на платине и паллади	162
Н.Ф.КИЗИМ, С.В.ДОБРЫДНЕВ. Изучение двойного электрического слоя на границе раздела фаз	166
В.А.КИРЬЯНОВ. Теория кинетики электродных процессов в условиях нелокализованной адсорбции индифферентных поверхностно-активных веществ (ионные компоненты раствора, органические вещества	168
А.Г.КИЧЕЕВ, А.Е.БОЛЬШИХ. Хемосорбция кислорода на серебре в растворах гидроксида калия	169
В.Н.КОВТУН, Ю.М.ЛОШКАРЕВ, В.П.ЖУРАВЕЛЬ. Адсорбция органических веществ при высоких анодных потенциалах в условиях хемосорбции продуктов окисления молекул воды	171
В.А.КОЗЛОВ, В.С.ВИЛИНСКАЯ, А.А.ЧЕРНЕНКО, Г.А.ТЕДОРАДЗЕ. Исследование строения двойного электрического слоя на ртутном электроде в предельно разбавленных растворах	174
Г.А.КОКАРЕВ, Ю.И.КАПУСТИН, Е.Н.ОСТАПЧУК, А.А.КОРОБАНОВ. Электрохимическое поведение некоторых окисных электродов в водно-органических и неводных средах	176
В.А.КОЛЕСНИКОВ, Н.С.ЛЕОНОВА. К вопросу о точки нулевого заряда окисных электродов	177
Э.Г.КОНАКБАЕВА, Е.А.МАМБЕТКАЗИЕВ, А.Н.КАРИМОВ. Изучение поведения серебра на платине в водно-этанольных растворах в присутствии 2,2'-дипиридила	180
Н.Б.КОНДРИКОВ, Л.А.МИРКИНД. Адсорбция некоторых компонентов реакции анодной конденсации и присоединения на платине в области высоких анодных потенциалов	182
И.А.КОПЫШЕВА, Г.Н.АФОНЬШИН. Фотоэлектрохимические свойства разнотипных анодных пленок на платине	185
А.А.КОРОБАНОВ, М.Я.ФИОШИН. Адсорбция ионов на электродах на основе RuO_2 и IrO_2	188

Н.В.КОРОВИН, Н.И.КОЗЛОВА, О.Н.САВЕЛЬЕВА, Т.В.ЛАПИНА. Роль адсорбции ионов Ca^{2+} и NO_3^- в изменении электрохимических свойств Ni-электрода, обработанного раствором нитрата кадмия	191
Г.А.КОРЧИНСКИЙ. Метод определения емкости электрода в нестационарном режиме электролиза	193
В.И.КРАВЦОВ, Г.К.СТОЛЯРОВ. О механизме перезарядки ионов церия на платиновом электроде в растворах электролитов, содержащих сульфат-ионы	196
З.И.КУДРЯВЦЕВА, Л.А.БУРКАЛЫЦЕВА, А.Г.ПШЕНИЧНИКОВ, Н.А.ЖУЧКОВА, Н.А.ПУМИЛОВА. Исследование электрохимическим и эллипсометрическим методами кинетики окисления и восстановления гладкого никелевого электрода	199
А.А.КУЗНЕЦОВ. Влияние адсорбционных слоев органических веществ на выделение водорода на железном электроде из растворов серной кислоты	202
А.М.КУЗНЕЦОВ. Теория электрохимических реакций при слабом взаимодействии реагентов с растворителем	204
В.А.КУЗНЕЦОВ. Двойной электрический слой - химический реактор типа ящика Вант-Гоффа	205
В.В.КУЗНЕЦОВ, В.П.ГРИГОРЬЕВ, Т.Н.ДАВИДЕНКО, Л.М.СКИБИНА, О.В.ФАДЕЕВА. Эффект адсорбции ПАВ и растворителя в кинетике разряда ионов некоторых металлов	208
С.А.КУЛИЕВ, В.Н.АНДРЕЕВ, Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ. Особенности адсорбции муравьиной кислоты и формальдегида на палладии	211
Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, В.И.ЛУКЬЯНЫЧЕВА, Л.А. ФОКИНА, Н.А.ПУМИЛОВА. Спектры электроотражения платины, термически восстановленной в ультравакууме	213
Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, В.В.МАРИНИК. Перспективы развития колебательной спектроскопии молекул, адсорбированных на границе металл-раствор электролита	216
М.Д.ЛЕВИ, Б.Б.ДАМАСКИН, И.А.БАГОЦКАЯ. О соотношении параметров двойного электрического слоя на поликристаллическом электроде и отдельных гранях монокристалла	218
Т.И.ЛЕЖАВА, Б.В.ЦАНАВА. Влияние конкурентной адсорбции галогенид-ионов и стимуляторов на процесс электроосаждения меди	220

В.Р.ЛООДМАА, А.А.ТЮЙР, А.В.СКРОМУЛЬ. Изучение скорости выделения водорода на анодно-поляризованных сплавах алюминия	223
Ю.М.ЛОШКАРЕВ, В.Ф.ВАРТАЛОК, А.Я.ПИКЕЛЬНЫЙ. Закономерности адсорбции и электровосстановления комплексов металлов с поверхностно-активными веществами на твердых электродах	225
Э.И.ЛУСТ, М.П.ПЯРНОЯ, У.В.ПАЛЫМ. Зависимость адсорбции циклогексанола на монокристаллах висмута от температуры	228
Н.Ю.ЛЫЗЛОВ, И.А.АГУФ. Кинетика ионизации кислорода и водорода на полупогруженных свинцовом и двуокисносвинцовом электродах	231
Н.И.МАКСИМОК, И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ. Адсорбция хлорид-ионов и анизотропия токов обмена монокристаллов меди	233
Г.Н.МАНСУРОВ, В.П.НЕДОШИВИН, В.И.АЛХИМОВ. Резистивнометрическое изучение тонкопленочных Ag/AgCl-электродов в растворах, содержащих Cl^- -ионы	236
С.В.МАРКОВА, Л.П.ОСТАПОВА, В.В.НЕГРИЧ, А.И.ЛОПУШАНСКАЯ. Особенности временного поведения электрохимических систем с адсорбцией на твердых электродах	238
Г.А.МАРТЫНОВ, Р.Р.САЛЕМ. Двойной электрический слой на границе раздела металл-электролит (ионная и электронная части)	241
Е.С.МАТВЕЕВА, В.А.ШЕПЕЛИН. Хемосорбция сернистой кислоты на платиновом электроде и ее влияние на ионизацию и адсорбцию кислорода и водорода	243
Т.М.МАТВЕЕВА, Р.Я.ШАЙДУЛЛИН, А.А.СУТЯГИНА, А.Д.СЕМЕНОВА, Г.Д.ВОВЧЕНКО. Влияние ртути, мышьяка и олова на электрохимические свойства иридиевых электродов	245
Л.А.МИРКИНД, В.Е.КАЗАРИНОВ, Г.Л.АЛЬБЕРТИНСКИЙ, В.Н.АНДРЕЕВ. О некоторых закономерностях адсорбции органических соединений на платиновом и окиснорутениево-титановом анодах в спиртовых средах	247
А.А.МИЧРИ, А.Г.ПШЕНИЧНИКОВ, Н.М.САВУН. Особенности механизма электроокисления алифатических спиртов на никелевых катализаторах	250
В.Я.МИШУК, В.В.ЕЛКИН, Д.И.ЛЕЙКИС. Измерение нелиней-	

ных параметров двойного электрического слоя на кадмии, свинце и ртути методом амплитудной демодуляции	253
Р.И.МОСТКОВА, Н.Ф.НИКОЛЬСКАЯ. Влияние адсорбции на кинетику хлорной реакции	256
В.И.НАУМОВ, В.В.ИЗOTOVA. Исследование влияния анодных оксидных пленок на Pt, Rh, Pd, Ir и графите на кинетику электродных процессов	258
Л.Н.НЕКРАСОВ, А.П.КОРОТКОВ, Л.Н.ВЫХОДИЦЕВА, Е.В.ГОР. О влиянии природы катионов фона на кинетику гомогенных и гетерогенных стадий процесса электровосстановления некоторых органических веществ	260
А.Ф.НЕСТЕРЕНКО, Е.В.МУРАШЕВИЧ, В.В.ФАСТОВЕЦ, М.А.ЛОШКАРЕВ. О форме кривой емкости в присутствии комбинированного адсорбционного слоя	263
В.В.НЕЧИПОРУК, Т.Г.ГАЛДЫЦКАЯ. Об адсорбции и устойчивости электрохимических систем	266
А.П.НИЛОВ, А.И.ЗЕБРЕВА, М.К.НАУРЫЗБАЕВ. Влияние твердой фазы на электрохимическое поведение ионов сурьмы (III) и мышьяка (III)	268
И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ. Вклад макроскопической шероховатости поверхности твердого электрода в скачок потенциала электрода первого рода	271
Н.А.ПАЛТУСОВА, А.Р.АЛУМАА, У.В.ПАЛЫМ. Кривые дифференциальной емкости монокристаллических висмутовых электродов в растворах кумарина	274
Э.В.ПАНОВ, А.В.ГОРОДСКИЙ, Е.Г.ШЕЛИХОВ. Методика накопления временных зависимостей тока или потенциала и преобразования их в комплексные проводимость или сопротивление электрохимической цепи	278
У.Э.ПАСТ, А.Р.АЛУМАА, У.В.ПАЛЫМ. Изучение адсорбции аденина на висмуте	280
В.Н.ПАУТОВ. Изучение взаимосвязи емкости двойного слоя и адсорбционной емкости с кинетическими параметрами процесса в системе $Ag/AgClO_4 + HClO_4$	283
О.А.ПЕТРИЙ, Г.А.ЦИРЛИНА. Электрохимическое и адсорбционное поведение карбида вольфрама	285
Р.П.ПЕТУХОВА, Б.И.ПОДЛЫЧЕНКО. Исследование адсорбции флавинмононуклеотида на платиновых и угольных электродах	288
Б.Я.ПИРОГОВ, А.И.МАСЛИЙ. Об отличии равновесного зна-	

чения дифференциальной емкости двойного слоя от емкости в эквивалентной электрической цепи . . .	290
Ю.В. ПЛЕСКОВ, В.В. ЕЛЕЦКИЙ, Р.Г. КОКИЛАШВИЛИ. Энергетика фотоэмиссии электронов из ртутного электрода в этилен- и пропиленгликоли	292
Р.Я. ПУЛЛЕРИТС, М.Э. МОЛДАУ, В.Э. ПАСТ. Адсорбция ионов I^- на сурьмяном электроде	293
Т.Х. ПОТТСЕПП, В.Э. ПАСТ, У.В. ПАЛЪМ. Изучение строения двойного электрического слоя на свинцовом электроде	297
К.А. РАДОШКИНА, В.Е. КАЗАРИНОВ, М.Р. ТАРАСЕВИЧ, В.Н. АНДРЕЕВ, О.А. ЛЕВИНА. Координирующая способность металлопорфиринов на границе раздела и кинетика редокс-реакций	300
С.М. РЕШЕТНИКОВ, Т.Г. КРУТКИНА, Л.Л. МАКАРОВА, М.В. БУРМИСТР. Адсорбция некоторых органических веществ на никеле и ее влияние на кинетику выделения водорода	301
Н.А. РОГОЖНИКОВ, Р.Ю. БЕК. Адсорбция ионов цианида на серебре	304
З.А. РОТЕНБЕРГ, Я.Х. ТРЕУЦ. Влияние адсорбции на фотоэмиссионные процессы на границе металл-раствор электролита	307
С.А. САРГИСЯН, Ю.Б. ВАСИЛЬЕВ. Кинетика и механизм адсорбции и электроокисления щавелевой кислоты на платине	309
В.А. САФОНОВ, А.С. ЛАПА. Кинетика адсорбции четырехвалентного олова на гладкой платине	312
Т.Х. СИЛЬК, С.Х. КАХУ, Х.Э. КЕЙС. Хроновольтамперометрическое исследование электроокисления метанат-иона на палладиевом электроде в щелочной среде	314
Е.В. СТЕНИНА, Н.В. ФЕДОРОВИЧ, Б.Б. ДАМАСКИН, Н.П. КОЛОБАЕВА. Некоторые закономерности адсорбции конденсированных слоев органических веществ	318
А.А. СУРВИЛА, А.И. КРОТКУС. Импеданс вращающегося электрода в системе $t1/t1^+$	320
Ю.К. ТАММ, П.М. ВАРЕС, В.Э. ПАСТ. Исследование перенапряжения водорода на железе в щелочном растворе	322
Ю.К. ТАММ, Л.В. ТАММ. О форме поляризационных кривых катодного выделения водорода на металлах группы железа	325

Т.Т.ТЕННО, В.Э.ПАСТ. К применению амперометрических методов определения концентрации газового компонента в газах и жидкостях	328
К.И.ТИХОНОВ, Б.Г.КАРБАСОВ, Б.А.РАВДЕЛЬ, А.Л.РОТИНЯН. Адсорбция галогенидов и ее влияние на электрохимическое поведение твердого кадмиевого электрода в диметилформамиде	330
Н.Т.ТОРОПЦЕВА, Н.Е.ХОМУТОВ. Изучение кинетики анодного процесса при электросинтезе пероксобората калия	332
В.В.ТРОФИМЕНКО, В.П.ЖИТНИК, В.С.КОВАЛЕНКО. Исследование механизма влияния адсорбции органических добавок на начальные стадии электрокристаллизации меди	334
Ю.М.ТЮРИН. Потенциалы нулевых зарядов металлов платиновой группы при высоких (0,8-3,0 В) положительных потенциалах	337
М.В.УЗЛЮК, И.В.БЕСЧАСТНАЯ. Адсорбция смеси триптофана с роданидом на металлах	339
Е.А.УКШЕ, Н.Г.БУКУН. Особенности электрохимического импеданса в системах с адсорбционной релаксацией двойного слоя	342
Е.Е.УСОЛЫЦЕВА, А.В.ПОМОСОВ, И.Б.МУРАШОВА, Н.В.КАРП. Адсорбция поливинилового спирта на медном электроде и ее влияние на кинетику разряда ионов меди и структуру дисперсных медных осадков	345
З.Н.УШАКОВА, В.Ф.ИВАНОВ. Оценка потенциала нулевого заряда свинцового электрода в концентрированных водных растворах электролитов	348
Ю.Ф.ФАТЕЕВ, Л.И.АНТРОПОВ, С.А.ИВАНОВА, В.В.НАЗАРЕНКО. Исследование адсорбции ПАВ на поверхности тонких пленок алюминия	351
Ю.В.ФЕДОРОВ, А.Н.ИВАНОВА, Н.Ф.КОВАЛЕНКО. Адсорбция метилзамещенных хинолина на железе и ее связь со строением молекул	353
Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Ф.С.САРБАШ, Г.Н.БОТУХОВА. Влияние лиофильности металлов на кинетику электрохимических реакций	356
В.В.ХАБАЛОВ, Н.К.ГОРЧАКОВА, Н.Г.КРУПЕНИН, В.Ю.ГЛУЩЕНКО. Адсорбция органических веществ на электродах из углеграфитовых материалов	359

Ю.И.ХАРКАЦ. Об эффекте переориентации адсорбированных органических молекул	361
Ш.Ш.ХИДИРОВ. Изучение адсорбции полиамфолитных макроионов на платиновом электроде в водных растворах белков	364
Н.С.ХОЗЯИНОВА, А.А.ЧЕРНЕНКО, В.В.ЕЛКИН. Измерение емкости двойного электрического слоя в растворах пониженной электропроводимости	366
И.Г.ХОМЧЕНКО, О.А.ПЕТРИЙ. Исследование двойного электрического слоя на платиновом и палладиевом электродах в ацетонитрильных растворах тетраэтиламмониевых солей	368
В.М.ЦИОНСКИЙ, Т.Ш.КОРКАШВИЛИ. О роли адсорбированной воды в реакции выделения водорода на саморастворяющихся металлах	370
Л.Е.ЦЫГАНКОВА, Л.А.ЧЕРНИКОВА. Кинетика выделения водорода на цинке в кислых спиртовых растворах, осложненного химическим растворением катода	373
А.А.ЧЕРНЕНКО. Структура диффузной части двойного слоя в модели гидратированных ионов	375
И.Н.ШЕРСТОБИТОВА, С.П.ШАВКУНОВ, В.В.КУЗНЕЦОВ. Влияние адсорбции CN^- -ионов на импеданс железного электрода в условиях катодной поляризации в щелочных растворах	377
М.И.ШУГАНОВА, В.М.НИКОЛИН, В.А.КУЗНЕЦОВ. Влияние адсорбции анионов Cl^- и SO_4^{2-} на процесс растворения сплава Ni - Fe - Co	380
Р.Г.ЭРЕНБУРГ. Влияние pH на кинетику выделения хлора на ОРГА	382
А.Б.ЭРШЛЕР, А.М.ФУНТИКОВ, И.М.ЛЕВИНСОН. Обнаружение комплексов с переносом заряда - адсорбированная ароматическая молекула/металлический электрод - методом электроотражения	385
Т.Н.ЯСТРЕБОВА, Н.В.ОСЕТРОВА, В.Н.АНДРЕЕВ, Ю.Б. ВАСИЛЬЕВ. Исследование адсорбции и электровосстановления углекислого газа на родиевом электроде методом радиоактивных индикаторов	387

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ НА
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ УІ.
Тезисы докладов всесоюзного симпозиума
29 июня - 01 июля 1981 г.
На русском языке.
Тартуский государственный университет,
ЭССР, 202 400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.
Ответственный редактор У. Пальм.
Корректор М. Сальве.
Сдано в печать 29.05.1981.

МВ 03951.

Формат 30x45/4.

Бумага печатная № 1.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 24,12.

Печатных листов 25,5.

Тираж 500.

Заказ № 677.

Цена 1 руб. 70 коп.

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

1 руб. 70 коп.