



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

ТАРТУ 1985

Академия наук СССР
Научный совет по электрохимии АН СССР
Министерство химической промышленности 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 VII

Тезисы докладов всесоюзного симпозиума
21-23 июня 1985 г.

ТАРТУ 1985

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА БИСЛОЙНАЯ ЛИПИДНАЯ МЕМБРАНА-РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

И.Г.Абидор, Н.С.Матинян

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Разделение зарядов на границах биологических мембран с окружающими растворами, а также наличие на их поверхностях различных дипольных частиц и ориентированных химических связей приводит к формированию двойных электрических слоев, играющих важную роль во многих биологических процессах. Исследовать структуру двойных электрических слоев непосредственно на биологических мембранах очень трудно из-за сложности их строения и состава. Это диктует необходимость использования различных модельных систем. Наиболее удобными и адекватными моделями биомембран являются бислойные липидные мембраны (БЛМ).

Полный скачок потенциала на границе раздела БЛМ-раствор (граничный потенциал E) состоит из поверхностного E_s (скачок потенциала в диффузной части двойного слоя) и дипольного E_d (скачок потенциала в области полярных головок) потенциалов. Плотного слоя адсорбированных ионов в обычном понимании в данном случае, по-видимому, нет, так как адсорбированные частицы могут располагаться не только на плоскости, отделяющей полярный поверхностный слой от водной среды, но и внутри этого слоя. Исследование структуры двойного слоя на границе БЛМ-раствор сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Традиционные электрохимические методы здесь непригодны, поскольку мембраны обладают очень низкой проводимостью и контролировать потенциалы их поверхностей относительно каких-либо стандартных электродов сравнения невозможно. Разработка в последние годы емкостно-динамических методов исследования БЛМ (в том числе предложенного нами потенциодинамического метода) создало предпосылки для широкого исследования электрохимических свойств липидных бислоев. При использовании этих методов состав раствора на одной, транс-стороне мембраны поддерживают постоянным, а на другой меняют в соответствии с задачами эксперимента. Таким образом, граничный потенциал транс-стороны мембраны служит точкой отсчета для цис-стороны (также как потенциал

электрода сравнения в классической электрохимии).

При исследовании влияния различных факторов на структуру двойного слоя принципиальное значение имеет разделение наблюдаемого изменения граничного потенциала на его компоненты ΔE_s и ΔE_d . Для решения этой проблемы разработан метод определения т.н.з. БЛМ в присутствии различных ионов, нейтрализующих поверхность мембраны (обычно $E_s \leq 0$). Этим методом непосредственно определяется и.э.т. (концентрация в т.н.з.) и п.н.з.

Исследовано взаимодействие БЛМ из цвиттерионных (фосфатидилхолин, РС; фосфатидилэтаноламин, РЕ), нейтральных (холестерин, Сн), кислых (фосфатидилсерин, PS; фосфатидная кислота, РА; кардиолипин, СЛ) их смесей и азолектина AZ с неорганическими ионами, представляющими биологический интерес (H^+ , ионы щелочных и щелочноземельных металлов, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Выбор ионов обусловлен следующими причинами:

1. Исследование электрохимических свойств БЛМ ведут обычно на фоне электролитов типа KCl или NaCl. Важным вопросом является индифферентность фоновых электролитов по отношению к БЛМ.

2. Полярные части белков и липидов включают различные кислые и основные группы, заряд которых определяется протонным равновесием с окружающей средой. Таким образом, H^+ является потенциалопределяющим ионом и поэтому свойства БЛМ должны существенно зависеть от pH окружающих растворов.

3. Двухзарядные ионы (особенно Ca^{2+}) обладают высокой физиологической активностью и играют важную роль в мембранных процессах.

Оказалось, что ни один из исследованных фоновых электролитов не является полностью индифферентным. Условие индифферентности, если и выполняется, то лишь в узком диапазоне концентраций (10^{-3} - 10^{-2} М) и для каждой мембранной системы необходимо подбирать свой фоновый электролит.

При исследовании протонного равновесия на поверхностях БЛМ было показано, что в некоторых системах (БЛМ из РС, РЕ и их смесей с PS) зависимость ΔE от pH достаточно хорошо описывается обобщенной моделью Гуи-Штерна. Это дает основание предполагать, что в этих системах сдвиг протонного равновесия приводит к изменению только поверхностного потенциала. Однако во многих системах (БЛМ из AZ и смесей РС с РА или СЛ) зависимости граничного потенциала от pH не описываются приведенной моделью - аномальный наклон этих зависи-

мостей свидетельствует об изменении дипольного потенциала при сдвиге рН.

Изменение дипольного потенциала происходит также при адсорбции двухзарядных катионов. Об этом, в частности, свидетельствуют различные значения п.н.э., полученные при нейтрализации БЛМ ионами H^+ и двухзарядными катионами.

Таким образом, показано, что адсорбция ионов может приводить к глубоким изменениям в структуре двойного слоя на границе раздела БЛМ-раствор, затрагивающим не только диффузную часть двойного слоя, но и область полярных головок.

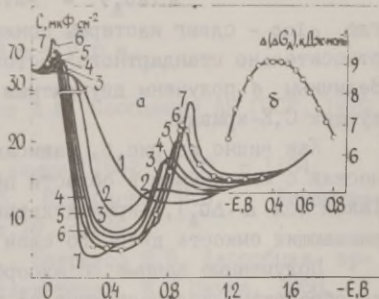
АДСОРБЦИЯ n-ДЕЦИЛОВОГО СПИРТА НА РТУТИ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Н.А.Абуладзе, Ш.С.Джапаридзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

В работе /1/ было установлено отсутствие поверхностной активности первых членов гомологического ряда алифатических спиртов (от этанола до бутанола) в этиленгликолевых (ЭГ) растворах, что было объяснено большими размерами "структурных пустот" в ЭГ, обуславливающих хорошую растворимость этих спиртов. В настоящей работе методом измерения дифференциальной емкости исследовалась адсорбция n-децилового спирта на ртути из ЭГ растворов.

Рис. (а) С,Е-кривые в 0,5 М $NaClO_4$ в ЭГ (I) при 400 Гц и 20°C с добавками n-децилового спирта: 2 - $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3 - $3,75 \cdot 10^{-2}$, 4 - $5 \cdot 10^{-2}$, 5 - $6,25 \cdot 10^{-2}$, 6 - $7,5 \cdot 10^{-2}$, 7 - 10^{-1} М. (б) Зависимость изменения свободной энергии адсорбции n-децилового спирта в ЭГ от потенциала электрода.



На рис.а представлены кривые зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E в 0,5 М растворе NaClO_4 в ЭГ (кривая 1) и с добавками n -децилового спирта в различных концентрациях (2-7). Из рисунка видно, что максимальная адсорбция спирта наступает при потенциале $E = -0,45$ В. О значительной адсорбции спирта свидетельствуют четкие пики адсорбции-десорбции на С,Е-кривых. При концентрации n -децилового спирта $c = 0,1$ М имеет место образование полимолекулярного слоя (кривая 7), как и в случае n -октилового спирта в водных растворах /2/. На разрушение полислоя в области потенциалов $-0,4$ $-0,7$ В указывает перегиб на С,Е-кривой 7, а также возрастание значений поляризационного сопротивления. Мономолекулярный слой адсорбированных молекул спирта остается на поверхности электрода, вследствие чего разрушение полислоев не сопровождается резким изменением емкости двойного слоя и поэтому высота максимума на С,Е-кривой незначительна. Отрицательнее потенциала $-0,7$ В начинается десорбция монослоя адсорбированных молекул n -децилового спирта, т.е. происходит полное удаление его с поверхности, что сопровождается высокими десорбционными пиками (кривые 2-7).

О значительной адсорбционной активности n -децилового спирта на ртути из ЭГ растворов свидетельствует также зависимость изменения свободной энергии адсорбции $\Delta(\Delta G_A)$ от потенциала электрода (рис.б). Значения $\Delta(\Delta G_A)$ были рассчитаны на основании данных по зависимости понижения пограничного натяжения $\Delta b = b_1 - b_2$, где b_1 - пограничное натяжение для n -децилового спирта при $E = \text{const}$, $b_2 = 0,5$ М NaClO_4 в ЭГ при $E = \text{const}$, в растворах n -децилового спирта по формуле

$$\Delta(\Delta G_A) = -RT\Delta \ln c, \quad (1)$$

где $\Delta \ln c$ - сдвиг изотермы понижения пограничного натяжения относительно стандартного состояния ($\Delta b = 4$ дин/см и $c = 1$ М). Величины b получены двукратным интегрированием соответствующих С,Е-кривых.

Как видно из рис.б, зависимость $\Delta(\Delta G_A)$ от E параболическая с максимумом в области потенциалов нулевого заряда. Такой ход $\Delta(\Delta G_A)$, Е-кривых характерен для веществ, сильно снижающих емкость двойного слоя /3/.

Полученные данные по адсорбции n -децилового спирта были обработаны количественно по теории Фрумкина-Дамаскина /4/. С применением этой теории были рассчитаны следующие адсорб-

ционные параметры: адтракционная постоянная a , степень покрытия электрода адсорбатом θ , значение минимальной емкости при $\theta = I$ C' , адсорбционный скачок потенциала E_N , предельное значение адсорбции Γ_M , площадь, занимаемая одной молекулой v , константа адсорбционного равновесия V_0 , свободная энергия адсорбции $-\Delta G_A^0$ и др., которые приведены в таблице. Представленные в таблице константы, характеризующие адсорбционное состояние n -децилового спирта, имеют следующие размерности: a_0 - безразмерно; β - V^{-I} ; C' - $\text{мкФ}/\text{см}^2$; E_N - В; A - $\text{мкДж}/\text{см}^2$; Γ_M - $\text{моль}/\text{см}^2$; v - $\text{А}^2/\text{молекулу}$; V_0 - $\text{л}/\text{моль}$; $-\Delta G_A^0$ - $\text{кДж}/\text{моль}$.

Таблица

a_0	β	C'	E_N	A	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$	v	V_0	$-\Delta G_A^0$
1,2	0,8	4,3	0,14	0,64	2,58	64	23,2	14,7

С использованием полученных из экспериментальных C, E -кривых (рис.а) адсорбционных параметров были рассчитаны полные C, E -кривые для n -децилового спирта по формуле

$$C = C_0(1-\theta) + C'\theta + \frac{[q_0 + C'(E_N - E) + \beta A(1-2\theta)]^2}{A} h, \quad (2)$$

где $h = \theta(1-\theta) / [1-2a\theta(1-\theta)]$; $A = RT\Gamma_M$; C_0 - емкость при $\theta = 0$; C' - при $\theta = I$; q_0 - заряд при $\theta = 0$; E - приведенный потенциал; β - наклон зависимости a от E .

Как видно из рис.а (кривая б), совпадение экспериментально полученных и теоретически рассчитанных C, E -кривых хорошее, что свидетельствует о применимости теории Фрумкина-Дамаскина к изученной системе.

Л и т е р а т у р а

1. Джапаридзе Ш.С., Джапаридзе Д.И. Сообщения АН ГССР, 1970, т.60, с.605.
2. Мелик-Гайказян В.И. Ж.физ.химии, 1952, т.26, с.1184.
3. Герович В.М., Дамаскин Б.Б., Кульбацкая И.В., Лемешева Д.Г. Электрохимия, 1983, т.19, с.649.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.

АДСОРБЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА СВЕЖЕОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Т.Р.Агладзе, А.Н.Подобаев, Я.М.Колотыркин,
Л.Э.Джанибахчиева

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

Изучение коррозионно-электрохимического поведения свежееобразованной поверхности твердых металлов позволяет получить ценную информацию для выяснения равновесных и кинетических характеристик металлических электродов.

В настоящей работе изучены закономерности изменения потенциала свежееобразованной поверхности никеля и меди во времени в растворах солей никеля и меди при различных температурах, а также отклик потенциала и тока при постоянном потенциале системы Cu/Cu^{2+} на упругое растяжение электрода. Свежую поверхность металла получали путем нормального отрыва части электрически изолированного образца с острым концентратором механического напряжения за время порядка 1 мс. Установка для упругой деформации металла позволяла растягивать медный цилиндрический электрод диаметром 4 мм и длиной 40 мм на 20–200 мкм за время 50–60 мс. Регистрацию и обработку переходных кривых проводили с использованием автоматизированной системы для сбора и обработки данных импульсных электрохимических измерений I/t .

Согласно работе [2] при комнатной температуре бестоковые потенциалы металлов группы железа (Fe, Ni, Co) в растворах солей соответствующих металлов заметно отличаются от значений равновесных потенциалов. Достижение последних при повышенных температурах (140–160 °C) связывали с десорбцией чужеродных частиц с поверхности металлов.

В настоящей работе показано, что потенциал свежееобразованной поверхности (СОП) никеля (E_f) при комнатной температуре в растворах $x \text{ M NiSO}_4 + (0,5-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0,01, 0,05, 0,5$) кратковременно, за 200–500 мс, принимает значение, которое смещается к положительным значениям с ростом концентрации ионов никеля, причем наклон прямой зависимости E_f от $\lg c_{\text{Ni}^{2+}}$ составляет $0,029 \pm 0,01 \text{ В}$.

На основании этих данных сделан вывод о том, что E_f со-

ответствует равновесному потенциалу системы Ni/Ni^{2+} . Этот вывод подтверждается также данными зависимости E_f от температуры раствора в интервале температур 22–70 °С.

При длительном контакте с раствором поверхность металла стареет и ее потенциал принимает стационарное значение, характерное для механически зачищенной поверхности никеля в этих растворах. Стационарное значение потенциала не зависит от концентрации ионов никеля и определяется рН раствора.

Высказано предположение о том, что медленное смещение потенциала к положительным значениям обусловлено адсорбционно-химическим взаимодействием СОП с компонентами среды, в первую очередь с молекулами воды или с ее кислородосодержащими группами. Из анализа переходных (потенциал–время) кривых, измеренных в условиях обнажения поверхности меди в растворах сульфата меди следует, что первоначально, за время порядка 5 мс, на СОП меди устанавливается потенциал E^* , имеющий более отрицательное значение, чем соответствующий равновесный потенциал E_p системы Cu/Cu^{2+} . Со временем потенциал смещается в сторону более положительных значений и принимает значение E_p . Одновременно было найдено, что при быстрой упругой деформации медного электрода в растворе сульфата меди потенциал электрода отклоняется $-200 - -130$ мкВ, в зависимости от концентрации ионов Cu^{2+} , причем максимальное отклонение тем больше и достигается за тем меньший промежуток времени, чем больше концентрация ионов меди и степень деформации металла. На основе анализа этих и ряда других опытных данных, а также на основе данных, имеющихся в литературе /3/, сделан вывод о том, что наблюдаемая на опыте релаксация потенциала медного электрода обусловлена процессами образования и исчезновения адатомов меди. Исходя из этого вывода сделаны оценки изменения числа адатомов меди в процессе деформации металла.

Л и т е р а т у р а

1. Агладзе Т.Р., Ветров В.В., Леоненко Г.Н., Портнов С.М., Пикельни В.Ф., Подобаев А.Н. Тезисы докладов УІ всесоюзной конференции по электрохимии, 1982, т.3, с.255.
2. Ваграмян Т.А., Жамагорцян М.А., Уваров Л.А., Явич А.А. Электрохимия, 1970, т.6, с.755.
3. Молодов А.И., Маркосян Г.Н., Янов Л.А., Лосев В.В. Электрохимия, 1979, т.15, с.315.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ АНОДНО-ИНИЦИИРУЕМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е.И.Аксиментьева, К.Г.Богословский, Л.А.Миркинд

ГИПИ лакокрасочной промышленности

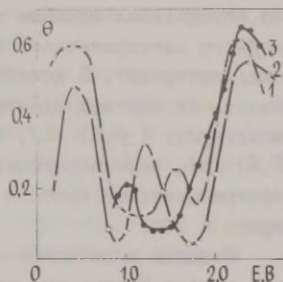
Принципиальное значение для выяснения механизма электрохимически инициируемой полимеризации (ЭХИП) имеет оценка возможности адсорбции мономера в условиях реакции, что предполагает высокую вероятность гетерогенного характера стадий инициирования и роста цепи. Однако в большинстве работ в этой области адсорбционные явления на границе электрод-раствор не принимаются во внимание, а возбуждение полимеризационного процесса трактуется как следствие десорбции активных интермедиатов, образующихся на поверхности электрода, в объем.

В настоящей работе методами быстрых катодных и анодных импульсов в сочетании с поляризационными измерениями исследованы закономерности адсорбции на платиновом аноде виниловых мономеров акрилонитрила (АН), акриловой кислоты (АК), метилакрилата (МА), метилметакрилата (ММК), винилацетата (ВА) из растворов $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Для ЭХИП использовано электроокисление сульфата в пероксодисульфат. Реакция протекает в концентрированных растворах серной кислоты при высоких положительных потенциалах через промежуточную стадию образования оксо-радикалов, что обуславливает возможность радикального инициирования. Все исследованные соединения проявляют адсорбционную активность уже в малых концентрациях $c \geq 10^{-7} - 10^{-6} \text{ M}$. На кривой зависимости степени заполнения поверхности адсорбатом θ от потенциала E , помимо известного максимума в области п.н.з. платины $E = 0,5 \text{ В}$, проявляется еще один четкий общий максимум адсорбируемости при $E \approx 2,2-2,4 \text{ В}$. В интервале $E = 0,8-2,0 \text{ В}$ для ряда соединений обнаруживается третий экстремум, потенциал которого зависит от природы вещества. Адсорбция в области $E > 1 \text{ В}$ характеризуется высокой энергией связи металл-адсорбат и сопровождается вытеснением хемосорбированного кислорода преимущественно второй формы. Зависимость θ от концентрации c для всех мономеров удовлетворительно описывается уравнением логарифмической изотермы Темкина, а

кинетика - уравнением типа Зельдовича-Рогинского. Скорость адсорбции при $c = \text{const}$ падает в ряду $\text{АН} > \text{АК} > \text{МА} > \text{ВА} > \text{ММА}$, что, по-видимому, обусловлено стерическими затруднениями, связанными с наличием в молекуле разветвленных заместителей при атоме α -С. Зависимость скорости электроокисления от концентрации мономера в интервале $c = 10^{-5}$ - 10^{-2} М описывается дробно-степенной функцией ($n < 0$) как в отсутствие образования полимерной фазы на электроде, так и при ЭХИП.

Рис. Зависимость степени заполнения электрода адсорбатом от потенциала при $c_{\text{доб}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М в 0,5 М H_2SO_4 : 1 - винилацетат, 2 - метилакрилат, 3 - акрилонитрил.



Высокая адсорбируемость акрилатов в области потенциалов генерирования лабильных оксо-радикалов позволяет предположить, что стадия иницирования ЭХИП - формирование аддукта-мономер-радикал локализована на поверхности, а не является гомогенной. Высокие степени заполнения поверхности электрода электрохимически-индифферентным адсорбатом (для АН уже при $c \approx 10^{-3}$ М $\theta = 0,65$) препятствуют рекомбинации макрорадикалов и создают благоприятные условия для роста цепи.

Адсорбционные явления с участием виниловых производных в области высоких потенциалов интерпретируются в рамках представлений термодинамики необратимых электродов, а также поверхностного комплексобразования.

ОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ, УЧИТЫВАЮЩАЯ СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТА

Ю.В.Алексеев, Ю.А.Попов, Я.М.Колотыркин

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

Экспериментально доказана зависимость многих свойств электрохимических систем от состава раствора. Выяснено, что она обусловлена главным образом влиянием ионов на структуру двойного электрического слоя, возникающего на границе металл/электролит. В качестве примеров можно указать на зависимость от состава электролита следующих кривых: электрокапиллярных (σ, E) /1/, заряжения (E, Q) /1, 2/, адсорбции (Γ, E) /3/, перенапряжения выделения водорода (η, I_{g1}) /4/, дифференциальной емкости (C, E), сдвига потенциала нулевого заряда и т.п.

Попытки количественного описания этих эффектов на основе модели Штерна не могли привести к положительному результату, т.к. в теории специфика ионов учитывается недостаточно (в нее входят заряд иона и размер его гидратной оболочки).

Термодинамический подход сам по себе также недостаточен. Вместе с тем развиты качественные представления /1/, подтвержденные прямыми адсорбционными измерениями, о том, что механизм влияния состава электролита состоит в изменении структуры двойного слоя адсорбированными ионами. Однако теории, позволяющей проверить это и рассчитать какие-либо эффекты, предложено не было.

В настоящем докладе излагается обобщенная модель двойного электрического слоя /5/, учитывающая специфическую адсорбцию ионов. Предполагается, что наряду с ионами, обладающими полной гидратной оболочкой и располагающимися в наружной плоскости Гельмгольца (н.п.Г.), плотная часть двойного слоя содержит хемосорбированные, т.е. частично гидратированные ионы, располагающиеся во внутренней плоскости Гельмгольца (в.п.Г.). Число ионов на в.п.Г. определяется изотермой адсорбции, т.е. зависит от степени заполнения $\Theta(E)$. В результате заряд и емкость двойного слоя $C(\Theta)$ будут определенным образом зависеть от $\Theta(E)$, т.е. от специфичес-

кой адсорбции ионов.

Уравнения, адекватные этой модели и замкнутые относительно величины ψ_1 (потенциал н.п.Г.), q_0 , q_2 (плотности зарядов металла и раствора) имеют вид

$$q_0 = C(\theta)(E - \psi_1) + \tilde{q}\theta, \quad q_2 = -C(\theta)(E - \psi_1) + q\theta,$$

$$q_2 = -\frac{RT}{F} C_d \operatorname{sh}\left(\frac{\psi_1 F}{2RT}\right), \quad C(\theta) = (C_A - C)\theta + C,$$

где C_d - емкость диффузной части двойного слоя, C_A и C - емкость плотной части двойного слоя при $\theta = 1$ и $\theta = 0$, соответственно, $\tilde{q}\theta$ и $q\theta$ - заряды, индуцированные зарядом в.п.Г. на металле и в растворе, $\theta = \theta(E)$ - изотерма адсорбции, которая может быть взята из эксперимента.

Сформулированные уравнения позволяют рассчитать влияние ионного состава на различные электродные процессы. Их использование позволяет вычислить зависимости β от E , E от Q , Γ от E и η от $\lg i$, объяснившие основные особенности соответствующих кривых. Широкое совпадение теории с разнообразными экспериментальными данными свидетельствует о правильности основных физических представлений, положенных в основу модели.

Л и т е р а т у р а

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов В.Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Моск. ун-та, 1952.
2. Шлыгин А.И., Фрумкин А.Н. Докл. АН СССР, 1934, т.2, с.173.
3. Slygin A.I., Frumkin A.N., Medwedowsky W. Acta Physicochim. URSS, 1936, v.4, p.911.
4. Медведева Л.А., Колотыркин Я.М. Ж.физ.химии, 1957, т.31, с.2668.
5. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А., Колотыркин Я.М. Электрохимия, 1976, т.12, с.12; с.915; с.997; с.1781, с.1786.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЦЕЗИЯ НА ОТДЕЛЬНЫХ ГРЯНЯХ
МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА В ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

К.Л.Анни, М.Г.Вяэртныу

Тартуский государственный университет

Данная работа посвящена определению величины и основных параметров адсорбции катионов цезия на гранях (III), (OI \bar{I}) и (2 $\bar{I}\bar{I}$) монокристалла висмута в этанольных растворах с целью установления влияния кристаллографического строения поверхности на характеристики адсорбции неорганических катионов. Этанол в качестве растворителя является особенно подходящим потому, что в спиртах адсорбция неорганических катионов выражена относительно сильно /1/.

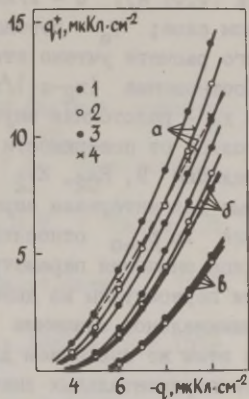
Адсорбция катионов Cs⁺ была изучена методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала E электрода в этанольных растворах 0,01M CsCl + 0,01.(1- η) M LiCl в интервале значений η от 0,01 до 1,0 (8 концентраций). Методика эксперимента не отличалась от описанной ранее для поликристаллического висмута в спиртах и граней монокристалла в водных растворах /2, 3/.

Полученные семейства C, E-кривых имеют некоторые характерные особенности. На всех изученных гранях наблюдается при потенциалах, отрицательнее -0,7 - -0,8 В (водный нас.к.э.), заметное повышение емкости для растворов, содержащих катионы Cs⁺. Максимальное значение величины $(\partial C/\partial E)_{\eta}$ возрастает в ряду (III) < (2 $\bar{I}\bar{I}$) < (OI \bar{I}). В области потенциалов -1,5 - -1,6 В на C, E-кривых для грани (OI \bar{I}) при $\eta \geq 0,1$ наблюдается плато, которое у остальных граней отсутствует.

Обработкой C, E-кривых по стандартной методике для растворов с постоянной ионной силой /4/ были получены значения заряда специфической адсорбции q_1^+ в интервале зарядов электрода q от -5 до -10 мкКл/см². Результаты расчетов указывают на сравнительно сильную адсорбцию Cs⁺ при больших отрицательных зарядах на исследованных границах раздела фаз. На гранях (III) и (OI \bar{I}) адсорбция Cs⁺ приводит к перезарядке поверхности ($|q_1^+| \geq |q|$). В среднем адсорбция Cs⁺ увеличивается в ряду граней монокристалла (2 $\bar{I}\bar{I}$) < (III) < (OI \bar{I}). В качестве примера на рисунке приведены при некоторых η q_1^+, q -кривые граней монокристалла висмута, а также соответ-

вущие кривые для висмутовой капли /2/.

Рис. Зависимость заряда специфической адсорбции катионов Cs^+ от заряда электрода на различных поверхностях при значениях m : а - I, 0; б - 0, I; в - 0, 0I. I - грань (III); 2 - грань (OII); 3 - грань (2II); 4 - поликристалл.



Основные адсорбционные и двойнослойные параметры, рассчитанные по стандартной методике /2/, представлены в таблице. В таблице приведены параметр $\ln \beta_{q=0}$ (β - константа адсорбционного равновесия) и коэффициент взаимодействия адсорбированных ионов B , определенные по изотерме адсорбции

$$\ln(q_1^+/mc) + F\psi_0/RT = \ln \beta_{q=0} + bq - 2Bq_1^+ \quad (I)$$

а также интегральные емкости плотного слоя K_{O2} и пространства между двумя плоскостями Гельмгольца K_{I2} , полученные из соотношения

$$\psi^u = q/K_{O2} + q_1^+/K_{I2} \quad (2)$$

Таблица

Адсорбционные и двойнослойные характеристики при адсорбции катионов Cs^+ в этанольных растворах

Электрод	$\ln \beta_{q=0}$	$B, \text{Å}^2/\text{ион}$	$K_{O2}, \text{мкФ}/\text{см}^2$	$K_{I2}, \text{мкФ}/\text{см}^2$	$(x_2 - x_1)/x_2$
(III)	-3,4	300	7,9	39	0,20
(OII)	-2,5	200	8,3	44	0,19
(2II)	-4,3	600	7,8	30	0,26
Поликр.	-4,0	320	8,2	44	0,22

В уравнениях (1) и (2) c является общей концентрацией смеси (0,01 М); $b = F/K_1K_{I2}$; ψ^u - скачок потенциала в плотном слое; ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца (при его расчете учтено втягивание противоионов в плотный слой). Соотношение $(x_2-x_1)/x_2$ определено по отношению K_{O2}/K_{I2} (x_1 и x_2 - расстояния внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода, соответственно). В случае величин B , K_{O2} , K_{I2} и $(x_2-x_1)/x_2$ представлены усредненные для интервала зарядов $-6 - -10$ мкКл/см² данные, значения $\ln \beta_{q=0}$ относятся к условию $q = 0$. Приведенные в таблице значения параметров для поликристаллической поверхности пересчитаны из данных работы /2/ при предположении, что минимальное значение C ($C_{\text{мин}}$) для поликристалла сравнимо с этим же значением для граней монокристалла. Различия в экспериментальных значениях обусловлены неодинаковыми способами определения поверхности электрода, а для сопоставления экспериментальных данных с результатами модельных расчетов /5/ необходимо равенство $C_{\text{мин}}$ для поликристалла с усредненным значением $C_{\text{мин}}$ граней монокристалла.

Данные таблицы указывают на заметные различия в значениях полученных параметров. Как следует из таблицы, адсорбция S_v^+ на грани (OII) способствует как повышенная энергия адсорбции, так и пониженный коэффициент отталкивания. Поскольку отношения $(x_2-x_1)/x_2$ для граней (III) и (OI \bar{I}) близки, то повышение K_{I2} и K_{O2} , соответственно, уменьшение B на грани (OII) можно связать с повышением эффективной диэлектрической проницаемости плотного слоя. Повышение отношения $(x_2-x_1)/x_2$ при переходе к грани (2 $\bar{I}\bar{I}$) указывает на то, что на этой грани происходит либо уменьшение x_1 , либо повышение x_2 . Поскольку грань (2 $\bar{I}\bar{I}$) обладает ступенчатой топологией поверхности, эффективное значение x_1 зависит от того, на каком месте по отношению к микроступенькам происходит адсорбция. По-видимому, в данном случае адсорбция происходит так, что x_1 понижается. Следовательно, x_2-x_1 увеличивается, что приводит к заметному понижению K_{I2} и увеличению B .

Как следует из таблицы, полученные в настоящей работе результаты в общем согласуются с предсказаниями модельных расчетов, проведенных в работе /5/. Полная количественная проверка результатов моделирования поликристалла /5/ по имеющимся данным, однако, невозможна, так как на поверхности висмутовой капли выходят и такие грани монокристалла, кото-

рые не исследованы в данной работе.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия, т.12. М.: ВИНТИ, 1977, с.99.
2. Вязртныу М.Г., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т.14, с.1731.
3. Фрумкин А.Н., Пярная М.П., Григорьев Н.Б., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1130.
4. Dutkiewicz E., Parsons R. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1966, v.11, p.100.
5. Вязртныу М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1983, т.19, с.1579.

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРЯНЯХ (III), (OI \bar{I}) И (2 $\bar{I}\bar{I}$) МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА В ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ LiClO₄

К.Л.Анни, М.Г.Вязртныу, У.В.Пальм
Тартуский государственный университет

Настоящая работа посвящена исследованию строения двойного электрического слоя на гранях монокристалла висмута с миллеровскими индексами (III), (OI \bar{I}) и (2 $\bar{I}\bar{I}$) в среде этанола при отсутствии заметной специфической адсорбции. Основной целью работы было определение потенциалов нулевого заряда $E_{q=0}$ упомянутых граней, а также установление общих закономерностей зависимости емкости двойного слоя от заряда электрода.

Экспериментальные данные получены методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E с помощью импедансного моста Р-568 при температуре 25°C в этанольных растворах LiClO₄ в интервале концентраций $c = 10^{-3}$ – 10^{-1} М при частоте переменного тока 210 Гц. Методика изготовления и обработки поверхности монокристаллических висмутовых электродов описана ранее /1/. Потенциал электрода измеряли по отношению к водному насыщенному каломельному электроду. С целью повышения устойчивости емкости

во времени при зарядах электрода $q > 0$ в каждый раствор был добавлен по 10^{-4} М HClO_4 .

Полученные C, E -кривые по форме весьма близки к тем же кривым, полученным для висмутовой капли с поликристаллической поверхностью /2/. При концентрациях $c \leq 10^{-2}$ М на C, E -кривых наблюдается диффузный минимум емкости, потенциал которого при $c \leq 5 \cdot 10^{-3}$ М не зависит от концентрации LiClO_4 и который, следовательно, может быть применен для определения $E_{q=0}$ граней монокристалла висмута в этаноле. Значения $E_{q=0}$ приведены в таблице. В таблицу для сравнения включены $E_{q=0}$ тех же граней для водных растворов /3/, а также для поликристаллического висмута в воде и этаноле /4, 5/.

Таблица

Потенциалы нулевого заряда $E_{q=0}$ и факторы неоднородности f на гранях монокристалла висмута и на поверхности оплавленной висмутовой капли

Величина	Растворитель	Грань монокристалла			Поликристалл
		(III)	(OI \bar{I})	(2 $\bar{I}\bar{I}$)	
$E_{q=0}, \text{В}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0,45	-0,44	-0,46	-0,45
	H_2O	-0,655	-0,60	-0,57	-0,625
$\Delta E_{q=0}^{\text{P-P}}, \text{В}$		0,205	0,16	0,11	0,175
f	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,03	1,01	1,14	1,0
	H_2O	1,25	1,1	1,1	1,01

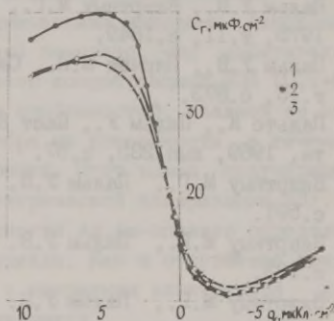
Из таблицы следует, что значения $E_{q=0}$ в среде этанола, в отличие от воды, слабо зависят от индекса грани монокристалла, а величина $\Delta E_{q=0}^{\text{P-P}}$ (изменение $E_{q=0}$ при переходе от воды в этанол) заметно увеличивается с ростом гидрофильности грани монокристалла висмута.

Поскольку зависимость $E_{q=0}$ от индекса грани в водных растворах обусловлена в основном различной гидрофильностью граней /3/, то данные таблицы указывают на некоторое нивелирование липфильностей различных граней в этаноле. Наиболее

вероятно, что это обусловлено понижением лиофильности наиболее лиофильных граней в этансле по сравнению с водой. Понижение средней лиофильности в случае поликристаллического висмута при переходе от воды в этанол установлено как экспериментальным измерением скачка потенциала в плотном слое, обусловленного диполями растворителя при заряде $q = 0$, так и сопоставлением экспериментальных и рассчитанных зависимостей емкости плотного слоя от q /6/.

Зависимости I/C от I/C_D (C_D - емкость диффузного слоя) для изученных в настоящей работе граней оказались прямыми с наклоном, близким к единице. Обратные значения наклона f приведены в таблице. Как и следовало ожидать, значения f в этаноле в среднем меньше, чем в воде. Увеличение f для грани ($2\bar{1}\bar{1}$) связано, по всей вероятности, со ступенчатой топологией грани ($2\bar{1}\bar{1}$). Уменьшение f в этаноле обусловлено понижением фактора кристаллографической неоднородности вследствие заметного понижения дисперсии $E_{q=0}$ с индексом грани монокристалла в этаноле.

Рис. Зависимость емкости плотного слоя C_r от заряда электрода на отдельных гранях монокристалла висмута: 1 - грань ($1\bar{1}\bar{1}$); 2 - грань ($0\bar{1}\bar{1}$); 3 - грань ($2\bar{1}\bar{1}$).



На рис. приведены зависимости емкости плотного слоя C_r на различных гранях монокристалла от q . По форме C_r, q -кривые на гранях монокристалла похожи на эти же кривые для поликристаллической висмутовой капли. Некоторое повышение емкости при $q > 0$ на грани ($0\bar{1}\bar{1}$) скорее всего обусловлено адсорбцией анионов SiO_4^- , которая при $q \geq 2$ мкКл/см² наблюдается также на поликристаллической поверхности висмута /7/. Для водных растворов найдено, что анионы адсорбируются наи-

более сильно именно на грани (OII) /8/. Из рис. также следует, что различие в значениях C_{Γ} при $q = 0$ и в минимуме катодной емкости $C_{\Gamma, q}$ -кривой составляет для грани (III) $18,0 \text{ мкФ/см}^2$, а для граней (OII) и (2II) - $16,3 \text{ мкФ/см}^2$. Если предположить, что толщина плотного слоя в области $q = 0$ изменяется одинаково для всех граней, то по кластерной модели состояния растворителя в плотном слое /6/ на подъем емкости при переходе от $q < 0$ к $q > 0$ наибольшее влияние оказывает ориентированная адсорбция молекул растворителя, характеризующая лиофильность поверхности. Таким образом, можно считать вероятным, что в этаноле, как и в воде, грань (III) обладает несколько большей лиофильностью, чем грани (OII) и (2II).

Л и т е р а т у р а

1. Фрумкин А.Н., Пяряня М.П., Григорьев Н.Б. Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1130.
2. Пальм У.В., Вяэртну М.Г., Петъярв Э.К. Электрохимия, 1975, т.11, с.1849.
3. Пальм У.В., Пяряня М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т.13, с.873.
4. Пальте К., Пальм У., Паст В. Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, 1969, вып.235, с.57.
5. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1979, т.15, с.591.
6. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1980, т.16, с.183.
7. Вяэртну М.Г., Пальм У.В. Электрохимия, 1977, т.13, с.1211.
8. Пальм У.В., Пяряня М.П. Электрохимия, 1980, т.16, с.1599.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ
Ag, Au-СПЛАВОВ, СВЯЗАННЫЕ С ФОРМИРОВАНИЕМ
И РЕОРГАНИЗАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

И.В.Анохина, А.В.Введенский, И.К.Маршаков

Воронежский государственный университет

Особую роль в электрохимии сплавов играет поверхностный слой, образующийся за счет преимущественного растворения более электроотрицательного компонента (ЭОК) и, соответственно, накопления на поверхности электроположительного компонента (ЭПК). У бинарных сплавов с высокой концентрацией ЭПК электроотрицательный компонент на поверхности отсутствует /1/. Если ЭПК не окисляется, то растворение сплава контролируется нестационарной диффузией атомов ЭОК из объема сплава к поверхности. При рассмотрении избирательного растворения сплавов с высоким содержанием ЭОК также предполагалось, что поверхностная концентрация ЭОК стремится к нулю /2/. Это допущение представлялось сомнительным.

Нестационарными электрохимическими методами (хроноамперометрия, хронопотенциометрия) показано, что избирательное растворение сплавов с высокой концентрацией ЭОК (0,1+60 ат. % Au) характеризуется рядом особенностей, главной из которых является сохранение серебра на поверхности в течение всего периода анодного растворения. Этот вывод подтвержден результатами измерений фотоэлектрической поляризации /3/.

Наличие серебра на поверхности Ag, Au-сплавов определяет значения анодного потенциала. Как в отсутствие тока, так и при анодном растворении в нитратном электролите потенциалопределяющей реакцией является



Значение анодного потенциала сплава, следовательно, описывается уравнением Нернста

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(спл)}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(спл)}}^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Ag}^+}^s / a_{\text{Ag}}^s) .$$

Растворение Ag, Au-сплавов на начальной стадии определяется диффузионным отводом продуктов окисления серебра от электрода, протекающим в нестационарном режиме. Для сплавов, содержащих менее 1 ат. % золота, диффузия со временем

становится стационарной. Но на поверхности сплавов, содержащих ≥ 4 ат. % золота, постепенно образуется сплошной обогащенный Au слой и растворение начинает контролироваться нестационарной диффузией атомов серебра из объема сплава к межфазной границе. Критериальная зависимость i_{Ag} от $t^{-1/2}$ нестационарных процессов для таких сплавов линейна и экстраполируется в начало координат. Казалось бы, скорость анодного процесса будет определяться лишь условиями массопереноса, который осуществляется в сплаве по вакансионному механизму. Однако из-за наличия серебра на поверхности растворение Ag, Au-сплавов зависит и от факторов, определяющих кинетику окисления чистого серебра – величины электродного потенциала, скорости вращения электрода, природы и концентрации комплексообразующих анионов. Влияние этих факторов на i_{Ag} осуществляется параметрически, через изменение числа неравновесных вакансий, генерируемых в поверхностном слое при ионизации серебра.

На квазистационарных анодных поляризационных кривых сплавов при потенциалах, превышающих некоторое критическое значение $E_{кр}$, наблюдается резкое увеличение плотности тока растворения, рассчитанной на видимую поверхность. Хроноамперограммы сплавов при этом также искажаются. С привлечением циклического вольтамперометрического метода показано, что увеличение i_{Ag} является кажущимся, так как при $E > E_{кр}$ начинается развитие поверхности. Кинетика же растворения сплавов при этом не меняется, поскольку $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -зависимости, перестроенные с учетом шероховатости, линеаризуются и экстраполируются в начало координат.

Из-за наличия серебра на поверхности сплавов по хронопотенциограммам невозможно определить переходное время. Потенциал сплавов монотонно облагораживается. Развита методика расчета формального переходного времени. Коэффициенты взаимодиффузии компонентов, найденные хронопотенцио- и хроноамперометрически, близки.

После отключения тока потенциал сплава постепенно возвращается к исходному стационарному значению, оставаясь при этом квазиравновесным. Основной причиной такой релаксации потенциала является увеличение активности серебра на поверхности сплава. Кинетика релаксации зависит от составов сплава и раствора, но релаксация одинаково протекает как в растворе электролита, так и в атмосфере инертного газа. При $E > E_{кр}$ изменения в поверхностных слоях, видимо, более су-

ществены, поэтому после отключения тока релаксационные процессы затруднены.

Л и т е р а т у р а

1. Скуратник Я.Б. Электрохимия, 1977, т.13, с.1122.
2. Pickering H.W., Wagner C. J. Electrochem. Soc., 1967, v.114, p.698.
3. Введенский А.В., Маршаков И.К., Бондаренко Г.Н., Стекольников Д.А. Защита металлов, 1984, т.20, с.232.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ВОЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ/РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИМПУЛЬСНЫМИ МЕТОДАМИ

Л.И.Антропов, М.А.Герасименко, И.Ф.Хирх-Ялан, Л.А.Яцок
Киевский политехнический институт

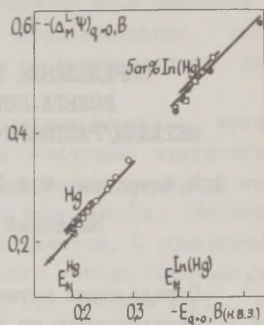
Определение потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) $E_{q=0}$ и соответствующих им вольта-потенциалов $(\Delta_M^L \psi)_{q=0}$ в идентичных условиях важно для понимания природы изучаемых систем металл/раствор /1/. В настоящей работе такие исследования проводились на 5 ат.% амальгаме индия в водных растворах электролитов. Ранее аналогичные данные были получены на ртути /2/.

Экспериментальная установка позволяла определять вольта-потенциалы и потенциал нулевого заряда исследуемой системы в течение одного опыта. При этом металл М вытекал в виде струи из специального капилляра, расположенного над поверхностью раствора L. По мере сближения струи и раствора менялась емкость образованного ими конденсатора, и в момент перед контактом она достигала максимальной величины. В цепи возникал сигнал, соответствующий вольта-потенциалу между фазами. Мерой вольта-потенциала являлась величина внешнего компенсирующего напряжения. При последующем соприкосновении металла и раствора в условиях, исключающих протекание фарадеевских реакций, измерялся п.н.з. Опыты проводились в ат-

мосфере очищенного аргона на тщательно подготовленных системах. Использование быстродействующей измерительной схемы, а также создание струи металла с улучшенными гидродинамическими параметрами дало возможность повысить чувствительность измерений по сравнению с известными методиками.

Исследования проводились в растворах различного состава относительно хлорсеребряного электрода сравнения. По измеренным значениям п.н.э. и компенсирующего напряжения были рассчитаны вольта-потенциалы на незаряженной поверхности металла /2/. Найденные значения $(\Delta_M^I \Psi)_{q=0}$ для ртути и амальгамы индия представлены на рисунке как функция п.н.э.

Рис. Зависимость вольта-потенциалов на незаряженной поверхности металла от п.н.э. в системах: Hg - растворы KI - \circ , KCl - Δ , $[(C_2H_5)_4N]_2SO_4$ - \times ; 5 ат.% In(Hg) - растворы KI - \bullet , KCl - \square .



Из рисунка видно, что в области средних концентраций электролитов полученные зависимости изображаются прямыми линиями с наклоном, равным единице. Число прямых для каждого металла зависит от числа исследуемых ионов. Вблизи нулевых точек (н.т.) они стремятся к постоянной величине, представляющей собой вольта-потенциал между незаряженным металлом и раствором, не содержащим поверхностно-активных частиц $(\Delta_M^I \Psi)_{q=0}$. Нулевые точки ртути и амальгамы индия были найдены экстраполяцией значений $E_{q=0}$ до нулевой концентрации различных поверхностно-активных веществ. Для ртути такая экстраполяция дала значение $-0,190 \pm 0,002$ В /3/, а для 5 ат.% In(Hg) по данным настоящей работы $-0,375 \pm 0,002$ В (н.в.э.). Соответствующие им вольта-потенциалы, согласно рисунку, равны $-0,220 \pm 0,010$ В и $-0,440 \pm 0,010$ В. Как уже отмечалось /2/, величина $(\Delta_M^I \Psi)_{q=0}$, найденная для ртути, аналогична величине, полученной Фрумкинским по данным Рандлса. Использо-

ние более совершенной техники измерения позволило несколько уточнить ее. Данные о вольта-потенциалах на амальгаме индия, насколько нам известно, получены впервые.

Уравнение, отражающее прямолинейный характер зависимости $(\Delta_{\text{M}}^{\text{L}}\Psi)_{\text{q}=0} = f(E_{\text{q}=0})$, может быть получено на основе рассмотрения природы контактирующих фаз. Действительно, потенциал нулевого заряда металла в цепи, записанной как



равен сумме двух вольта-потенциалов

$$E_{\text{q}=0} = (\Delta_{\text{M}}^{\text{L}}\Psi)_{\text{q}=0} + \Delta_{\text{L}}^{\text{M}}\Psi, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{L}}^{\text{M}}\Psi$ - вольта-потенциал между раствором и металлом, соединенными через хлорсеребряный электрод сравнения. Из уравнения (1) следует, что

$$(\Delta_{\text{M}}^{\text{L}}\Psi)_{\text{q}=0} = E_{\text{q}=0} - \Delta_{\text{L}}^{\text{M}}\Psi. \quad (2)$$

При элиминировании диффузионных потенциалов в исследуемой цепи величина $\Delta_{\text{L}}^{\text{M}}\Psi$ включает следующие скачки потенциалов

$$\Delta_{\text{L}}^{\text{M}}\Psi = -\chi^{\text{L}} + \Delta_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}}^{\Phi} + \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}}\Phi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{M}}\Phi + \chi^{\text{M}}, \quad (3)$$

где $\Delta\Phi$ и χ - гальвани- и поверхностный потенциалы на границе фаз. Подстановка уравнения (3) в формулу (2) приводит к окончательному выражению

$$(\Delta_{\text{M}}^{\text{L}}\Psi)_{\text{q}=0} = \chi^{\text{L}} - \Delta_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}}^{\Phi} + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Ag}}\Phi + \Delta_{\text{M}}^{\text{Pt}}\Phi - \chi^{\text{M}} + E_{\text{q}=0}. \quad (4)$$

Сумма членов, стоящих перед $E_{\text{q}=0}$ в уравнении (4), для данной системы является величиной постоянной. Природа ионов, присутствующих в растворе, влияет на величину χ^{L} . Поэтому зависимости, полученные на данном металле в различных растворах, должны быть смещены друг относительно друга на величину $\Delta\chi^{\text{L}}$. При переходе к другому металлу M_1 изменяются члены $\Delta_{\text{M}}^{\text{Pt}}\Phi$ и χ^{M} . Следовательно, прямые, описываемые этим уравнением для любых двух металлов в одинаковом растворе, должны находиться на расстоянии, равном контактной разности потенциалов между ними, т.е.

$$(\Delta_{\text{M}}^{\text{Pt}}\Phi - \chi^{\text{M}}) - (\Delta_{\text{M}_1}^{\text{Pt}}\Phi - \chi^{\text{M}_1}) = \Delta_{\text{M}}^{\text{M}_1}\Psi.$$

На основе полученных данных были пересчитаны некоторые электрохимические величины, в том числе реальная свободная энергия гидратации электрона. Эта величина была оценена в /4/ и составляла 1,56 эВ. Использование уточненных термодинамических функций протона приводит к значению 1,64 эВ.

Л и т е р а т у р а

1. Антропов Л.И. Защита металлов, 1973, т.9, с.619.
2. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С., Хирх-Ялан И.Ф. Электрохимия, 1984, т.20, с.1578.
3. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С. Электрохимия, 1971, т.7, с.1524.
4. Ротенберг З.А. Электрохимия, 1972, т.8, с.1198.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КОБАЛЬТЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Я.И.Арольд, Ю.К.Тамм

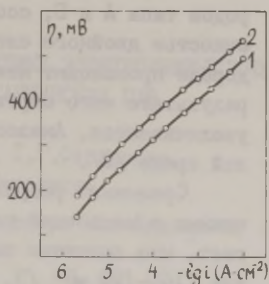
Тартуский государственный университет

Процесс катодного выделения водорода на кобальте в щелочной среде недостаточно изучен, что существенным образом затрудняет проведение анализа общих закономерностей этого процесса на металлах группы железа.

Целью настоящей работы было изучение влияния способа подготовки поверхности электрода и состава электролита на перенапряжение водорода η и емкость двойного слоя C на кобальте в щелочной среде. Измерения проводились в 0,5–0,05 М растворах КОН, LiOH и 0,225 М K_2SO_4 + 0,05 М КОН. Исследуемые электроды из кобальта К-0 (содержание Со не менее 99,98%) перед каждым опытом шлифовали тонким кварцевым порошком, выдерживали в течение 3 минут в горячем концентрированном растворе КОН и после ополаскивания тридистиллятом погружали под катодным напряжением в исследуемый раствор – электроды типа А. Часть электродов дополнительно прокаливали в атмосфере сухого водорода в течение 6 часов при температуре 1000–1100 К – электроды типа Б.

Поляризационные измерения показали, что величина η и форма $\eta, \lg i$ -кривой определенным образом зависят от способа подготовки поверхности кобальтовых электродов (рис.). $\eta, \lg i$ -кривая в случае электродов А описывается прямой практически во всей изучаемой области плотностей тока i , в случае же электродов Б наблюдается изменение коэффициента наклона b .

Рис. Поляризационные кривые кобальтовых электродов в 0,5 М растворе КОН: 1 - электрод типа А, 2 - электрод типа В.



Для анализа взяты данные для верхнего участка поляризационной кривой. В таблице приведены параметры уравнения Тафеля a и b и соответствующие стандартные отклонения S_a и S_b , полученные методом наименьших квадратов, n - количество независимых опытов.

Таблица

Параметры a и b для кобальта в 0,5 М КОН

Тип электрода	a , мВ	S_a , мВ	b , мВ	S_b , мВ	n
А	668	1,7	89	0,5	8
В	738	4,7	86,5	1,5	14

Из таблицы видно, что параметр b имеет относительно низкие значения и не зависит от способа подготовки поверхности. Перенапряжение водорода на электродах типа В существенно выше, причем воспроизводимость результатов хуже.

Исследование влияния состава электролита проведено на электродах типа А. Установлено, что η на кобальте в щелочной среде в области концентраций 0,5-0,05 М не изменяется, а также не наблюдается влияния рН среды при постоянной общей концентрации катионов. Сравнение η в 0,5 М растворах КОН и LiОН показало, что η не зависит от природы щелочного катиона. Аналогичные результаты были ранее получены на никеле [1].

Определение емкости C по кривым спада перенапряжения после отключения внешней поляризации показало, что при $\eta > 0,3$ В на C, η -кривых имеется область, где C имеет практически постоянное значение 35 ± 5 и 23 ± 3 мкФ·см⁻² для элект-

родов типа А и Б, соответственно. Эти значения можно считать емкостью двойного слоя. По-видимому, при прокаливании в водородe происходит некоторая рекристаллизация поверхности, в результате чего шероховатость поверхности уменьшается и η увеличивается. Аналогичное явление было обнаружено и в кислой среде /2/.

Сравнение результатов поляризационных измерений, полученных в настоящей работе и имеющихся в литературе, показывает, что значения параметров b в литературе очень высокие (140-190 мВ) /3, 4/ и сильно зависят от концентрации щелочи: 150 мВ в 1 М и 180 мВ в 0,1 М растворах /5/. По-видимому, здесь сказывается большая чувствительность η на кобальте к следам кислорода.

Сравнение формы поляризационных кривых катодного выделения водорода в щелочной среде на Fe, Co и Ni показывает, что если в случае Fe и химически полированного Ni η , $\lg i$ -кривая состоит из трех относительно хорошо выделяющихся участков /6/, то на Co относительно низкие значения b наблюдаются в сравнительно широкой области η . Ранее сложная форма η , $\lg i$ -кривых катодного выделения водорода на Fe и Ni была связана с изменением прочности связи Me-OH₂ /7/. По-видимому, ослабление прочности связи Co-OH₂ по мере роста η происходит в более широкой области η , что и обуславливает относительно плавный ход η , $\lg i$ -кривой.

Л и т е р а т у р а

1. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1976, вып. 378, с. 3.
2. Тамм Л., Тамм Ю. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1984, вып. 682, с. 3.
3. Peraldo Bicelli L., Romagnani C., Rosania M. J. Electroanal. Chem., 1975, v. 63, p. 238.
4. Кудряшов И.В., Бурмистров Е.С., Кирлис В.Л. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 737.
5. Муртазаев А. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, с. 1247.
6. Тамм Ю.К., Варес П.М., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 322.
7. Тамм Ю.К., Тамм Л.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с. 325.

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ

Б.Н.Афанасьев, О.Н.Еронько, Г.Г.Сердюкова,
К.Т.Кузовлева, И.А.Черепкова

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Как известно /1/, уравнение

$$\ln(k_{\theta}/k_0) = r_1 \ln(I - \theta) - s\theta \quad (1)$$

хорошо описывает экспериментальные данные по кинетике электровосстановления ионов в присутствии органических ПАВ на ртутном капельном электроде. Здесь k_{θ} и k_0 - константы скорости электрохимических реакций при данном θ и $\theta=0$, θ - степень заполнения поверхности ПАВ. Физический смысл параметров r_1 и s_1 рассмотрен в работах /1-3/. С практической точки зрения уравнение /1/ целесообразно представить в виде

$$\ln(k_{\theta}/k_0) = r_1 \ln(I - \theta) + \rho_1 \theta, \quad (2)$$

где параметр ρ_1 зависит только от природы разряжающегося иона, а параметр N зависит только от свойств поверхностного слоя. В рамках модели диэлектрического континуума /2-3/ для ρ_1 нетрудно получить выражение

$$\rho_1 = N_A z^2 x_1 / 16 \pi \epsilon^0 R T r_{\text{ион}} \epsilon_0 d_0, \quad (3)$$

где z - заряд иона, d_0 и ϵ_0 - толщина поверхностного слоя и значение эффективной диэлектрической проницаемости при $\theta=0$, x_1 - расстояние от поверхности электрода до центра иона деполаризатора, $r_{\text{ион}}$ - радиус иона.

Для определения параметра N для различных ПАВ в качестве модельной реакции была выбрана реакция электровосстановления Cr^{3+} , для которого $r_{\text{ион}} = x_1 = 0,34$ нм и $r_1 = 1,7$ /1/. При значении $\rho_1 = 27$ ($C_0 = 16$ мкФ/см², $d_0 = 0,5$ нм, $z=2$) была рассчитана зависимость $\ln(k_{\theta}/k_0)$ от N при $\theta=0,9$. Затем по опытным значениям $\ln(k_{\theta}/k_0)_{\theta=0,9}$ для различных ПАВ /1/ по калибровочной прямой $\ln(k_{\theta}/k_0)-N$ были определены полуэмпирические значения N . Очевидно, что выбор ϵ_0 и d_0 и, соответственно, значения ρ_1 не играет принципиальной роли при определении последовательности значений N для различных ПАВ.

В работе показано, что найденные значения N можно ис-

пользовать для оценки эффекта ингибирования реакций электровосстановления катионов Eu^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в присутствии ПАВ как на ртутном, так и на поликристаллическом свинцовом электроде, который в соответствии с работой /4/, по-видимому, можно отнести к модели II.

Для оценки эффекта ингибирования на железном электроде часто используют зависимость эффекта ингибирования от объемной концентрации ПАВ /5/. Проведенный в работе анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных показывает, что из характера зависимости эффекта ингибирования от концентрации адсорбата, как правило, нельзя сделать однозначного вывода о механизме действия ПАВ и природе металла как адсорбата. Если в соответствии с работой /4/ железо отнести к модели I и считать, что на каждом отдельном кристаллите выполняется уравнение (1), то при условии, что на k кристаллитах $\Theta = 0$, а на $(n - k)$ кристаллитах $\Theta \approx 1$, энергии адсорбции окисленной и восстановленной форм деполаризатора на всех $(n - k)$ кристаллитах примерно одинаковы, в области $\Theta \leq 0,6 - 0,7$ для реакции электровосстановления ионов H_3O^+ в присутствии ПАВ нетрудно получить уравнение

$$k\Theta/k_0 = (1 - \Theta) \exp(\alpha \Delta E_{\text{Me-H}}/RT), \quad (4)$$

где $\Delta E_{\text{Me-H}} = E_{\text{Me-H}}^{\Theta} - E_{\text{Me-H}}^{\Theta=0}$ и $E_{\text{Me-H}}^{\Theta}$ и $E_{\text{Me-H}}^{\Theta=0}$ - среднее значение стандартной свободной энергии связи металл-водород при данном значении Θ и $\Theta = 0$. Уравнение (4) описывает опытные данные, имеющиеся в литературе, при условии, что $E_{\text{Me-H}}$ линейно зависит от Θ .

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Афанасьев Б.Н. Электрохимия, 1977, т.13, с.1099.
2. Афанасьев Б.Н. Электрохимия, 1981, т.17, с.32.
3. Афанасьев Б.Н. Электрохимия, 1984, т.20, с.1056.
4. Bagotskaya I.A., Damaskin B.B., Levi M.D. J.Electroanalyt.Chem., 1980, v.115, p.189.
5. Решетников С.И. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980, с.27-40.

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ СВЯЗЬ С РАБОТОЙ ВЫХОДА

И.А.Багоцкая, Чан Нгок Хай, В.Г.Бойцов, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Сопоставлены значения потенциалов нулевого заряда (п. н.з.) металлов подгруппы галлия (Ga, In, Tl) в различных растворителях (в воде, в диметилсульфоксиде ДМСО и в ацетонитриле АН) в зависимости от их электрохимических работ выхода $w_{э.р.в.}$.

Разности потенциалов между Hg и Tl-Ga, In-Ga и Ga в различных растворителях при заряде $q = 0$ $\Delta E_{q=0}^{Hg-M}$ и при $q \ll 0$ $\Delta E_{q \ll 0}^{Hg-M}$, средние значения $(E_{q \ll 0}^{Hg-M})_{ср}$ для трех растворителей, равные $\Delta w_{э.р.в.}^{Hg-M}$, и адсорбционные скачки потенциала растворителей на различных металлах относительно Hg при $q = 0$ $(\Delta E_{адс.раств.}^{Hg-M})_{q=0} = \Delta E_{q=0}^{Hg-M} - \Delta E_{q \ll 0}^{Hg-M}$ сопоставлены в таблице.

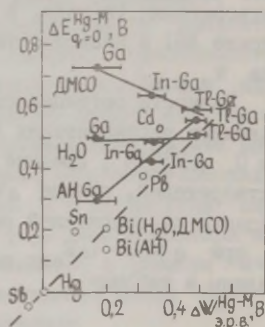
Таблица

Зависимость адсорбционных скачков потенциала от материала электрода и природы растворителя

Растворитель	Электрод	$\Delta E_{q=0}^{Hg-M}, В$	$\Delta E_{q \ll 0}^{Hg-M}, В$	$(\Delta E_{q \ll 0}^{Hg-M})_{ср}$	$(\Delta E_{адс.раств.}^{Hg-M})_{q=0}, В$
ДМСО	Tl-Ga	0,59	0,54±0,04	0,49±0,05	0,05±0,04
	In-Ga	0,63	0,34±0,04	0,35±0,04	0,29±0,04 /1/
	Ga	0,72	0,09±0,04	0,17±0,08	0,63±0,04 /1,2/
АН	Tl-Ga	0,55	0,50±0,03	0,49±0,03	0,05±0,03
	In-Ga	0,42	0,37±0,03	0,35±0,03	0,05±0,03 /3/
	Ga	0,29	0,23±0,03	0,17±0,06	0,06±0,03 /4/
H ₂ O	Tl-Ga	0,50	0,47±0,02	0,49±0,02	0,03±0,02 /5/
	In-Ga	0,48	0,33±0,02	0,35±0,02	0,15±0,02 /3/
	Ga	0,50	0,17±0,02	0,17±0,02	0,33±0,02 /6/

Из таблицы следует, что во всех исследованных растворителях значение $(\Delta E_{\text{адс.раств.}}^{\text{Hg-M}})_{q=0}$ убывает по мере уменьшения работы выхода. Полученный результат свидетельствует о том, что функциональная группа в молекуле растворителя, взаимодействующая с поверхностью электрода, является донором электронов по отношению к металлу и не согласуется с представлением Трасатти, согласно которому степень ориентации молекул воды на поверхности электрода α увеличивается по мере уменьшения работы выхода /7/.

Рис. Зависимость $\Delta E_{q=0}^{\text{Hg-M}}$ от $\Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$ для νp -металлов в различных растворителях. Пунктир - теоретическая прямая, согласно которой $\Delta E_{q=0}^{\text{Hg-M}} = \Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$ /8/.



Зависимость $\Delta E_{q=0}^{\text{Hg-M}}$ от $\Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$ в различных растворителях представлена на рисунке. Из рисунка следует, что для металлов подгруппы галлия изменение $\Delta E_{q=0}^{\text{Hg-M}}$ с $\Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$ зависит от природы растворителя. По мере увеличения $\Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$ потенциал нулевого заряда электрода смещается в ДМСО в отрицательную сторону, в АН - в положительную, и в воде не зависит от $\Delta W_{\text{Э.р.в}}^{\text{Hg-M}}$. Наблюдаемые отклонения от теории обусловлены адсорбционным скачком потенциала растворителя на металлах, который возрастает в ряду $\text{АН} < \text{H}_2\text{O} < \text{ДМСО}$ (табл.). На основании анализа имеющихся экспериментальных данных для других νp -металлов высказано мнение, что в общем виде лиофильность νp -металлов не может быть однозначно выражена через w_e .

Л и т е р а т у р а

1. Багоцкая И.А., Дубова Л.М. Электрохимия, 1978, т.14, с.1383.
2. Шлепаков А.В., Багоцкая И.А. Электрохимия, 1982, т.18, с.26.
3. Багоцкая И.А., Фатеев С.А., Григорьев Н.В., Фрумкин А.Н., Электрохимия, 1973, т.9, с.1676.

4. Багоцкая И.А., Каложная А.М. Электрохимия, 1976, т.12, с.1043.
5. Багоцкая И.А., Чан Нгок Хай, Бойцов В.Г. Электрохимия, 1985, т.21.
6. Фрумкин А.Н., Григорьев Н.Б., Багоцкая И.А. Докл.АН СССР, 1964, т.157, с.957.
7. Travatti S. J.Electroanalyt.Chem., 1971, v.33, p.351.
8. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.

О СВЯЗИ МЕЖДУ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ АДСОРБЦИИ
АМИДОВ И ИХ ДЕЙСТВИЕМ КАК ИНГИБИТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

А.Н.Батурин, Ю.М.Ложкарев

Днепропетровский государственный университет

Существующие теории не позволяют установить факторы, определяющие эффективность действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) как ингибиторов наводороживания при электроосаждении металлов. В связи с этим в докладе обсуждается взаимосвязь между параметрами, характеризующими адсорбцию ПАВ, их реакционную способность к процессу взаимодействия с водородом и действием как ингибиторов наводороживания при электроосаждении хрома.

Изучены амиды уксусной кислоты, образующие устойчивые гетерокомплексы с Cr (VI). Квантово-химическим методом ППДП-2 с использованием модели поверхностно-активного комплекса рассчитаны электронные параметры молекул добавок - электронные плотности на атомах кислорода, азота и серы C_{O}^2 , C_{N}^2 , C_{S}^2 и энергия адсорбции комплекса E_a . Содержание водорода в металле H после электролиза определялось методом спектрографического анализа. На основании проведенных расчетов и результатов экспериментального определения количества водорода составлены уравнения регрессии, позволившие определить коэффициенты корреляции K между наводороживанием и соответствующими параметрами адсорбции и реакционной способности.

Из приведенных в таблице данных следует, что для соединений I-3 электронная плотность на атоме азота и энергия

адсорбции хорошо коррелирует с наводороживанием. Последнее свидетельствует об определяющей роли адсорбционных явлений, обусловленных взаимодействием W-группы амида с поверхностью металла.

Серусодержащие комплексы (соединения 4-5) как ингибиторы наводороживания значительно более эффективны, при этом для них наблюдается хорошая корреляция между содержанием водорода, электронной плотностью на атоме серы, а роль других параметров не является существенной.

Рассчитанные величины индекса свободной валентности меняются в той же закономерности, что и величина наводороживания, принимая наибольшие значения для атомов серы. Это свидетельствует о главной роли реакции гидрогенизации для ингибирования наводороживания.

Таблица *

Результаты квантово-химических расчетов

Заместители в молекуле амида		C_O^2	K_O	C_N^2	K_N	C_S^2	K_S	$-E_a,$ кДж/моль	K_a	H_2 см ³ /100г	
R_1	R_2										
1	H	CH ₃	1,48	0,11	1,60	0,70	-	-	99,9	0,85	18,70
2	CH ₃	CH ₃	1,54	0,18	1,49	0,62	-	-	76,2	0,71	21,81
3	C ₆ H ₅	H	1,41	0,15	1,72	0,80	-	-	107,5	0,86	10,50
4	H	(SCH ₃) ₂	1,21	0,12	1,11	0,21	1,82	0,91	85,6	0,18	3,62
5	H	SO ₃ H	1,20	0,10	1,24	0,25	1,99	0,95	89,8	0,20	1,04

*) Содержание водорода в отсутствие ПАВ составляет 32,45 см³/100 г.

Из вышеизложенного следует, что действие серусодержащих комплексов как ингибиторов наводороживания в основном определено их химическим взаимодействием с выделяющимся при электролизе атомарным водородом.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что для выбора ПАВ в качестве эффективных ингибиторов наводороживания необходимы комплексы с наибольшей реакционной активностью в процессе гидрогенизации, а ингибирующее наводороживание действие добавки должно учитывать не только ее адсорбционные свойства, но и способность к химическому взаимодействию с атомом водорода.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ВИСМУТЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

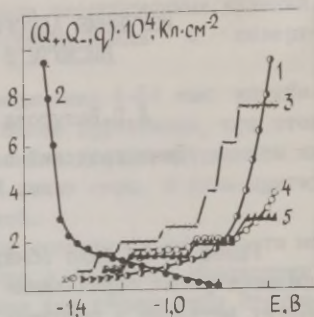
Л.П.Батурова, В.В.Скорчеллетти

Ленинградский политехнический институт
им. М.И.Калинина

Ранее /1-5/ было обнаружено, что в области потенциалов, предшествующих образованию слоя фазового окисла, поверхность многих металлов в щелочных средах может быть закрыта слоем адсорбированного кислорода. Наличие его приводит к появлению на катодных кривых заряжения области с замедленным изменением потенциала во времени (области десорбции). Количество кислорода, сорбированного при данном потенциале E_a и времени τ_a , можно определить из кривых заряжения по количеству электричества q , затраченному на его восстановление. Меняя потенциостатически величину исходного потенциала, и, определяя количество электричества, затраченное на его удаление, можно получить зависимости $q = f(E)$ (изотермы адсорбции) и исследовать процессы формирования кислородного слоя при переходе от его адсорбированной формы к форме, соответствующей определенному химическому соединению с определенным стехиометрическим составом. Зависимости $q = f(E)$, полученные на сколах монокристаллов Bi , Sb и Ga в щелочных средах, показали /1-5/, что в исследуемой области потенциалов формирование кислородного слоя происходит дискретно и обусловлено энергетической неоднородностью твердой поверхности. Представляло интерес сопоставить процессы адсорбции кислорода и его десорбции. Настоящая работа посвящена изучению адсорбционных процессов на сколах монокристаллов висмута в $0,1 M$ растворе КОН.

Используемый в работе метод подробно описан в работе /1/. Электронный кулонометр, включенный в цепь предварительной потенциостатической поляризации, давал возможность непрерывно регистрировать Q, τ -кривые при данном E_a и тем самым сопоставлять количество электричества, пошедшее на адсорбцию кислорода Q и его десорбцию q . Перед каждой серией опытов проводилась градуировка осциллограмм по значениям Q .

Рис. Зависимость количества электричества, пошедшего на адсорбцию (Q) и десорбцию (q), от потенциала висмутового электрода.



Как показали исследования при потенциале $-1,41$ В и положительнее на висмуте совместно с процессом разряда ионов водорода начинает образовываться слой кислорода, который приводит к появлению на Q, τ -кривой анодной составляющей количества электричества Q_+ . Смещение потенциала в сторону более положительных значений приводит к увеличению доли анодного процесса Q_+ и уменьшению катодного Q_- . На рисунке представлены зависимости $Q_+ = f(E)$ (кривая 1), $Q_- = f(E)$ (кривая 2) и $q = f(E)$ (кривая 3), полученные на В1 за время предварительной потенциостатической поляризации, равное 10 с. Как видно, в интервале потенциалов $-1,41$ – $-0,58$ В не наблюдается баланса количества электричества, пошедшего на адсорбцию кислорода и его десорбцию – $q > Q_+$. При этом зависимость $Q_+ = f(E)$ носит монотонный характер. Наличие в системе наблюдаемых различий может быть связано с возможным различием в скоростях адсорбции кислорода и его десорбции. Возможно, скорость ионизации адсорбированного кислорода, происходящая путем его перехода в раствор в присутствии воды в виде ионов гидроксила, протекает быстрее, чем посадка, требующая разрыва связи O–H. В то же время в исследуемом интервале потенциалов образование кислородного слоя происходит одновременно с восстановлением водорода. Последний может затруднять определение истинной величины Q_+^* . Как показали исследования, различия в величинах количества электричества, пошедших на адсорбцию кислорода и его десорбцию, уменьшаются с уменьшением времени выдержки электрода в потенциостатическом режиме и зависят от активности воды [6]. Если предположить, что оба процесса протекают в потенциостатическом режиме одновременно и независимо друг от друга, то, исходя из Q, τ -кривых, можно графически определить ве-

личину $Q_+^{\text{эк}}$. На рисунке приведены зависимости $Q_+^{\text{эк}} = f(E)$ (кривая 4) и $q = f(E)$ (кривая 5), полученные на сколе монокристалла висмута при наложении на электрод потенциостатического импульса в течение 1 с. Как видно, в данном случае между исследуемыми величинами наблюдается практически полное соответствие.

Л и т е р а т у р а

1. Скорчеллетти В.В., Борщевский А.М., Батунова Л.П. Защита металлов, 1973, т.9, с.698.
2. Батунова Л.П., Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В. Защита металлов, 1975, т.10, с.319.
3. Батунова Л.П., Скорчеллетти В.В. Ж.прикл.химии, 1978, т.60, с.935.
4. Батунова Л.П., Скорчеллетти В.В., Декельбаум Н.Б. Ж.прикл. химии, 1979, т.61, с.772.
5. Батунова Л.П., Скорчеллетти В.В. Ж.прикл.химии, 1983, т.65, с.114.
6. Батунова Л.П., Скорчеллетти В.В. В сб. У1 Всесоюзной конференции по электрохимии, 1982, т.3, с.31.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА РОДИИ

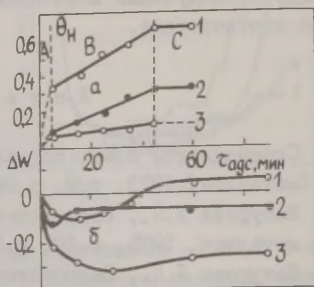
М.Е.Беляева, А.А.Мичри, Т.В.Калиш,
А.Г.Пшеничников, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Методами термодесорбции и измерения работы выхода электрона исследовался механизм адсорбции водорода из газовой фазы на гранях монокристалла и на поликристаллическом образце родия, предварительно очищенных в ультравакууме, при комнатной температуре в интервале давлений от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па. На рис.а показана зависимость заполнения поверхности поликристаллического образца необратимо хемосорбированным водородом от времени адсорбции $\tau_{\text{адс}}$. Зависимость изменения работы выхода ΔW от $\tau_{\text{адс}}$ представлена на рис.б

для поликристаллического образца (кривая 1) и граней (III) (кривая 2) и (100) (кривая 3). Величина ΔW определяется как в разность между величиной w перед началом адсорбции ($w_{Rh} = 5,0$ эВ) и величиной w при определенном $\tau_{\text{адс}}$.

Рис. Зависимость заполнения поверхности адсорбированным водородом Θ_H (а) и изменения работы выхода ΔW (б) от времени адсорбции $\tau_{\text{адс}}$. 1-3 на рис.а и 1 на рис.б - поликристаллический образец, 2 и 3 на рис.б - грани (III) и (100) монокристалла, соответственно. Давление H_2 при адсорбции: 1, $3 \cdot 10^{-3}$; 5, $3 \cdot 10^{-4}$ и 1, $3 \cdot 10^{-5}$ Па (соответственно 1, 2, 3 на рис.а) и $5,3 \cdot 10^{-4}$ Па (на рис.б). Пунктир - предполагаемый ход кривых.



Интерпретация полученных данных велась, исходя из представлений о возможности образования при адсорбции диполей водорода с различным знаком дипольного момента $|I|$. Мы полагаем, что процесс образования указанных диполей идет независимо друг от друга, однако, скорость образования диполей, ориентированных отрицательным концом к газовой фазе и смещающих ΔW в отрицательную сторону (диполи типа I), выше, чем скорость образования диполей с обратной ориентацией (диполи типа II), смещающих ΔW в положительную сторону. Различия в кинетических закономерностях образования диполей I и II типов приводит к тому, что при малых $\tau_{\text{адс}}$ (область "А" на рис.а, где экспериментальные данные отсутствуют) на поверхности родия находятся, в основном, диполи типа I, обуславливающие отрицательную величину ΔW в этой области. В дальнейшем, по мере образования диполей типа II, знак меняется на обратный (рис.б, кривая 1).

Из сопоставления кривых 1-3 на рис.б следует, что переход от поликристаллической поверхности к более упорядоченной структуре (грани (III) и (100)) приводит к снижению количества диполей типа II, вследствие чего выход ΔW , $\tau_{\text{адс}}$ -кривых на плато достигается при $\Delta W < 0$. Указанные наблюдения свидетельствуют о том, что образование диполей типа II протекает на различных дефектах поверхности, включая сюда и

границы между монокристаллическими участками в поликристалле, а адсорбция диполей типа I на упорядоченной поверхности. При этом заполнение поверхности диполями типа I относительно быстро достигает предельной величины Θ_N^I (на рис.а область "А") и в дальнейшем остается практически постоянной. Область "В" на том же рисунке отражает изменение заполнения поверхности диполями типа II. При достаточно большом времени достигается предельное заполнение Θ_N^∞ (область "С"), а максимально возможное (при данном давлении водорода Р) количество адсорбированных диполей типа II пропорционально величине $(\Theta_N^\infty - \Theta_N^I)$.

Учитывая, что в исследованном интервале Р кинетические кривые образования диполей типа II (область "В") достаточно хорошо аппроксимируются прямыми, можно показать, что в координатах зависимости Θ_N^{II} от $\tau_{\text{адс}}$, где $\Theta_N^{II} = (\Theta_N - \Theta_N^I) / (\Theta_N^\infty - \Theta_N^I)$, кинетические кривые для различных Р совпадают и описываются уравнением нулевого порядка как по Θ_N^{II} , так и по Р ($d\Theta_N^{II}/d\tau_{\text{адс}} = K$). Таким образом, зависимость кинетических кривых рис.а от Р определяется не истинной кинетикой на каждом адсорбционном центре, а зависимостью Θ_N^I и $(\Theta_N^\infty - \Theta_N^I)$ от Р (существование независимых изотерм адсорбции для упорядоченных и разупорядоченных мест). Полученное кинетическое уравнение может быть интерпретировано как результат протекания на дефектах поверхности процесса, аналогичного процессу спилловера (в данном случае происходит переход обратимо адсорбированного водорода в диполь типа II) и являющегося лимитирующей стадией суммарного процесса. Скорость этого процесса определяется свойствами дефекта и не зависит от Р. Если принять, что каждый дефект связан с одинаковым числом мест, доступных для адсорбции диполей типа II, то время достижения Θ_N оказывается независимым от Р. Указанный вывод согласуется с результатами экспериментов при Р = $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и $5,3 \cdot 10^{-4}$ Па (см. рис.а), и был использован нами для определения Θ_N при Р = $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Л и т е р а т у р а

1. Беляева М.Е., Калиш Т.В. Электрохимия, 1979, т.4, с.581.

МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.А.Бендерский, Г.И.Величко

Институт химической физики АН СССР

В работах /1-7/ развит метод лазерного температурного скачка для исследования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе металл-электролит. Наносекундный лазерный импульс вызывает скачок температуры ΔT на поверхности металлического электрода и в прилегающих к ней областях металла и раствора, приводя к изменению потенциала электрода V_h . Время возбуждения много меньше постоянной времени электрохимической ячейки, так что V_h измеряется в кулоностабильных условиях. Вклад в V_h , обусловленный изменением потенциалов граничащих фаз (термо-ЭДС металла и термодиффузионный потенциал раствора), не зависящих от приложенного потенциала на электроде (E) и в большинстве случаев на порядок меньше температурного коэффициента внутреннего скачка потенциала ДЭС на границе электрод-раствор $w_{HT} = (\partial \varphi / \partial T) \Delta T$. Максимальный нагрев электрода выбирался равным 1-2 К. Благодаря системе усреднения /4/ измерялись сигналы с точностью не хуже 3% при чувствительности $2 \cdot 10^{-5}$ В.К⁻¹. Временная зависимость V_h от t при фиксированном потенциале электрода позволяет непосредственно найти характеристические времена релаксации ДЭС τ в зависимости от E, вплоть до 10^{-9} с, что на 2 порядка превышает возможности импедансных методов. При сканировании E и фиксированном моменте времени t, отстоящем от максимума импульса лазера на 10 ± 200 нс, регистрируется зависимость V_h от E. Согласно термодинамическому анализу /4, 5/, справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{q, \mu} = - \left(\frac{\partial \Delta S^G}{\partial q} \right)_{T, \mu}, \quad (1)$$

где ΔS^G - избыточная энтропия образования ДЭС, q - заряд на электроде, μ - химический потенциал среды). Последнее выражение позволяет найти зависимость ΔS^G от q. При адсорбции ионов

$$\left(\frac{\partial \Delta S^G}{\partial \ln a} \right)_{q, T} = R \left(\Gamma_{\pm} \frac{\pm q}{2} \right) + RT \left(\frac{\partial \Gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{q, a}, \quad (2)$$

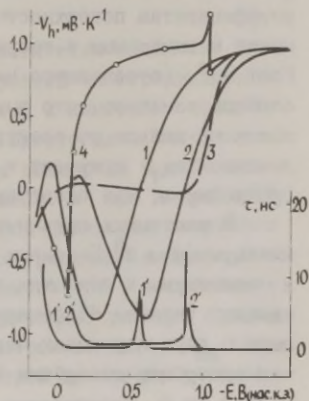
где Γ_{+} и Γ_{-} - относительные поверхностные избытки катионов

и анионов, а - активность соли. При адсорбции органических ПАВ

$$\Delta S^G(\Gamma_a, E) = \Delta S^G(0, E) + \Delta G_a(E) \frac{\Gamma_a}{T} - RT \ln c \quad (3)$$

где Γ_a - поверхностная концентрация адсорбента при его объемной концентрации c , ΔG_a - свободная энергия адсорбции, $\Delta S^G(0)$ - энтропия в растворе без ПАВ.

Рис. Зависимость температурного коэффициента внутреннего скачка потенциала ДЭС v_n (1-4) и характеристического времени релаксации τ (1', 2') от приложенного на ртутном электроде потенциала E в водных растворах: 1, 1' - 1,0 М КF; 2, 2' - 8 М LiCl; 3 - 0,9 М NaF + $2 \cdot 10^{-2}$ М $n-C_5H_{11}OH$; 4 - 1 М Na_2SO_4 + $2 \cdot 10^{-4}$ М адон.



Как видно из рисунка, зависимости v_n от E имеют характеристические точки нулевого отклика (ТНО), отвечающие экстремумам энтропии. Сдвиг ТНО относительно точки нулевого заряда (т.н.з.) для Hg, Pb, Bi, Sb, Ga /4, 6/ коррелирует с изменением гидрофильности металла.

В разбавленных растворах вклад в v_{nI} вносят плотная и диффузная части ДЭС. Последняя в растворах КF от 10^{-3} до 12 М соответствует теории Грэма, как по зависимости v_{nI} от E и c , так и τ от c в области т.н.з. /3, 7/. Зависимости ΔS^G от E для плотной части ДЭС ниже $50^\circ C$ характеризуются наличием двух максимумов (в точках E_1 и E_2) и минимума при $E = E_c$ (кривая 1). Избыточная теплоемкость ДЭС ($\Delta C_p = T \cdot (\partial \Delta S^G / \partial T)_q$) имеет максимум в области E_c . Вблизи E_1 и E_2 наблюдается резкое возрастание характеристического времени перестройки ДЭС (кривая 1' на рис.). Эти данные не согласуются с моделью изолированных диполей или их низкомолекулярных агрегатов во внутренней области ДЭС /8/. В работе /9/ показано, что особенности ΔS^G , ΔC_p и τ могут быть

объяснены в модели антисегнетоэлектрического упорядочивания дипольного монослоя при $E_1 < E < E_2$, разрушаемого сильным электрическим полем. В точках E_1 и E_2 наблюдается фазовый переход II рода, аналогичный фазовому переходу из антиферромагнетика в парамагнетик в сильных магнитных полях.

Отрицательная адсорбция в концентрированных растворах специфически адсорбирующихся ионов (кривая 2) приводит при $q < 0$ к положительным и на порядок большим температурным коэффициентам поверхностных избытков ($\partial \Gamma / \partial T$) по сравнению с ожидаемым в теории Грэма, где $(\partial \Gamma / \partial T) > 0$ /5/. Рост $-q^m$ (отвечающего максимуму ΔS^G) при специфической адсорбции означает, что внутренняя плоскость Гельмгольца расположена дальше от электрода, чем монослой воды /5,7/. Увеличение $-q_1$ приводит к частичному вытеснению воды из этой прослойки и, как следствие, к уменьшению ΔS^G .

В растворах органических ПАВ (кривые 3, 4) наблюдается минимум на $\Delta S^G, E$ -кривых в области максимальной адсорбции и максимумы в областях пиков десорбции. В растворах адмантанола (кривая 4) обнаружены пики энтропии, свидетельствующие о двух переходах первого рода, происходящих вблизи точек адсорбции-десорбции конденсированного слоя ПАВ.

Л и т е р а т у р а

1. Коршунов Л.И., Золотовицкий Я.М., Бендерский В.А. Электрохимия, 1968, т.4, с.499.
2. Barker G.C., Cloke G. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1974, v.52, p.468.
3. Benderskii V.A., Babenko S.D., Krivenko A.G. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1978, v.86, p.223.
4. Benderskii V.A., Velichko G.I. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1982, v.140, p.1.
5. Benderskii V.A., Velichko G.I., Kreitus I.V. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1984, v.181, p.1.
6. Величко Г.И., Бендерский В.А. Электрохимия, 1983, т.19, с.621.
7. Бендерский В.А., Величко Г.И., Крейтус И.В. Электрохимия, 1984, т.20, с.905.
8. Damaskin B.B. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1977, v.75, p.359.
9. Бендерский В.А., Бродский А.М., Величко Г.И., Дайхин Л.И., Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Докл. АН СССР, 1985.

ЛАЗЕРНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ И ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

В.А.Бендерский, А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, Е.А.Пономарев,
Г.В.Симбирцева, Н.В.Федорович

Институт химической физики АН СССР
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В трудах /1-3/ разработан и теоретически обоснован метод прямого определения констант скоростей электродных реакций короткоживущих промежуточных частиц и кинетики процессов их адсорбции на жидких и твердых электродах. Метод основан на измерении зависимости заряда электрода Q , либо протекающего через него тока I от времени t при импульсной фотоэмиссии из металла в электролит под действием лазерного УФ-излучения. Из решения диффузионных уравнений найдено, что кинетика изменения Q во времени зависит от соотношения скоростей адсорбции, десорбции и электродных реакций промежуточных частиц, образующихся при быстром захвате e^-_{aq} , введенным в раствор акцептором. При быстрой десорбции устанавливается адсорбционное равновесие и зависимость Q от t определяется константами скорости α с размерностью $см \cdot с^{-1}$, а при медленной десорбции Q, t -зависимость определяется константой скорости w реакции адсорбированной частицы с размерностью $с^{-1}$. Экспериментальные возможности лазерной фотоэлектрохимии позволяют надежно разделять эти два случая.

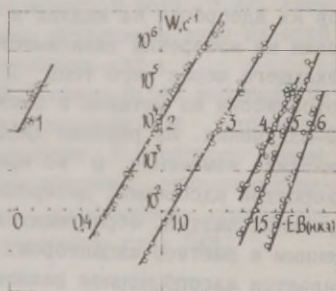
Этим методом исследованы и идентифицированы промежуточные частицы углеродного цикла (электрохимическое восстановление CO_2 до метана) и показано, что перенапряжение суммарного процесса определяется образованием производных карбена $C(OH)_2$, $НСОН$ и энергоемких анионов CH_2OH^- и CH_3^- и не зависит от природы электрода. В связи с этим теоретический КПД углеродного цикла не превышает 20%. С помощью найденных констант скоростей реакций окисления и восстановления промежуточных частиц удается описать с хорошей точностью имеющиеся данные по этим системам, полученные традиционными электрохимическими методами /4/.

Лазерная фотоэлектрохимия позволяет получать разрешенные во времени полярограммы промежуточных частиц. Измерения проводятся в фиксированные моменты времени от 10^{-7} до 10^{-3} с

после наносекундного импульса фотоэмиссии при развертке потенциала, что позволяет определить число перенесенных электронов и скорости отдельных стадий переноса. Получены разрешенные во времени полярограммы \dot{H} , \dot{CO}_2 , \dot{HNO}_3 , \dot{CH}_3 , \dot{BrO}_2 , \dot{CH}_2OH .

Методом лазерной фотоэлектрохимии измерены константы скорости одноэлектронного восстановления ряда простых органических радикалов \dot{CH}_3 , \dot{CHCl}_2 , \dot{CH}_2Cl , \dot{CCl}_3 , \dot{CH}_2OH и \dot{C}_2H_4OH в широком интервале изменения скоростей от 10^7 до 10^1 с⁻¹ и свободной энергии реакции (40-90 кДж/моль), что в настоящее время не находит удовлетворительного теоретического объяснения (рис.).

Рис. Зависимость констант скоростей восстановления от потенциала: 1 - \dot{CCl}_3 ; 2 - \dot{CHCl}_2 ; 3 - \dot{CH}_2Cl ; 4 - \dot{CH}_3 ; 5 - \dot{CH}_2OH ; 6 - \dot{C}_2H_4OH .



Методом лазерной фотоэлектрохимии изучены промежуточные частицы, последовательно образующиеся при восстановлении иона BrO_3^- , радикала BrO_2 и бромит-иона. Показано, что при $E > 0,8$ В (нас.к.э.) бромит-ион электрохимически устойчив и восстановление BrO_2 связано с бимолекулярным гомогенным образованием радикала \dot{BrO} из \dot{BrO}_2 и BrO_2^- ($K \approx 10^9$ М⁻¹с⁻¹) с его последующим трехэлектронным восстановлением. При $E < -1,1$ В, когда константа скорости восстановления BrO_2^- становится больше 0,2 см/с, наблюдается последовательное пятиэлектронное восстановление радикала \dot{BrO}_2 . Добавление в раствор ионов NH_4^+ в концентрации, превышающей $7 \cdot 10^{-2}$ М, приводит к повышению скорости восстановления BrO_2^- на несколько порядков и восстановлению \dot{BrO}_2 до Br^- во всем диапазоне потенциалов. Полученные данные подтверждают вывод /5/ об участии доноров протона H_2O и NH_4^+ в лимитирующей стадии восстановления анионов BrO_3^- и позволяют количественно охарактеризовать процессы с участием каждого

из них.

Разряд NO_3^- определяется промежуточной частицей NO_3^{2-} (HNO_3^-), образующейся на первой стадии процесса. При введении в раствор ионов NH_4^+ потенциал, при котором происходит полное восстановление промежуточных частиц до NO_2^- , сдвигается в более положительную область.

Л и т е р а т у р а

1. Бендерский В.А., Бродский А.М. Фотоэмиссия из металлов в растворе электролитов. М.: Наука, 1978, гл.3.
2. Benderskii V.A., Babenko S.D., Zolotowitskii Ya.M., Krivenko A.G. J.Electroanalyt.Chem., 1977, v.76, p.347.
3. Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G. J.Electroanalyt.Chem., 1978, v.84, p.33.
4. Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G., Kurmaz V.A. J.Electroanalyt.Chem., 1983, v.159, p.163.
5. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. Докл. АН СССР, 1980, т.255, с.923.

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИОКСИНА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.М.Бессарабова, О.А.Сонгина

Казахский государственный университет
им. С.М.Кирова

Ранее было установлено, что вид вольтамперных кривых окисления тиооксина зависит от материала электрода и адсорбционные явления выражены слабее в случае золотого электрода /1/. В настоящей работе изучена кинетика анодного окисления тиооксина на тех же электродах. Исследования проводили на вращающемся дисковом электроде /2/. Порядок реакции окисления тиооксина, определенный по Мюллеру и Прюмке /3/, оказался равным единице, что подтверждается также при обработке экспериментальных данных по методу Фрумкина и Тедорадзе /4/ (таблица). Величины кинетического тока при различных потен-

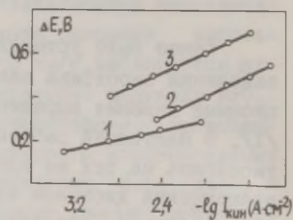
Таблица

Кинетические параметры анодного окисления
тиооксина на твердых электродах

Электрод	Рассчитанный порядок реакции		Константа Тафеля, В (n=5)	Коэффициент переноса, I - α (n=5)
	по /3/	по /4/		
Стеклоуглерод	1,0	1,04	0,25±0,03	0,24±0,03
Платина	-	1,06	0,27±0,03	0,22±0,03
Золото	0,90	1,07	0,12±0,01	0,50±0,02

циалах определяли экстраполяцией I^{-1} , $\omega^{-1/2}$ - зависимостей на $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$. Из тафельских зависимостей в координатах $\Delta E - \lg I_{\text{кин}}$ (рис.) определяли наклон Тафеля и коэффициенты переноса (таблица). Из экспериментальных данных следует, что кинетика окисления тиюксина на золоте имеет другой характер, чем на платине и стеклоуглероде. Так, из рис. видно, что величина $d\Delta E/d\lg I_{\text{кин}}$ для золотого электрода значительно отличается от соответствующей величины на электродах из платины и стеклоуглерода. Наклон тафельских прямых составляет 0,12 В, а коэффициент переноса равен 0,5. Эти данные показывают, что скорость процесса лимитируется стадией замедленного разряда /5/. В случае же электродов из платины и стеклоуглерода наклон тафельской прямой значительно больше (0,25- 0,27 В), что указывает на дополнительный энергетический барьер, обусловленный, вероятно, адсорбцией тиюксина на этих электродах.

Рис. $\Delta E, \lg I_{\text{кин}}$ -зависимость для анодного окисления тиюксина на золотом (1), платиновом (2) и стеклоуглеродном (3) электродах.



Л и т е р а т у р а

1. Бессарабова И.М. Электрохимия, 1983, т.19, с.551.
2. Плесков Ю.В., Филиновский В.Д. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972, с.82.
3. Мюллер Л., Прюмке Х. Электрохимия, 1972, т.8, с.1359.
4. Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А. Докл. АН СССР, 1958, т.118, с.530.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ АДСОРБЦИИ ХЛОРИД-АНИОНОВ НА ТОНКОПЛЕНОЧНОМ ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий

Московский областной педагогический институт
им. Н.К.Крупской

Адсорбция ионов на поверхности тонкопленочных электродов сопровождается изменением их проводимости, причем в ряде случаев установлена прямая пропорциональная зависимость между изменением проводимости пленки $\Delta \chi$ и поверхностной концентрацией адсорбата Γ , что открывает возможность количественного определения величины адсорбции методом поверхностной проводимости. Прямое доказательство этому получено Андерсом и Хансеном /1/ в условиях, когда скорость адсорбции лимитируется диффузией. В таких условиях для небольших значений времени t выполняется соотношение

$$\Gamma \cong 2c_0(Dt/\pi)^{1/2}, \quad (1)$$

где c_0 - концентрация адсорбата в объеме раствора; D - коэффициент диффузии адсорбата. Обычно принимается /1/, что при постоянном потенциале электрода E

$$|\Delta \chi| = k_f \Gamma, \quad (2)$$

где k_f - коэффициент пропорциональности. Тогда можно записать

$$|\Delta \chi| \cong 2k_f c_0 (Dt/\pi)^{1/2}. \quad (3)$$

Линейная зависимость $|\Delta x|$ от $t^{1/2}$ свидетельствует о выполнении уравнения (2). Таким образом, коэффициент k_f легко может быть найден экспериментально при измерении проводимости тонкопленочного электрода при лимитируемой диффузией адсорбции. В общем случае k_f является функцией свойств тонкопленочного электрода, адсорбата, электродного потенциала и величины Γ .

Так как адсорбция вещества из раствора на поверхности электрода при $E = \text{const}$ сопровождается изменением полного (термодинамического) заряда поверхности $Q/2$, то в действительности должно выполняться соотношение

$$|\Delta x| = k_f |\Delta Q| \quad (4)$$

Для определения k_f необходимо наряду с измерением $\Delta b(t)$ проводить измерение $\Delta Q(t)$. Разделив уравнение (4) на формулу (2), получаем

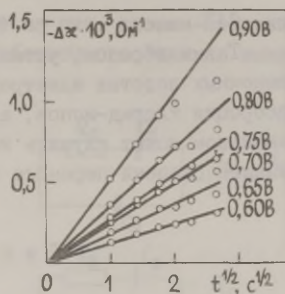
$$k_f/k_r = (\partial Q / \partial \Gamma)_E = -l_B F \quad (5)$$

где l_B - формальный коэффициент переноса заряда [3]. Таким образом, непосредственно определяемая методом поверхностной проводимости величина k_f оказывается связанной с величиной l_B .

Методом поверхностной проводимости нами изучена адсорбция Cl^- -ионов на тонкопленочных золотых электродах, полученных катодным распылением на ситалловые подложки. Фоновым электролитом служила $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Потенциалы E_r приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. При добавлении KCl к раствору фона при $E_r = 0,05 \text{ В}$ сопротивление электрода практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии адсорбции Cl^- при этом потенциале. При сдвиге потенциала в анодную сторону сопротивление R возрастает по сравнению со значением в растворе фона вследствие адсорбции Cl^- .

Временные зависимости Δx в ходе адсорбции Cl^- получены при ступенчатом изменении потенциала от значения, при котором анион практически не адсорбируется, до заданного значения. Из рисунка следует, что между Δx и $t^{1/2}$ наблюдается линейная зависимость, т.е. скорость адсорбции лимитируется диффузией. Отклонения от прямолинейности при больших t связаны с нарушением условий выполнения уравнения (1). Поскольку в условиях диффузионного контроля при данном t величины адсорбции при разных потенциалах одинаковы, то

Рис. Временные зависимости Δx тонкопленочного золотого электрода при ступенчатом изменении потенциала от 0,05 В до заданного значения в $5 \cdot 10^{-5}$ М КСI + 0,5 М H_2SO_4 .



различие в наклоне прямых непосредственно указывает на зависимость от потенциала коэффициента k_f . Этот факт указывает на зависимость степени переноса заряда при адсорбции Cl^- на золотом электроде от потенциала. В рамках теории проводимости тонких пленок этот результат можно рассматривать как изменение с потенциалом эффективного сечения рассеяния адсорбированных частиц по отношению к электронам проводимости.

Величины ΔQ в ходе адсорбции Cl^- были получены графическим интегрированием i, t -кривых, измеренных параллельно с R, t -кривыми. $\Delta Q, t$ -зависимости линейны в координатах $\Delta Q - t^{1/2}$ в изученной области E_r . Величины $|l_B|$, определенные из $\Delta Q, t^{1/2}$ -зависимостей, возрастают с анодным значением потенциала, что может свидетельствовать об увеличении ковалентности связи анион-золото. Из полученных результатов следует, что связь k_f с l_B , установленная посредством уравнения (5), подтверждается экспериментально. Как следует из (5), вид зависимости k_f от l_B определяется величиной коэффициента $k_r(E_r)$, который может быть определен как наклон $\Delta Q, \Delta Q$ -зависимости. Установлено, что k_r также возрастает с анодным значением E_r в изученной области. Таким образом, коэффициент k_f представляет собой произведение двух возрастающих с анодным значением E_r функций, т.е. зависимость k_f от E_r сильнее, чем l_B и k_r в отдельности.

Измерение R, t -зависимостей в идентичных условиях в растворе фона показали, что R электрода при переключении потенциала уменьшается и достигает равновесной величины в течение ~ 2 с, причем равновесные величины Δx мало зависят от потенциала в области 0,6–0,9 В и составляют по абсолютной величине не более 20% от равновесных Δx при адсорб-

ции Cl^- -ионов.

Таким образом, установлено, что сопротивление тонкопленочных золотых электродов чувствительно к специфической адсорбции хлорид-ионов, а изменение коэффициента k_f с потенциалом может служить количественной характеристикой изменения степени переноса заряда.

Л и т е р а т у р а

1. Anderson W.J., Hansen W.N. J.Electrochem.Soc., 1974, v.121, p.1570.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983, с.70.
3. Trasatti S., Parsons R. Pure Appl.Chem., 1983, v.55, p.1251.

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИНДУКТИВНОСТЬЮ

В.А.Брамин, И.Е.Стась

Алтайский государственный университет

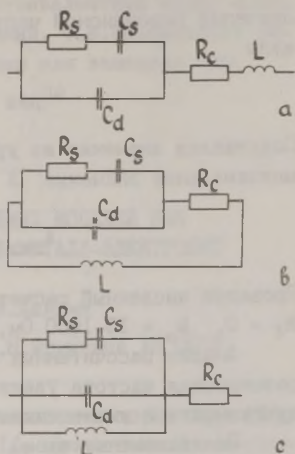
В последние годы электрохимические процессы на переменном токе занимают все большее место. Это связано с возможностью направленного регулирования параметров процесса, таких как скорость, выход по току, избирательность.

Электрохимические процессы, у которых зависимость скорости от частоты проходит через экстремальные точки, практически не описаны в литературе. В этой связи интересным представляется теоретический анализ подобных систем с целью определения резонансных частот.

Как известно, в классических случаях электрохимическая система под периодическим сигналом достаточно успешно описывается эквивалентной схемой Грэма. Для нелинейных систем эта схема должна быть модифицирована введением нового элемента - псевдоиндуктивности L . Все многообразие эквивалентных схем может быть сведено к трем типам, которые предс-

тавлены на рисунке. Представленные на рис. схемы предполагают возможность достижения как собственного, так и вынужденного резонанса.

Рис. Эквивалентные схемы ячеек: а - с последовательной индуктивностью, б - с параллельной псевдоиндуктивностью, с - с параллельной индуктивностью.



В данной работе получены расчетные формулы для активной и реактивных составляющих электродного импеданса. Показано, что при определенных значениях параметров ячейка начинает работать в условиях резонанса, что приводит к увеличению чувствительности переменноточковых методов анализа вследствие одновременного увеличения активной составляющей тока (сигнала) и компенсации емкостной составляющей тока (помехи).

Кроме того, проявление эффекта электрохимического резонанса позволяет говорить об избирательном увеличении скорости параллельно протекающих электрохимических процессов.

Для эквивалентной схемы (а) получено выражение для импеданса в условиях резонанса

$$|z_{рез}| = \sqrt{\frac{\omega^2 R_s^2 C_s^2 + (\omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d + C_s + C_d)^2}{\omega^3 R_s C_s^2 C_d^2 + \omega (C_s + C_d)^2}} \quad (I)$$

где ω - частота, R_s - поляризационное сопротивление, C_s - псевдоемкость, C_d - емкость двойного электрического слоя.

Отношение величины классического импеданса к величине резонансного импеданса

$$A = \frac{|Z_{кл}|}{|Z_{рез}|} = \sqrt{1 + \frac{(\omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d + C_s + C_d)^2}{\omega^2 R_s^2 C_s^4}} \quad (2)$$

Значение резонансной частоты $\omega_{рез}$ можно определить из формулы

$$\omega_{рез} = \sqrt{\frac{C_s + C_d}{R_s^2 C_s^2 C_d}} \quad (3)$$

Подставляя значение из уравнения (3) в уравнение (2) найдем максимальное значение A

$$A_{max} = \sqrt{1 + \frac{4(C_s + C_d)C_d}{C_s^2}} \quad (4)$$

Проведен численный расчет при значениях параметров схемы $R_{\Sigma} = 0$, $R_s = 10-1000 \text{ Ом}$, $C_s = 10^{-2} - 10^{-6} \text{ Ф}$, $C_d = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ф}$.

Анализ рассчитанных данных позволяет говорить о том, что резонансная частота увеличивается с увеличением псевдоиндуктивности и уменьшением псевдоемкости.

Эквивалентные схемы b и c трансформируются в одну при $R_{\Sigma} = 0$ и для них

$$Z = R_{\Sigma} + \frac{a^2 d^2 R_s}{(ab + bd + ad)^2 + (dR_s + aR_s)^2} + j \frac{ad^2 R_s^2 + a^2 d R_s^2 + a^2 b^2 d + ad^2 b^2 + a^2 d^2 b}{(ab + bd + ad)^2 + (dR_s + aR_s)^2} \quad (5)$$

где $a = -I/\omega C_d$, $b = I/\omega C_s$, $d = \omega L$.

Оптимизация импеданса проведена по двум параметрам - индуктивности L и частоте ω

$$L_{рез} = - \frac{ab^2 + aR_s^2}{\omega (R_s^2 + b^2 + ab)} \quad (6)$$

Анализ расчетных данных при следующих значениях параметров схемы $R_s = 10-1000 \text{ Ом}$, $C_s = 10^{-2} - 10^{-6} \text{ Ф}$, $C_d = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ф}$ показывает, что резонансная частота не зависит от величины псевдоемкости C_s , а зависит только от величины поляризационного сопротивления R_s . Величина $L_{рез}$ тоже остается постоянной при $R_s = \text{const}$.

Полученные результаты позволяют рассчитать параметры эквивалентных схем для процесса в условиях резонанса, причем электрохимический резонанс может быть достигнут двумя путями. Во-первых, измерив экспериментально значения фарадеевского импеданса, емкости двойного электрического слоя и суммарного сопротивления, можно найти условия собственного

резонанса электрохимической системы, а именно, определить комплекс $(\omega L)_{\text{рез}}$. Во-вторых, используя магазин индуктивностей, можно рассчитать параметры вынужденного резонанса $L_{\text{рез}}, \omega_{\text{рез}}$. Реализуя ту или иную эквивалентную схему можно получить резонанс токов или напряжений, т.е. сознательно регулировать скорость процесса, ускоряя или замедляя его.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОЧНО РЕШАЕМЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ

А.М.Бродский, Л.И.Дайхин

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В последние годы были решены точно некоторые двумерные статистические решеточные модели /1/, качественной особенностью которых является существование своеобразных фазовых переходов второго рода. В то же время фазовые переходы второго рода были экспериментально обнаружены в адсорбционных слоях на границе с вакуумом /2/ и на границе металл-электролит /3/. В последнем случае была использована весьма эффективная электрохимическая методика температурного скачка, развитая в работе /4/. В настоящей работе мы обобщим результаты, вытекающие из точных решений для случая адсорбции на границе металл-электролит. При этом основное внимание мы уделим общим свойствам изотерм и других характеристик адсорбции, следующих из анализа структуры точных решений. Будет сделана также попытка применения найденных выражений для описания адсорбции анилина на ртути из раствора КСI.

Одним из наиболее интересных примеров точно решаемых моделей является модель жестких гексагонов /1/. В этой модели адсорбция происходит на треугольной поверхностной решетке, причем адсорбирующиеся частицы блокируют гексагональные ячейки. Особый интерес к данной модели связан с тем, что при адсорбции достаточно больших органических молекул гексагональная ячейка эффективно возникает из-за вытеснения с поверхности плотно упакованных молекул воды. Особенностью модели жестких гексагонов является наличие трех равноправных подрешеток, на которые разбивается исходная треугольная

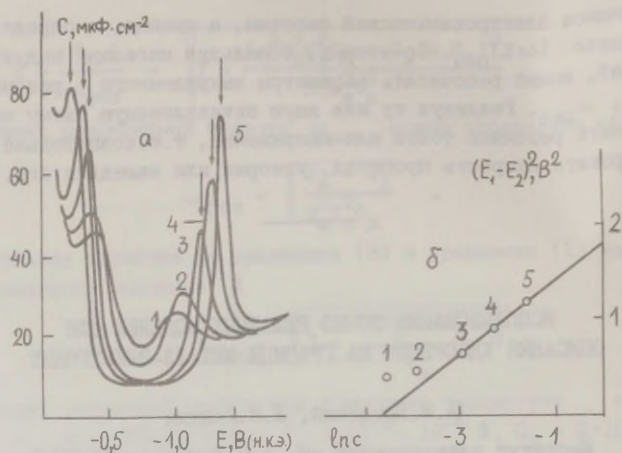


Рис. а - экспериментальные зависимости /5/ емкости от потенциала при различных концентрациях анилина: 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2 М. Потенциалы, отвечающие максимумам кривых 3,4,5, отмеченные стрелками, рассматриваются как критические. б - обработка экспериментальных данных.

решетка. При малых степенях заполнения все три подрешетки заполняются равноправно и разложение точного выражения для изотермы имеет следующий вид /1/

$$\theta = 3(z - 7z^2 + 58z^3 - 519z^4 + \dots), \quad (1)$$

где активность $z = \exp(\mu/kT)$. В рассматриваемом случае слабых растворов z можно связать с относительной концентрацией с адсорбируемого вещества в объеме электролита следующим образом

$$z = Kc, \quad K = \exp(-\Delta\mu_0(E)/kT), \quad (2)$$

здесь $\Delta\mu_0(E)$ отнесенное к одному адсорбционному центру изменение свободной энергии при адсорбции на нем растворенного вещества. При больших z ($\theta \rightarrow 1$) преимущественно заполняется одна подрешетка и имеет место формула /1/

$$\theta = 1 - z^{-1} - 3z^{-2} - 16z^{-3} - 107z^{-4} - \dots, \quad (3)$$

первые два члена которой имеют тот же вид, что и члены соответствующего разложения изотермы Ленгмюра. При $z = z_{кр} = 11,01$ и $\theta = \theta_{кр} = 0,83$ имеет место фазовый переход,

после которого равномерное заполнение трех подрешеток сменяется на преимущественное заполнение одной подрешетки с постепенным обеднением двух других. Вблизи точки фазового перехода справедливо выражение /1/

$$\theta = \theta_{кр} + \frac{3}{\sqrt{5}} \operatorname{sign} q^2 |q^2|^{1-\alpha} + o(q^2),$$

$$q^2 = (z - z_{кр}) / 5\sqrt{5} z_{кр} + o((z - z_{кр})^2), \quad \alpha = 1/3. \quad (4)$$

Сравним рассмотренную точную изотерму модели жестких гексагонов с применяемой для данной системы изотермой Флори при $n = 3$

$$z = \theta / 3(1 - \theta)^3. \quad (5)$$

Многочисленные обобщения изотермы Флори часто используются в электрохимии. Сравнение показывает, что изотерма Флори дает правильное описание только в очень узкой области $\theta < 0,1$ и приводит к качественно ошибочным выводам при $\theta \geq \theta_{кр}$. Отсюда можно сделать общий вывод о том, что попытки описания многоместной адсорбции с помощью аналитических изотерм являются бесперспективными.

В заключение сделаем попытку дать альтернативное существующему объяснение явлений при адсорбции анилина на ртути. Будем считать, что в слое адсорбированных молекул анилина происходит фазовый переход, рассмотренного выше типа. Из формул (2,4) вытекает выражение для связи между критическими значениями потенциала и концентрацией адсорбата в объеме

$$\Delta \mu_0(E) - kT \ln c + kT \ln z_{кр} = 0. \quad (6)$$

Разложив $\Delta \mu_0(E)$ в окрестности некоторой точки, удерживая квадратичные члены, из уравнения (6) получим для разности критических точек E_1, E_2 выражение

$$E_1 - E_2 = 2 \{ [kT \ln(c/z_{кр}) - a] / b \}^{1/2}, \quad b = C_{dl} / 2N, \quad (7)$$

где C_{dl} и N - емкость и плотность адсорбированных молекул при потенциале, вблизи которого проведено разложение, соответственно, a - некоторая постоянная. На рисунке представлена зависимость $(E_1 - E_2)^2$ от $\ln c$ для предполагаемых критических точек, взятых из экспериментальных данных по емкости /5/, которая является наиболее чувствительной к наличию фазовых переходов характеристикой. Тангенс угла наклона прямой, показанной на рисунке, равен $0,39 \text{ В}^2$, что согласуется со значением $4kT/b$ при $C_{dl} = 10 \text{ мФ/см}^2$, $N = 10^{14} \text{ 1/см}^2$. Отклонение экспериментальных точек от прямой при

низких с связано с тем, что при малых θ отсутствует фазовый переход и исчезает простая связь между емкостью и $(1 - \theta)$.

Л и т е р а т у р а

1. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
2. Люксютов И.Ф. Укр.физ.ж., 1983, т.28, с.1281.
3. Бендерский В.А., Бродский А.М., Величко Г.И., Дайхин Л.И., Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Докл. АН СССР, 1985.
4. Benderskii V.A., Velichko G.I. J. Electroanalyt. Chem., 1982, v.140, p.1.
5. Дамаскин Б.Б., Мишутушкина И.П., Герович В.М., Каганович Р.И. Ж.физ.химии, 1964, т.38, с.1797.

АНАЛИЗ ГОДОГРАФОВ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ

Н.Г.Букун

Институт новых химических проблем АН СССР

Метод анализа годографов импеданса, предложенный Слюйтерсом /1/ для исследования свойств электрохимических систем, позднее рассматривался также в работах /2-4/. Однако в этих работах основное внимание уделялось эквивалентной схеме Эршлера-Рэндлса, в то время как реальные системы очень часто описываются более сложными схемами.

Более широкие возможности описания свойств электрохимических систем дает эквивалентная схема, отвечающая уравнению

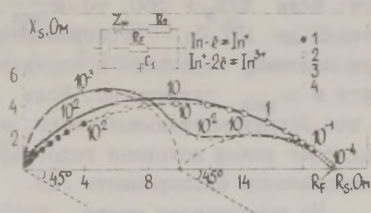
$$Z = \{j\omega C_1 + R_F^{-1} + [R_2 + (j\omega C_2)^{-1} + (1-j)w\omega^{-1/2}]^{-1}\}^{-1} \quad (1)$$

где емкости (C_1 и C_2), сопротивления (R_F и R_2) и константа Варбурга (w) могут иметь различный физический смысл, определяемый свойствами конкретной системы.

Величины входящих в уравнение (1) параметров, а также соотношение постоянных времени $\tau_1 = C_1 R_1$ для заряжения

двух составляющих двойного слоя C_1 и C_2 определяют характер годографа импеданса. Поэтому может быть сформулирована обратная задача: по виду годографа и его положению на комплексной плоскости (R_s, jX_s) охарактеризовать поведение системы и определить параметры ее эквивалентной схемы.

Рис. Годографы импеданса, вычисленные при значениях параметров уравнения (1): $R_F=20 \text{ Ом}$; $C_2=10^{-6} \text{ Ф}$; $w=110 \text{ Ом}\cdot\text{с}^{-1}$ и $I-C_1=2\cdot 10^{-5} \text{ Ф}$; $R_2=0,2 \text{ Ом}/5/$; 2 - то же для области частот $50\cdot 10^{-4} \text{ Гц}$; 3 - $C_1=1\cdot 10^{-4} \text{ Ф}$; $R_2=0,2 \text{ Ом}$; 4 - $C_1=2\cdot 10^{-5} \text{ Ф}$; $R_2=20 \text{ Ом}$. Цифры у точек - частоты в Гц.



Рассмотрим возможности этого метода на примере электрохимической системы In/In^{3+} в фоновом растворе $3 \text{ M NaClO}_4 + 0,003 \text{ M HClO}_4$ при концентрации $\text{In}^{3+} 9\cdot 10^{-2} \text{ M}/5/$. По параметрам эквивалентной схемы с помощью микро-ЭВМ был вычислен годограф электродного импеданса в интервале частот $10^{-4}-10^5 \text{ Гц}$. Как видно из рисунка, участок годографа в области частот, изученной экспериментально (10^2-10^5 Гц), близок к дуге четверти окружности (пунктир), описываемой уравнением

$$(R_s - 0,5R_F)^2 + (X_s + 0,5R_F)^2 = 0,5R_F^2 \quad (2)$$

с центром $(0,5R_F, -0,5R_F)$ и радиусом $R_F/\sqrt{2}$. Такой форме годографа отвечает единственно возможная эквивалентная схема с параллельно соединенными поляризационным сопротивлением R_F и импедансом Варбурга Z_w . Низкочастотная отсечка на оси активных сопротивлений дает величину параметра R_F - сопротивление переноса заряда, из которого непосредственно определяется ток обмена соответствующей реакции i_{OF} .

Из соотношения $w_{\max} = 2w^2/R_F^2$ может быть найдена величина константы Варбурга $w = RT/(nF)^2 \cdot c_0 \sqrt{2D}$, определяемая концентрацией c_0 и коэффициентом диффузии электрохимически активных частиц.

Полное совпадение вычисленного годографа с дугой четверти окружности наблюдается при частотах $f \leq 10 \text{ Гц}$. Отклонение высокочастотной части годографа обусловлено наличием

в эквивалентной схеме емкости двойного слоя ($C_I = 2 \cdot 10^{-5}$ Ф). Если задаться значением C_I в 5 раз большим (т.е. $1 \cdot 10^{-4}$ Ф), то отклонение годографа от правильной дуги станет больше (кривая 3). Именно по этой причине интервал частот $10^2 - 10^5$ Гц недостаточен для надежного определения R_F и W .

Рассмотрим условия выбора оптимального интервала частот. Если $W/R_F > 560$, то $\omega_{\max} > 6,28 \cdot 10^5$, т.е. при измерениях до 10^5 Гц экспериментальные точки ложатся на правую половину годографа и определение сопротивления электролита и ω_{\max} затруднено. Если $W/R_F < 8$, тогда $\omega_{\max} < 128$ и все экспериментальные точки, измеренные при $f > 20$ Гц, принадлежат левой половине годографа, что и наблюдается в рассматриваемом эксперименте /5/.

На практически чисто диффузионный контроль реакции $In - e \rightleftharpoons In^+$ указывает близость годографа к дуге четверти окружности. О скорости же этой реакции можно сказать, что она велика по сравнению с реакцией $In^+ - 2e \rightleftharpoons In^{3+}$. Действительно, $R_2/R_F = 0,01$, что лежит на границе современной точности измерения составляющих электрохимического импеданса. На рисунке приведен также расчетный годограф при $R_2 = R_F = 20$ Ом (кривая 4), который распадается на две дуги правильной окружности и переходную область. Чтобы понять этот результат, следует иметь в виду, что уравнение фарадеевского импеданса, т.е. импеданса за вычетом емкости C_I , для рассматриваемой системы может быть представлено в двух эквивалентных формах

$$Z_F = [R_F^{-1} + (R_2 + Z_w)^{-1}]^{-1} = R_m + (R_n^{-1} + Z_1^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

причем $R_m = R_2 R_F / (R_2 + R_F)$; $R_n = R_F^2 / (R_2 + R_F)$; $W_1 = R_F^2 W / (R_2 + R_F)^2$. Два отсекаемых на вещественной оси отрезка соответствуют величинам $R_m = R_n = 10$ Ом. Первая дуга - полуокружность - отвечает паре $R_m - C_I$, так как при больших частотах $Z_1 \rightarrow 0$, вторая дуга - четверть окружности - отвечает паре $R_n - Z_1$, так как при низких частотах сопротивление двойного слоя перестает влиять на годограф.

Из приведенного примера ясно, что для получения наиболее полной информации необходимо максимальное расширение используемого диапазона частот, особенно в область инфранизкочастотного диапазона (до $10^{-3} - 10^{-4}$ Гц), где исчезают погрешности, связанные с влиянием емкости двойного слоя и сопротивления электролита.

Л и т е р а т у р а

1. Sluyters J., Oomen J. *Rec.Trav.Chim.*, 1960, v.79, p.1101.
2. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1965, 104 с.
3. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1977, 128 с.
4. Укше Е.А., Букун Н.Г. Электрохимия, 1981, т.17, с.168.
5. Александрова Д.П., Сливка Р.А., Лейкис Д.И. Электрохимия, 1976, т.12, с.879.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И АДСОРЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОРТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ RuO_2 В УСЛОВИЯХ ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н.Я.Бунэ, М.Ф.Резник, В.В.Лосев

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

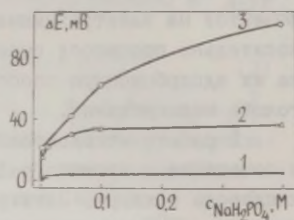
Для усовершенствования окисных рутениево-титановых анодов (ОРТА) и оптимизации условий хлорного электролиза необходимо иметь данные о влиянии рутениевого и титанового компонентов на электрохимическую активность этих электродов относительно процессов выделения кислорода и хлора, а также на их адсорбционную способность, чему и было посвящено настоящее исследование.

В работе использовали метод поляризационных измерений в сочетании с хроматографическим определением содержания кислорода в хлоре. Электролиз вели в гальваностатическом режиме при $87^{\circ}C$ на электродах, содержащих от 5 до 100 мол. % RuO_2 , при одинаковом общем количестве активной массы $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/см² (от 0,86 до 17,2 г/м² Ru). Опыты проводили в 4,27 М NaCl и 4,27 М NaClO₄ и в этих же растворах с добавками NaH₂PO₄ (0,003–0,4 М) при pH ~ 1,6. О каталитической активности электродов относительно процесса выделения кислорода из хлоридных растворов в отсутствие внешней поляризации судили также по скорости выделения кислорода (i_{O_2}), образующегося за счет сопряженных реакций окисления воды и восстановления молекулярного хлора, протекающих на

поверхности электрода в растворах, насыщенных хлором /1/.

В условиях анодной поляризации с уменьшением содержания RuO_2 от 100 до 10% скорость выделения кислорода при постоянном потенциале как из хлоридных, так и из перхлоратных растворов снижается больше, чем на два порядка. В этих условиях влияние природы анионов проявляется в том, что величины i_{O_2} в хлоридных растворах в 2-3 раза меньше, чем в растворах NaClO_4 /2/, что связано с частичным вытеснением воды с поверхности электрода хлорид-ионами /3/. Снижение i_{O_2} с уменьшением содержания RuO_2 происходит и при выделении кислорода за счет сопряженной реакции восстановления молекулярного хлора /1/, причем на покрытиях из чистой TiO_2 кислород практически не выделяется /4/. Таким образом, каталитически активным относительно процесса выделения кислорода является только рутениевый компонент ОРТА. Еще более высокой является активность рутениевого компонента относительно процесса выделения хлора. В этом случае на электродах, содержащих 100-20% RuO_2 , в области высоких плотностей тока появляется участок слабой поляризуемости, свидетельствующий о том, что кинетика суммарного процесса контролируется стадией удаления молекулярного хлора от поверхности электрода /5/. При концентрации $\text{RuO}_2 < 20\%$ с уменьшением % RuO_2 происходит смещение ПК к более высоким потенциалам.

Рис. Зависимость стационарных значений ΔE от концентрации NaH_2PO_4 в растворе 4,27 М NaCl при $i = 0,12 \text{ А/см}^2$; содержание RuO_2 в покрытиях (мол. %): 100 (1), 30 (2), 5 (3).



Об адсорбции фосфата судили по его тормозящему действию на электродные процессы, проявляющемуся в смещении потенциала ΔE к более положительным значениям по сравнению с соответствующими чистыми растворами NaCl и NaClO_4 /3/. Для электродов с одинаковым содержанием RuO_2 адсорбция возрастает с повышением концентрации фосфата, причем с уменьшением содержания RuO_2 в покрытиях ОРТА тормозящее действие фосфата на процессы выделения как хлора (рис.), так и

кислорода существенно увеличивается. Во всех случаях адсорбция фосфата является обратимой.

Л и т е р а т у р а

1. Бунэ Н.Я., Перминова Е.Н., Лосев В.В. Электрохимия, 1984, т.20, с.1561.
2. Бунэ Н.Я., Зарипова Э.Н., Резник М.Ф., Лосев В.В. Электрохимия, 1985, т.21.
3. Бунэ Н.Я., Портнова М.Ю., Филатов В.П., Лосев В.В. Электрохимия, 1984, т.20, с.1291.
4. Бунэ Н.Я., Перминова Е.Н., Лосев В.В. Электрохимия, 1985, т.21.
5. Печерский М.М., Городецкий В.В., Евдокимов С.В., Лосев В.В., Электрохимия, 1981, т.17, с.1087.

АДСОРБЦИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Д.Б.Васильев, В.А.Гринберг

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Присоединение электрохимически генерируемых при электролизе перфторкарбонных кислот радикалов к различным акцепторам, в том числе к фторолефинам, открывает широкие возможности для синтеза фторорганических соединений /1,2/. Как показывают исследования, возможность протекания указанной реакции и выход продуктов определяется адсорбцией реагирующих веществ на платиновом электроде в области высоких анодных потенциалов /3/. Хотя адсорбция органических соединений в этой области потенциалов в последнее время является предметом многочисленных исследований /3,4/, адсорбция фторорганических соединений на платине совершенно не изучена. В то же время ряд закономерностей процессов электросинтеза Кольбе с участием перфторкарбоксилатов (малый выход димерных продуктов в водных растворах, большая чувствительность к присутствию различных органических добавок) можно объяс-

нить спецификой их адсорбции.

Строгое количественное сопоставление адсорбируемости ацетата и трифторацетата при одинаковой концентрации соответствующих анионов в растворе показало, что величина заполнения поверхности ацетатом при потенциале максимальной адсорбции $E = 2,3$ В примерно в 2 раза выше заполнения поверхности трифторацетатом. Из-за более слабой адсорбируемости трифторацетата в водных растворах трифторацетат, в отличие от ацетата, с большим трудом вытесняет с поверхности платины разряжающиеся молекулы воды. Поэтому вплоть до высоких плотностей тока происходит интенсивное окисление растворителя и выход продуктов анодной конденсации гексафторэтана - оказывается очень низким /5/. Исходя из этих данных можно объяснить влияние на выход димерных продуктов некоторых адсорбирующихся на электроде органических добавок. Так, введение ацетонитрила в водный раствор трифторацетата значительно тормозит процесс разряда молекул воды и приводит к появлению на поляризационной кривой участка, соответствующего разряду анионов трифторацетата, при этом резко повышается выход гексафторэтана /5/. Аналогичным образом действуют другие адсорбирующиеся в этой области потенциалов вещества (этилен, диметилмалеинат, фторолефины). Зависимости адсорбции акцепторов (диметилмалеината, этилена, трифторпропена, фтористого винилидена, гексафторпропена) от потенциала электрода аналогичны. Как и для ацетонитрила, различаются две области адсорбции. В первой области (0 - 0,8 В) происходит хемосорбция молекулы акцептора с разрывом связей C=C и C-H и образованием новых связей C-Pt и H-Pt. Увеличение количества атомов фтора в молекуле фторолефина приводит к сдвигу максимума адсорбции и к снижению адсорбируемости органического соединения. Во второй области адсорбции (1,7-2,8 В) на окисноплатиновом электроде для всех акцепторов наблюдается максимум при одном и том же потенциале 2,3 В. Адсорбция в этой области потенциалов носит хемосорбционный характер и происходит за счет полного (или частичного) размыкания двойной связи C=C с образованием двух новых связей C-O. Адсорбция в этой области потенциалов влияет на вторую форму адсорбированного кислорода. В отличие от области низких анодных потенциалов, введение атомов фтора в молекулу приводит к существенному возрастанию адсорбируемости. Комплексное изучение адсорбции источника фторорганических радикалов и различных акцепторов, а также кинетичес-

кие исследования позволили провести ряд электрохимических синтезов ценных фторорганических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Гринберг В.А., Полищук В.Р., Мысов Е.И., Герман Л.С., Каневский Л.С., Васильев Ю.Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с.1056.
2. Brooks C.T., Coe P.L. J.Chem.Soc.Chem.Communs., 1974, p.323.
3. Миркин Л.А. Успехи химии, 1975, т.44, с.2088.
4. Миркин Л.А., Тюрин Ю.М. В сб.: Электросинтез и механизм органических реакций. М.: Наука, 1973, с.181.
5. Гринберг В.А., Каневский Л.С., Васильев Ю.Б. Электрохимия, 1979, т.15, с.857.

ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ

Ю.Б.Васильев, В.Е.Казаринов, Д.Хорани, В.Н.Андреев
Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

С использованием импульсных потенциодинамических методов и метода меченых атомов исследованы основные закономерности адсорбции циклогексана, циклогексена, бензола и широкого круга различных ароматических соединений на гладких и платинированных платиновых электродах. Методика, сочетающая в одном эксперименте импульсные измерения и определение адсорбции методом меченых атомов, позволила определить не только величину адсорбции и заполнения поверхности, но и ориентацию адсорбированных молекул на поверхности электрода.

Показано, что адсорбция ароматических соединений на платиновом электроде определяется взаимодействием π -электронов бензольного кольца с поверхностью электрода. Так как энергетика адсорбции и адсорбируемость за счет одной пары π -электронов (циклогексен, этилен, бензол при вертикальной ориентации) и трех пар π -электронов (плоская ориентация бензола на поверхности) близки, то при изменении concentra-

ции в растворе и ряда других условий наблюдается постепенный переход от адсорбции бензола и других ароматических соединений с плоской ориентацией молекул, т.е. бензольным кольцом параллельно поверхности электрода, к адсорбции в вертикальном положении.

Различные заместители оказывают слабое влияние на адсорбируемость и константу скорости адсорбции ароматических соединений на платине. Введение заместителей в молекулу приводит к возрастанию размеров молекулы и к снижению плотности упаковки ароматических молекул на поверхности и, соответственно, к возрастанию количества "пустот" (или свободных центров) при монослойном заполнении.

Сильное влияние полярных заместителей проявляется в зависимости адсорбции ароматического соединения от потенциала, так как при сдвиге потенциала от потенциала точки нулевого свободного заряда поверхности платины и при росте заряда поверхности полярные заместители препятствуют плоской адсорбции бензольным кольцом. Влияние свободного заряда поверхности на адсорбцию ароматических соединений на платине проявляется и в наличии резкого гистерезиса Q, E -зависимости при прямом и обратном ходе, и в особенностях изменения адсорбции при изменении pH раствора.

Исследованы электрохимические превращения большой группы ароматических соединений на платине и показано, что особенностью таких превращений является то, что электровосстановлению и электроокислению обычно легко подвергаются заместители, так что адсорбция за счет бензольного кольца препятствует этим процессам.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ МОНО-, БИГЕТАРИЛОВ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Ф.Волошин, В.С.Скопенко, А.К.Шейнкман,
Л.А.Мазалевская, И.В.Романенко

Днепропетровский инженерно-строительный институт

В качестве ингибиторов коррозии железа успешно применяются соединения гетероциклического ряда. Известна антикоррозионная активность четвертичных пиридиниевых солей и практически нет данных об исследовании сорбционной и ингибирующей активности моно- и бичетвертичных солей бигетарилов.

Поэтому нами синтезирован ряд гетарилов, бигетарилов и их солей и исследована их сорбционная активность на железном электроде. Сорбцию 2,3'-, 6,6'-бихинолинов, 4,4'-бипиридилов и их четвертичных солей изучали путем измерения импеданса железа зонной плавки и железа "Армко" в растворах серной кислоты с помощью моста переменного тока Р-5021 на частоте 1 кГц. Перед измерениями через исследуемый раствор пропускали в течении 60 мин очищенный электролитический водород. Исследование степени наводороживания железа "Армко" проводили методом вакуум-нагрева на приборе Байкова.

Парциальную степень заполнения поверхности электрода Θ молекулами гетарилов и бигетарилов оценивали по величине емкости двойного электрического слоя в точке потенциала незагруженной поверхности $E_{q=0, Fe}$ в E_a -шкале Антропова /1-3/.

Общие формы адсорбционных изотерм соответствуют изотерме Фрумкина с формальным отклонением на молекулярное взаимодействие адсорбированных частиц параметром аттракционной постоянной a /4/.

Показано, что, в первом приближении, адсорбционное поведение сорбированных частиц на границе металл-раствор соответствует модели трех параллельных конденсаторов. Причем за счет π -электронного взаимодействия адсорбированные частицы изменяют ориентацию от вертикального к плоскому положению.

Сорбционные параметры 2,3'-, 6,6'-бихинолинов, 4,4'-бипиридилов и их четвертичных солей, а также данные по наводороживанию железа "Армко", полученные за 40 минут трав-

ления в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, приведены в таблице.

Таблица

Сорбционные параметры и данные по наводороживанию
для бигетариллов

№ пп	Соединения	Количество поглощен- ного водо- рода, в см ³ на 100 г металла	θ	α	ΔG°_0 , кДж моль
I.	2,3'-бихинолин	3,72	0,63	1,7	31,1
2.	Бромэтилат 2,3'-бихинолина	3,0	0,86	1,63	30,1
3.	Иодметилат 2,3'-бихинолина	2,91	0,94	1,54	21,7
4.	Иодэтилат 2,3'-бихинолина	0,18	0,96	1,43	20,9
5.	6,6'-бихинолин	3,51	0,71	1,62	29,7
6.	1,1'-дибромэтилат 6,6'-би- хинолина	2,82	0,88	1,58	23,9
7.	1,1'-диодметилат 6,6'-би- хинолина	0,04	0,90	1,33	18,4
8.	1,1'-диодэтилат 6,6'-би- хинолина	0,06	0,98	1,2	16,7
9.	1,1'-диметил 6,6'-бихиноли- ний диметасульфат	3,05	0,77	1,6	28,4
Ю.	4,4'-бипиридил	3,41	0,73	1,59	22,2
П.	Бромэтилат 4,4'-бипиридила	2,7	0,87	1,43	19,6
12.	Иодэтилат 4,4'-бипиридила	0,08	0,97	1,31	17,1

Примечание: Количество поглощенного водорода при травлении без добавок за это же время составляло $4,5 \text{ см}^3$ на 100 г металла.

Сравнивая 12 добавок, видно, что четвертичные соли обладают большей сорбционной способностью, по сравнению с основаниями, причем иодиды специфически сорбируются на поверхности металла лучше, чем бромиды или метасульфат-ионы. Это объясняется тем, что связь добавки с металлом обеспечивается галогенид-ионами, смещающими потенциал незаряженной поверхности $E_{q=0, \text{Fe}}$ в положительную сторону и придающим отрицательный заряд поверхности металла, при этом образуется переходный мостик между железом, галогенид-ионами и бихинолиновыми и бипиридиниевыми катионами с образованием комплекса с переносом заряда.

Л и т е р а т у р а

1. Волошин В.Ф., Авдеенко А.П. Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Вища школа, 1977, вып.46, с.49.
2. Волошин В.Ф., Белых В.С., Клименко Л.Г. Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Вища школа, 1974, вып.34, с.61.
3. Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Тэлдъ Н.В., Шейнкман А.К., Мазалевская Л.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УІ. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.54.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ У ВНУТРЕННЕЙ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ЕЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Д.М.Вольфович

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Согласно работе [1], набухший ионит (частицы ионообменной смолы или мембрану) можно рассматривать как пористое тело, на стенках пор которого расположены заряженные фиксированные ионогенные группы. Отсюда, на наш взгляд, с очевидностью вытекает существование двойного электрического слоя ДЭС у поверхности этих пор, заполненных жидкостью так же, как в пористом электроде. Для расчетов характеристик ДЭС ионитов мы взяли за основу величину поверхностной плотности заряда q , которая определялась из двух экспериментальных величин – полной обменной емкости Q и удельной поверхности (пор) S $q = QF/S$.

Из теории Гуи-Чапмена следует

$$E_0 = b \operatorname{Arс} \operatorname{sh}(q/2A\sqrt{c}) \quad (1)$$

$$\delta = 2a_1 A / \sqrt{q^2 + 4Ac} \quad (2)$$

где E_0 – межфазный скачок потенциала; δ – характерная толщина ДЭС; c, ϵ – концентрация и диэлектрическая проницае-

мость внешнего раствора;

$$A = \sqrt{\epsilon RT/2\pi} ; \quad b = 2RT/F ; \quad a_I = \sqrt{\epsilon RT/8\pi F^2} .$$

При $c \ll q^2/4A$ величина δ равна своему максимальному для данного ионита значению

$$\delta_{\max} = \epsilon RT/2\pi Fq . \quad (3)$$

Изотерма сорбции для противоионов (здесь - для катионов) и катионов имеет вид

$$\tilde{c}^{\pm} = c + (sA\sqrt{c}/v_0F) (\pm \sqrt{I + q^2} - I + q) , \quad (4)$$

где c^{\pm} - средние концентрации ионов в порах ионита; s , v_0 - его удельная поверхность и пористость. Как видно, величины \tilde{c}^+ и \tilde{c}^- зависят от пористой структуры ионита, что не учитывалось известной теорией Доннана $/I/$.

Были получены также выражения для коэффициента электропроводности $\tilde{\kappa}$ и чисел переноса ионов \tilde{t}^+ , \tilde{t}^- в ионообменной мембране (ИОМ). Например,

$$\tilde{t}^+ = \frac{(I + r)t^+}{t^+ + r} + \frac{\alpha r [I + (t^+ + I)]}{(\alpha + r)(t + r) + (I + r)t^+} , \quad (5)$$

где $r = Fc\bar{r}/2q$; $\alpha = (qv_0)^2/2\beta\eta\kappa$; κ - удельная электропроводность, η - вязкость, t^+ , t^- - числа переноса ионов раствора; β и \bar{r} - коэффициент извилистости и средний радиус пор.

Для другого крайнего случая, когда диффузная часть ДЭС практически отсутствует, что имеет место в случае специфической адсорбции ионов и в случае $\delta \leq \rho$ (ρ - радиус противоиона), получаются выражения

$$\tilde{c}^- \approx c ; \quad (6)$$

$$\tilde{c}^+ \approx c + qs/v_0F ; \quad (7)$$

$$\tilde{t}^+ = \frac{t^+(\beta q + \bar{r}cF)}{\beta qt^+ + \bar{r}cF} . \quad (8)$$

Из выражений (5) и (8) видно, что \tilde{t}^+ , а значит, и селективность ИОМ возрастает при увеличении q и уменьшении \bar{r} и c , что и наблюдается экспериментально.

Методом эталонной порометрии и ионообменным методом исследовался ряд набухших в воде или водных растворах органических гомогенных и гетерогенных мембран (МА-100, МА-4I и 7 вариантов ИОМ, полученных сополимеризацией метакриловой кислоты с дивинилбензолом) $/2/$. Было показано, что для всех ИОМ величины среднего расстояния $\bar{L} = \sqrt{e/q}$ (e - величина

единичного заряда) между ионогенными группами заключены в узком интервале 3-10 Å. Сравнимость величин \bar{L} с размерами противоионов делает возможной пропитку водой данных мембран с гидрофобной полимерной основой. Средняя степень ионизации углеродных атомов полимерных цепей оказалась 15-48%. Расчет по выражению (3) дает $\delta_{\max} < \rho$, что говорит о практическом отсутствии диффузной части ДЭС в органических ИОМ. Это подтверждается также наблюдавшимся экспериментально линейным характером изотерм сорбции для таких мембран /3, 4/. Для всех исследованных ИОМ величины q (15 + 160 мкКл/см²) и S (60+280 м²/г) довольно велики и сравнимы с соответствующими величинами для высокодисперсных пористых электродов. Это говорит о близости ИОМ к таким электродам по сорбционным, структурным и некоторым электрохимическим свойствам.

Для многих природных неорганических ионообменников, для которых величины Q и q малы (например, для глин) реализуется описанный выше случай существования диффузной части ДЭС в порах, согласно выражениям (1)-(5).

Л и т е р а т у р а

1. Рианде Е.В. Физика электролитов, М.: 1978, с.423 .
2. Вольфович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н. Электрохимия, 1984, т.20, с.656.
3. Marakosi M. J.Electrochem.Japan, 1961, v.29, p.94.
4. Shone G.T. Trans. Faraday Soc., 1962, v.58, p.805.

ТЕОРИЯ ИОННОЙ АДСОРБЦИИ НА НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

М.А.Воротынецв

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Специфическая адсорбция ионов (ад-ионов) из растворов электролитов представляет одно из наиболее важных электрохимических явлений. Для его описания к настоящему времени предложен целый ряд теорий. Наибольшей популярностью при ин-

терпретации экспериментальных данных пользуется феноменологический подход Грэма-Парсонса /1/. Во многих случаях адсорбции простых неорганических ионов он приводит к неплохим результатам при достаточно больших заполнениях поверхности. Однако при низких заполнениях наблюдались отклонения от теоретических формул, особенно заметные при уменьшении ионной силы раствора. Существенным недостатком этой теории является и ее феноменологический характер, так как ее уравнения пока не выведены на основе последовательного микроскопического рассмотрения явления, что затрудняет интерпретацию экспериментальных значений ее параметров. Последняя фактически ограничивается установлением полуэмпирических корреляций для серий ад-ионов, металлов и растворителей, которые обсуждаются в рамках простейшей модели межфазной области - плотного слоя Штерна, т.е. однородной прослойки с постоянным по толщине слоя значением локальной диэлектрической постоянной ϵ_H .

Многочисленные микроскопические теории также основывались на этой модели (или даже еще более упрощенной, предполагая, что ϵ_H совпадает с объемным значением для растворителя ϵ). Кроме того, как правило, неадекватно описывалось влияние диффузного слоя. Обычно концентрация электролита считалась бесконечно большой, а иногда, напротив, нулевой. В большинстве работ постулировалось расположение ад-ионов в узлах правильной гексагональной решетки (из-за их взаимного расталкивания), постоянная которой зависит от величины адсорбции ионов Γ (здесь и ниже под Γ подразумевается поверхностная плотность ад-ионов внутри плотного слоя). В других подходах используется приближение вырезанного диска, радиус которого зависит от Γ . Для энергии парного взаимодействия ад-ионов U в зависимости от расстояния между ними r в части теоретических работ были получены громоздкие аналитические выражения, которые делали невозможным последовательный анализ статистико-механических свойств ансамбля ад-ионов. В других теориях, напротив, без специального обоснования для $U(r)$ постулировались те или иные простые формулы, например, диполь-дипольный закон $U(r) = (ze)^2 2a^2 / \epsilon r^3$. Как следует из приведенных ниже результатов, подобные предположения являются некорректными применительно к реальным электрохимическим системам.

В основе предложенного нового подхода к описанию ионной адсорбции лежит детальный анализ вида парного потенциала $U(r)$ /2/, который удалось выполнить в рамках весьма

общих предположений относительно строения межфазной области, что позволяет учесть такие факторы как особенности экранирования поля ад-иона в металле, структуру растворителя и специфическое взаимодействие его молекул с поверхностью металла, выход электронного распределения металла в поверхностный слой растворителя, частичный перенос заряда ад-ионов на электрод, экранирование поля ионами диффузного слоя. Важнейшими выводами теории явились наличие в разбавленных растворах широкой области медленного спада энергии межионного взаимодействия по кулонообразному закону $U(r) \approx \approx 2(ze)^2 \Delta / \epsilon r$ и сравнительно большая величина этой энергии. Этот результат был положен в основу расчета статистико-механических характеристик ансамбля ад-ионов. Первоначально /3, 4/ он был выполнен для случая очень низких заполнений поверхности Γ , когда система представляет слабонеидеальный двумерный газ, так что справедливо вириальное разложение. Для изотермы адсорбции из раствора смешанного электролита было получено уравнение

$$\ln mc = W_{ads} + \ln \Gamma + 2\nu \Gamma, \quad (I)$$

где энергия одночастичной адсорбции W_{ads} и репульсивная постоянная ν не зависят от Γ и m при фиксированном потенциале электрода и ионной силе раствора c . Недавно корреляционные свойства ансамбля ад-ионов были исследованы в гораздо более широком интервале Γ /5/. Было установлено, что вириальное разложение нарушается при переходной плотности $\Gamma \sim \Gamma_*$, обратная величина которой более или порядка 100 \AA^2 . При промежуточных заполнениях ($\Gamma_* < \Gamma < \Gamma_B$, где Γ_B^{-1} порядка 50 \AA^2) система превращается в двумерную однокомпонентную плазму с сильными корреляциями вследствие взаимных экранировок полей ад-ионов. При $\Gamma \sim \Gamma_B$ происходит переход в неупорядоченное конденсированное состояние (типа жидкости). Образование квазитвердой решетки ад-ионов следует ожидать лишь при крайне высоких плотностях $\Gamma \sim 100\Gamma_B$, которые фактически недостижимы экспериментально из-за сильного неэлектростатического расталкивания ад-ионов. Важным результатом является вывод о широкой применимости изотермы (I) далеко за пределами вириальной области $\Gamma \ll \Gamma_*$.

Для параметров изотермы W_{ads} и ν были получены аналитические выражения /6-8/, содержащие только две микроскопические характеристики индивидуальных ад-ионов - неэлектростатический вклад в энергию адсорбции W_{ads}^0 и параметр Δ ,

зависящий от диэлектрических свойств межфазной области, положения ад-иона внутри нее и распределения его заряда. Предложен новый метод обработки емкостных данных по ионной адсорбции из смешанных электролитов, позволяющий обойтись без операции графического дифференцирования /8/. Установлено, что теория дает адекватную интерпретацию данных по адсорбции Cl^- на Hg /9/, Br^- и I^- на In-Ga /10/, I^- на В1 /11/ (все из водных растворов), Cs^+ на Hg из этилен- и пропиленгликолевых растворов /10/. Во всех этих случаях параметр Δ оказался не зависящим от потенциала (тогда как v в уравнении (1) изменяется в несколько раз), причем в соответствии с предсказаниями теории $1/2 < \Delta \leq 1$. Обнаружена разумная корреляция величины Δ с прочностью связи металл-растворитель.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1977, т.12, с.99; Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Успехи химии, 1979, т.48, с.1747.
2. Воротынецв М.А., Изотов В.Ю., Корнышев А.А. Поверхность, 1983, т.7, с.97.
3. Vorotyntsev M.A. J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 1982, v.30, p.167.
4. Воротынецв М.А., Изотов В.Ю. Электрохимия, 1983, т.19, с.831.
5. Воротынецв М.А., Иванов С.Н. Ж. эксп. теор. физ., 1985, т.88.
6. Воротынецв М.А., Голуб К. Электрохимия, 1984, т.20, с.256.
7. Воротынецв М.А. Электрохимия, 1985, т.21, с.278.
8. Воротынецв М.А. Электрохимия, 1985, т.21, с.354.
9. Шеглов А.В., Воротынецв М.А., Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Электрохимия, 1985, т.21.
10. Изотов В.Ю. Кандидатская диссертация. Киев, ИОНХ АН УССР, 1983.
11. Воротынецв М.А. Электрохимия, 1985, т.21.

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ α -НАФТОЛА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

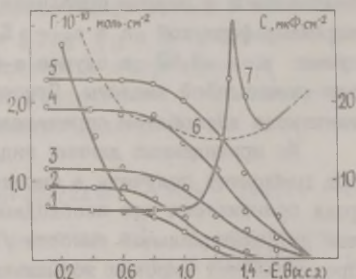
Ю.М.Вьжиков, Г.Д.Шилоткач, Г.А.Добреньков

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

Исследование адсорбции органических соединений с системой сопряженных связей на электродах выдвигает ряд задач по определению закономерностей формирования адсорбционных слоев на межфазной границе /1, 2/. В данной работе для этой цели был использован метод радиоактивных индикаторов /3/, результаты которого одновременно сопоставлялись с данными, полученными методом измерения дифференциальной емкости. В широкой области потенциалов E была изучена адсорбция α -нафтола и салициловой кислоты (меченые C-14) из водных растворов $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ и $0,05 \text{ M NH}_2\text{SO}_4$ на грани (III) монокристаллического висмутового электрода.

Методика измерений, подготовка электродов и очистка реактивов соответствовало описанному в работе /4/. Радиометрические измерения проводили на установке 2I54-I-IM "Протока". Потенциал электрода поддерживался при помощи потенциостата П-5827М. Измерение активности электрода проводили путем сравнения с эталонным образцом и учетом фона камеры счетчика. Пересчет активности адсорбционных слоев осуществлялся на основе калибровочного графика, устанавливающего зависимость скорости счета радиометрической установки от массы адсорбированного на электроде вещества.

Фиг. Кривые зависимости Γ от потенциала висмутового электрода и кривые дифференциальной емкости в водном растворе $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ при концентрациях α -нафтола: 1 - $1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $5 \cdot 10^{-4}$; 3 - $1 \cdot 10^{-3}$; 4 - $2,5 \cdot 10^{-3}$; 5 - $5 \cdot 10^{-3}$; 6 - без добавки; 7 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.



На рисунке приведены экспериментальные Γ, E -кривые для α -нафтола, аналогичные результаты были получены для салициловой кислоты в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ М. При рассмотрении рисунка обращает на себя внимание область возможного π -электронного взаимодействия адсорбата и металла ($E \geq 0$ В), в которой наблюдается независимость адсорбции от потенциала. В случае радиохимических измерений отрицательнее потенциала $E = -1,4$ В отмечено наличие органического вещества на электроде, хотя емкостная кривая в этой области полностью сливается с кривой фона (рис.). При изучении адсорбции салициловой кислоты методом дифференциальной емкости в катодной области поляризации электрода адсорбционные параметры не могут быть получены из-за заметного выделения водорода. Γ, E -кривые в этом случае были получены методом радиоактивных индикаторов.

На основе положений физической адсорбции Фрумкина-Дамаскина были определены адсорбционные параметры указанных соединений. Предельные значения адсорбции обоих соединений Γ_m находили экстраполяцией зависимости Γ от обратных значений концентраций адсорбатов. Таким образом были получены величины $\Gamma_{m1} = 2,86 \cdot 10^{-10}$ для α -нафтола и $\Gamma_{m2} = 4,31 \cdot 10^{-10}$ моль/см² для салициловой кислоты. Указанные величины Γ_m отвечают площадям $v_1 = 64 \text{ \AA}^2$, $v_2 = 37 \text{ \AA}^2$. Сравнение этих значений с данными, полученными с применением моделей Стюарта-Бриггса с учетом вандерваальсовых радиусов атомов, указывает на плоскую ориентацию молекул. Параметр a , учитывающий межмолекулярное взаимодействие, находили по форме изотермы адсорбции Фрумкина с учетом количества адсорбционных мест, приходящихся на одну молекулу органического соединения. Полученные значения a значительно изменяются с потенциалом и в первом приближении эта зависимость может быть выражена формулой $a = a_0 + \beta E$, где $a_0 = -0,92$ и коэффициент $\beta_1 = -3,52$ в случае α -нафтола, $a_0 = 0,4$ и $\beta_2 = -2,35$ для салициловой кислоты. Степень заполнения поверхности электрода адсорбатов определялась соотношением $\theta = \Gamma/\Gamma_m$.

Из приведенных данных видно, что радиометрический метод позволяет получить в широкой области потенциалов электрода практически все необходимые параметры для расчета кривых дифференциальной емкости [5]. Радиометрический метод предоставляет широкие возможности для исследования адсорбционных слоев ненасыщенных органических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Алумаа А.Р., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1871.
2. Добренъков Г.А., Гусева Л.Т. Электрохимия, 1981, т.17, с.1272.
3. Казаринов В.Е. Электрохимия, 1972, т.8, с.393.
4. Фрумкин А.Н., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б., Пальм У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1130.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ И ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ ИОНОВ В УСЛОВИЯХ УМЕРЕННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ

М.Г.Вязртнуу, М.А.Салве, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Целью настоящей работы является выяснение возможностей расчета величины и параметров специфической адсорбции ионов без применения операции графического дифференцирования в условиях, где заряд специфически адсорбированных ионов q_1^i приблизительно достигает величины $-q$ (q - заряд поверхности электрода). Как показано в работе /1/, при знании формы адсорбционной изотермы, адекватно описывающей процесс адсорбции ионов на электроде, точность расчета значений q_1^i может быть значительно повышена вследствие исключения процедуры графического или численного дифференцирования зависимости $\Delta\xi = \xi_0 - \xi$ от $\ln mc$, где ξ_0 и ξ - двумерное давление для раствора фона и раствора с концентрацией поверхностно-активных ионов mc , соответственно. На висмутовом электроде для слабой специфической адсорбции /2/ хорошо выполняется изотерма /3/

$$\ln(q_1^i/zmc) + 2z \operatorname{arcsch} (q+q_1^i)/2A\sqrt{c} = \ln\beta - 2Bq_1^i/z, \quad (I)$$

по которой можно рассчитать значения q_1^i . В уравнении (I) z - зарядовое число адсорбированных ионов; $A = \sqrt{DRT/2\pi}$, D - диэлектрическая постоянная растворителя, c - общая концентрация растворов; β - константа адсорбционного равновесия;

B - коэффициент взаимодействия ионов в плотной части двойного слоя. Однако, как было показано в работе /4/, в условиях умеренной адсорбции ($|q_1^1| \approx |q|$) изотерма (I) неприменима. Исходя из развитых в работе /4/ представлений о втягивании противоионов в плотную часть двойного слоя можно показать, что в этих условиях адсорбция ионов удовлетворительно описывается изотермой

$$\ln(q_1^1/zmc) + 2z \operatorname{arcsinh}(q/2A\sqrt{c}) + q_1^1/\sqrt{4A^2c + q^2} = \ln \beta - 2Bq_1^1/z \quad (2)$$

Поскольку при адсорбции ионов из растворов с постоянной ионной силой /5/

$$d\xi = Edq - (RT/zF)q_1^1 d \ln mc \quad (3)$$

то, дифференцируя уравнение (2) при постоянном q , подставляя $d \ln mc$ в формулу (3), интегрируя последнюю и учитывая, что $\xi_0 = \xi (q_1^1 = 0)$, получаем соотношение

$$\Delta \xi = (RT/F) \left[q_1^1/z + (q_1^1)^2/(B/z^2 + 1/\sqrt{4A^2c + q^2}) \right] \quad (4)$$

откуда

$$q_1^1 = -(1/2zX) + \sqrt{(1/4z^2X^2) + (F \Delta \xi / RTX)} \quad (5)$$

где

$$X = B/z^2 + 1/\sqrt{4A^2c + q^2} \quad .$$

Согласно проведенным расчетам, при выборе параметра B таким образом, что в уравнении (2) величина $\ln \beta$ остается при данном q постоянной, расчет по уравнению (5) приводит к весьма близким значениям q_1^1 , полученными ранее методом графического дифференцирования /2/, однако новая методика расчета позволяет найти q_1^1 , $\ln \beta$ и B с заметно более высокой точностью. В работе приведены результаты расчетов для двух систем, в которых максимальные экспериментально установленные значения q_1^1 близки к $-q$: $0,01m$ M KBr + $0,01 \cdot (I-m)$ M KF в воде (система I) и $0,1m$ M KSCN + $0,1(I-m)$ M LiSCN в I-пропаноле (система II). На рисунке изображены зависимости q_1^1 от q , рассчитанные по уравнению (5) и полученные графическим дифференцированием $\Delta \xi, \lg mc$ -кривых, а в таблице имеются соответствующие адсорбционные параметры. Значения B в таблице являются усредненными для всей области экспериментально достигаемых значений q .

Более высокая точность результатов, полученных на основе уравнения (5), подтверждается сравнением эксперимен-

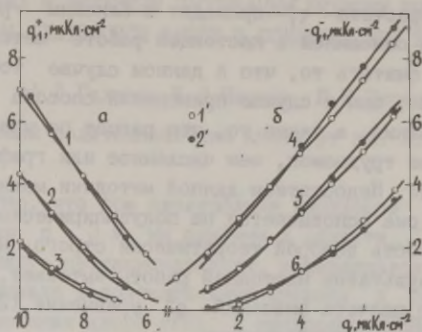


Рис. Зависимость заряда специфически адсорбированных ионов K^+ (а) и Br^- (б) от заряда электрода при значениях m : 1, 4 - 1,0; 2 - 0,2; 3 - 0,05; 5 - 0,1; 6 - 0,01. 1' - полученные графическим дифференцированием $\Delta \xi$, $\lg \omega$ -кривых; 2' - рассчитанные по уравнению (5).

тальных и рассчитанных значений $\Delta(I/C) = I/C_0 - I/C$ при $q = \text{const}$ (C_0 и C - дифференциальная емкость для раствора фона и раствора с концентрацией поверхностно-активного электролита m , соответственно) / I . Проведенные нами расчеты показали, что в зависимости от изученной системы среднеквадратичное расхождение рассчитанных и экспериментальных величин $\Delta(I/C)$ с применением значений q_1^1 и адсорбционных параметров, рассчитанных по уравнению (5), находится в пределах от $9 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{мкФ}$. С применением же величин, найденных на основе графического дифференцирования $\Delta \xi$, $\lg \omega$ -кривых, среднеквадратичное расхождение доходит до $4 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{мкФ}$.

Таблица

Параметры адсорбции ионов на висмуте для систем (I) и (II)

Сис- тема	q_1^1 по ур. (5)			q_1^1 (граф. дифф.)		
	$\ln \beta_{q=0}$	$-d \ln \beta / dq$, $\text{см}^2/\text{мкКл}$	B , $\text{А}^2/\text{ион}$	$\ln \beta_{q=0}$	$-d \ln \beta / dq$, $\text{см}^2/\text{мкКл}$	B , $\text{А}^2/\text{ион}$
I	5,2	0,49	290	5,5	0,55	330
II	-4,5	0,65	95	-5,0	0,65	105

Данные рисунки и таблицы позволяют сделать вывод, что обе методики расчета q_1^1 приводят к близким результатам. Преимуществом описанной в настоящей работе методики можно прежде всего считать то, что в данном случае точность результатов выше, чем в случае применения способа численного дифференцирования, а также то, что расчет по уравнению (5) заметно меньше трудоемок, чем численное или графическое дифференцирование. Недостатком данной методики можно считать лишь то, что она основывается на полуэмпирической изотерме (2), применимость которой теоретически строго не доказана. Однако из результатов настоящей работы вытекает, что для практического расчета значений q_1^1 уравнение (2) является достаточно хорошим приближением.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Салве М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с.
2. Вяэртну М., Петъярв Э., Пальм У. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, 1974, вып.332, с.60.
3. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M. J.Electroanalyt.Chem., 1974, v.51, p.179.
4. Damaskin B., Palm U., Väärtnu M. J.Electroanalyt.Chem., 1976, v.70, p.103.
5. Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1969, т.5, с.771.
6. Вяэртну М.Г., Палтусова Н.А., Пальм У.В. Электрохимия, 1978, т.14, с.1731.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПАССИВАЦИИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА НА ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А.Л.Галкин, В.И.Наумов, Д.М.Турин

Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова

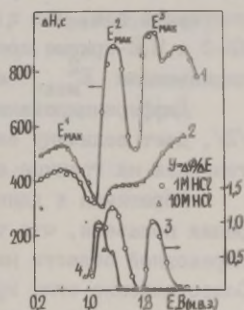
Известно, что при электролизе растворов HCl , имеющих концентрацию $c < 3 \text{ M}$, на платине в области $1,5 < E < 2,0 \text{ В}$ имеется область нестационарности, выражающаяся в резком смещении потенциала в положительную сторону и переходом от реакции выделения хлора (РВХ) к кислороду (РВК).

Исследование переходной области представляет интерес в двух аспектах: 1) устранения нестационарности и обеспечения устойчивого проведения РВХ; 2) возможность перевода процесса в область потенциалов выше $2,0 \text{ В}$ с целью проведения синтеза перхлората.

Исследование этой области потенциалов показало /1/, что торможение РВХ, по-видимому, обусловлено блокировкой части поверхности хемосорбированным кислородом (ХК). В то же время в работе /2/ было высказано, что ингибирование анодных реакций вызвано уходом части скачка потенциала в анодную пленку. В связи с этим необходимо было поставить новые исследования, которые решили бы данную альтернативу.

В настоящей работе исследованы состояние поверхности Pt и кинетика протекающих процессов в области $0,0 < E < 3,0 \text{ В}$ и $c = 10^{-2} - 10 \text{ M}$ с привлечением метода контактной разности потенциалов (КРП), потенциодинамического, гальваностатического и метода твердости в варианте работы /3/.

Рис. H_2E - (1 и 2) и $\Delta\Delta\Phi/E$ -зависимости (3 и 4) для платины в 1 M (1,3) и 10 M HCl (2,4).



Установлено, что зависимость работы образования поверхности платинового анода H в солянокислых растворах изменяется с потенциалом немонотонно и характеризуется рядом максимумов и минимумов (рис., кривая 1) и отличается от H, E -кривой, полученной в серной кислоте /3/. Приведенный вид кривой 1 типичен для $c = 1-3$ М. В более разбавленных растворах H, E -кривая не отличается от кривой для серной кислоты, на которой отсутствует минимум H при $E = 1,6-1,8$ В. При $c > 3$ М $E_{\text{макс}}^2$ и $E_{\text{макс}}^3$ на H, E -кривой снижаются с увеличением концентрации HCl и в 10 М растворе полностью исчезают (кривая 2).

Исследования, проведенные с помощью потенциодинамического метода и КРП показали, что на поверхности электрода, независимо от концентрации HCl , в области 1,0-1,6 В формируется первый слой хемосорбированного кислорода, называемого по терминологии /4/ $XK-1$. При более высоких потенциалах в разбавленных растворах HCl (менее 1 М), также как и в H_2SO_4 на поверхности накаливается кислород $XK-2$ и $XK-3$, степень заполнения которыми при $E > 2,2$ В стремится к предельному значению. В области $c > 1,0$ М с ростом концентрации кислоты количество второй и третьей форм оксида уменьшается и в 10 М растворе θ_{XK-3} практически равно нулю.

В работе /2/ было показано, что $XK-1$ и $XK-3$ являются заряженными формами, в которые под действием поля инжектируются неравновесные отрицательные заряды. Измерения работы выхода электрона подтвердили этот вывод и в солянокислых растворах. Между изменением поверхностного потенциала ($\Delta\Phi$) и накоплением кислорода $XK-1$ и $XK-3$ на поверхности имеется прямая связь.

Таким образом, основное различие в состоянии поверхности Pt в растворах $c = 6-10$ М от более разбавленных состоит в том, что с поверхности исчезает заряженная форма $XK-3$ и H, E -кривые претерпевают изменения, связанные с исчезновением $E_{\text{макс}}^2$ и $E_{\text{макс}}^3$.

Дифференцирование $\Delta\Phi, E$ -кривых по потенциалу, согласно /2/, дает величину вклада оксидных слоев в общий скачок потенциала на границе электрод/раствор (кривые 3,4).

Обратимся к данным по кинетике. Поляризационные измерения показали, что торможение на кривых ток-потенциал в переходной области наблюдается только в растворах $c < 6$ М. Сопоставление этих кривых с данными по твердости и вкладам показывают, что переходная область приходится на область

минимума ЭКК. Это само по себе должно обуславливать нестационарность, связанную с переходом от одной ЭКК к другой, в то же время в этой области потенциалов наблюдается рост вкладов оксидных слоев в скачок потенциала на границе электрод/раствор.

В концентрированных растворах HCl первая и вторая ЭКК ($1,1 \text{ В} < E < 1,6 \text{ В}$ и $1,6 \text{ В} < E < 2,1 \text{ В}$) отсутствуют и наблюдается монотонный рост твердости с потенциалом. При этих концентрациях практически отсутствует также вклад кислородных слоев в области $E = 1,6-2,2 \text{ В}$.

В нашей работе удалось реализовать случаи торможения РВХ за счет блокировки активных центров реакции в условиях ухода скачка потенциала в пленку и когда скачок потенциала локализован в ионном ДЭС. При этом наблюдается постоянное и временное ингибирование реакции, исчезающее после выдержки электрода в специально подобранной области потенциалов.

Таким образом, очевидно, что в появлении пассивационных явлений РВХ существенную роль играет изменение состояния поверхности Pt-анода, однако описанные закономерности, видимо, не исчерпывают всех причин возникновения нестационарности РВХ и необходимо еще учитывать и второй механизм пассивации - блокировку активных центров компонентами электролита и продуктами реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Тедорадзе Г.А. Ж.физ.химии, 1959, т.33, с.129.
2. Изотова В.В., Стародубровская И.Н., Наумов В.И., Тюрин Ю.М. Электрохимия, 1982, т.18, с.899.
3. Тюрин Ю.М., Наумов В.И., Смирнова Л.А. Электрохимия, 1979, т.15, с.1022.
4. Тюрин Ю.М., Володин Г.Ф., Батталова Ю.В. Электрохимия, 1981, т.17, с.241.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КАРБИДА КРЕМНИЯ / ЭЛЕКТРОЛИТ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСУЛЬФИДА

М.А.Гираев, О.М.Османов, Г.К.Сафаралиев, О.А.Татаев
Дагестанский государственный университет им. В.И.Ленина

Методом измерения дифференциальной емкости изучена вольтфарадная характеристика системы SiC/KCl в присутствии ионов полисульфида Na_2S . Зависимости C от E снимались на монокристаллических образцах карбида кремния, полученных газофазной эпитаксией. Образцы n -типа SiC (легированные азотом) политипа 6H имели зеркальную поверхность (0001) с выходом углеродной грани. Во всех измерениях электролитом служил водный раствор 1 М KCl. Полисульфид добавляли в фоновый раствор по порциям.

Зависимость обратного квадрата емкости от электродного потенциала до и после введения ионов полисульфида в раствор электролита приведена на рисунке. Видно, что в значительной области анодного потенциала сохраняется линейная зависимость C^{-2} от E . Потенциал плоских зон, найденный по экстраполяции в точке пересечения с E -осью составляет $-1,25$ В (нас.к.э.). Присутствие ионов полисульфида приводит к увеличению общей емкости и к незначительному (\sim на 70 мВ) смещению потенциала плоских зон в положительную сторону. По мере увеличения концентрации ионов полисульфида в растворе KCl наблюдается отклонение от линейной зависимости на C^{-2} , E -кривых.

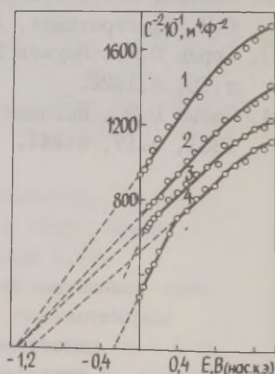


Рис. Зависимости C^{-2} от E [В (нас.к.э.)] в растворе KCl при различных концентрациях Na_2S : 1 - 0; 2 - $5,3 \cdot 10^{-5}$; 3 - $5,3 \cdot 10^{-4}$; 4 - $2,55 \cdot 10^{-3}$ М. Частота измерения 2100 Гц.

Из совокупности полученных данных делается вывод о том, что ионы полисульфида, присутствующие в растворе, слабо адсорбируются на поверхности карбида кремния, уменьшают отрицательный заряд на его поверхности и приводят к возникновению избыточной емкости (на графике это проявляется в виде "колена" на C^{-2} , E-кривой).

Согласно /1-3/, избыточная емкость двойного электрического слоя может быть связана либо с наличием тонкого межфазного изолирующего слоя, либо с изменением заряда на поверхностных уровнях или глубоких объемных ловушках полупроводника. Результаты обработки экспериментальных данных по методике, указанной в работе /3/, позволяют нам считать, что на границе раздела фаз SiC/KCl в присутствии полисульфида возникает тонкий изолирующий пограничный слой в форме восстановленного сульфида. Оценка его толщины в нашем случае составила около 23 Å.

Л и т е р а т у р а

1. Laflérc W.H., Van Meirhaeghe R.L., Cardon F., Gomes W.P. J.Phys.D: Appl.Phys., 1980, v.13, p.2135.
2. Cardon F., Gomes W.P. J.Phys.D: Appl.Phys., 1978, v.11, p.163.
3. Vasudev P.K., Mattes B.L., Pietras E., Bube R.H. Solid-state electronics, 1976, v.19, p.557.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
ПРИ ОБНОВЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА В ДИМЕТИЛ-
ФОРМАМИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н.М.Гонтмахер, В.Е.Гутерман, В.А.Сафонов,
О.А.Петрий, В.П.Григорьев

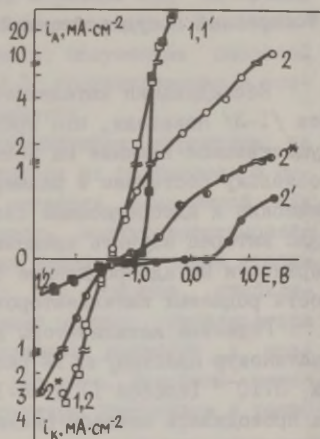
Ростовский государственный университет им. М.А.Суслова
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Изучено электрохимическое поведение алюминия (99,99%) в диметилформамидных (ДМФА) растворах LiCl , LiClO_4 и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ в условиях обновления поверхности металла, погруженного в раствор, посредством срезания слоя металла рубиновым ножом. Рабочие растворы находились в атмосфере очищенного азота.

Обновление поверхности алюминия активирует электрод, что проявляется в смещении бестокового потенциала в область отрицательных значений и скачкообразном изменении тока при $E = \text{const}$. Последующее пребывание алюминиевого электрода в растворе приводит к постепенной релаксации величин $E_{i=0}$ и $i_{E=\text{const}}$ к исходному значению, зарегистрированному до обновления поверхности. При этом, в диапазонах потенциалов от $-0,9$ В до $-1,5$ В (н.в.э.) для $0,1$ М LiCl и от $-0,4$ В до $-1,5$ В для $0,1$ М LiClO_4 и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ образование новой поверхности вызывает изменение не только величины, но и полярности тока. Наиболее отрицательное значение бестокового потенциала, зафиксированное непосредственно после среза, равно $-1,52 \pm 0,05$ В для растворов всех изученных солей и, по-видимому, соответствует потенциалу поверхности чистого алюминия. Стационарный потенциал алюминия зависит от времени пребывания электрода в растворе после обновления поверхности (τ) и смещается в область менее отрицательных значений с увеличением τ (рис.). В растворах LiCl при потенциалах положительнее $-0,70$ В величина анодного тока перестает зависеть от τ (рис., кривые I, I'). По-видимому, в этих условиях Cl^- -ионы проявляют характерное для них активирующее действие по отношению к защитному слою, образовавшемуся на поверхности алюминия. Наблюдаемая пассивация обновленной поверхности алюминия может быть обусловлена образованием прочного хемосорбционного слоя молекул ДМФА (или продуктов

их деструкции), либо оксида металла. Не исключено, что природа пассивирующего слоя зависит от потенциала электрода и может изменяться во времени вследствие взаимодействия с компонентами раствора (в том числе со следами H_2O и O_2).

Рис. Поляризационные потенциостатические кривые (по данным хроноамперометрических измерений) на алюминии в растворах $0,1 \text{ M LiCl}$ (1, 1') и $0,1 \text{ M LiClO}_4$ (2, 2*, 2'). Время после обновления поверхности τ : 1, 2 - сразу после среза; 2* - 0,3 с; 1', 2' - 180 с.



Изучение зависимости дифференциальной емкости алюминия от потенциала подтверждает определяющее влияние образующегося на поверхности Al слоя на его электрохимическое поведение. Измерение дифференциальной емкости электрода при развертке потенциала показало, что вид C, E -кривых существенно зависит не только от τ , но и от направления развертки потенциала. Это указывает на зависимость свойств поверхностного пассивирующего слоя от потенциала, при котором происходит его образование.

Влияние природы растворенной соли на электрохимическое поведение алюминия проявляется главным образом в анодной области потенциалов и, по-видимому, определяется адсорбционными свойствами анионов и характером их взаимодействия с пассивным слоем.

ИЗМЕНЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РОДИЯ ПРИ НЕКОТОРЫХ СПОСОБАХ ОБРАБОТКИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

Т.М.Гришина, О.К.Лебедева, Е.В.Мещерякова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Исследования катализаторов на основе платиновых металлов /1-3/ показали, что предварительная обработка оказывает существенное влияние на величину и состояние поверхности. Поскольку состояние и размер поверхности определяют каталитические и адсорбционные свойства катализаторов, представляло интерес изучить влияние различных методов обработки поверхности на адсорбционные свойства и каталитическую активность родиевых катализаторов.

Родиевые катализаторы готовили электроосаждением на платиновую пластину из 1% растворов $RhCl_3$ при плотности тока $3 \cdot 10^{-3}$ (способ I) и $6 \cdot 10^{-3}$ А/см² (способ II). Обработка проводилась методом циклической анодно-катодной поляризации (А), катодной поляризации при повышенных температурах (В), методом естественного старения на воздухе (В), в растворе серной кислоты (Г) и в присутствии паров органических веществ (Д).

Первичную и вторичную структуры свежеприготовленных и стабилизированных образцов изучали рентгенографическими методами и с помощью электронной микроскопии. Установлено, что образцы, полученные способом I, обладают более плотной структурой. В результате стабилизации всеми способами происходит возрастание размеров блоков кристаллитов.

Адсорбция водорода изучалась методами гальваностатических и потенциодинамических кривых заряжения. Показано, что во всех случаях в результате обработки количество адсорбированного водорода уменьшается. В зависимости от способа обработки величина сокращения составляет от 25% (способ Г) до 60% (способы А и В) исходной величины. Для образцов, полученных способом II, сокращение количества адсорбированного водорода происходит в большей степени. Форма потенциодинамических кривых заряжения не зависит от способа получения и обработки образца. Потенциалы начала адсорбции водорода, а также другие энергетические характеристики (теплоты адсорбции и энергии связи) адсорбированного водорода

сложным образом зависят от метода получения и способа обработки катализатора /4/. Каталитическая активность оценивалась в реакции электровосстановления нитроэтана и нитробензола.

Изучение адсорбции органических веществ на поверхности катализаторов показало, что на всех образцах при адсорбции нитросоединений образуется невосстанавливающееся хемосорбированное вещество (НХВ). Для образцов, полученных способом I и II, $\Theta_{\text{НХВ}}$ составляет 0,1 и 0,3, соответственно, и после стабилизации методом Б, Θ уменьшается.

Удельная скорость электровосстановления нитроэтана на свежих образцах мало зависит от способа их получения. В результате обработки общая скорость остается неизменной или несколько снижается. Удельная скорость электровосстановления нитроэтана не меняется или даже возрастает после стабилизации (методы А, Г, Д). Например, для образцов, стабилизированных методами В и Д, укрупнение частиц катализатора (увеличение размеров блоков кристаллитов) приводит к возрастанию скорости реакции почти в два раза. Подобная зависимость активности образцов от структуры отмечалась и ранее /5/.

Электровосстановление нитробензола с наибольшей скоростью протекает на образцах, стабилизированных способом (А), и с наименьшей – на свежеприготовленных. Полученное соотношение активностей хорошо коррелирует со значениями степеней заполнения поверхности НХВ.

Изучение влияния способа обработки и метода получения на свойства родиевых электродов-катализаторов позволяет сделать следующие заключения. В результате стабилизации происходит сокращение поверхности всех образцов за счет рекристаллизации, причем в наибольшей степени при использовании повышенных температур (метод Б). Для всех систем количество адсорбированного водорода уменьшается. Форма потенциодинамических кривых не зависит от способа получения и обработки образцов. Активность свежеприготовленных образцов мало зависит от способа их получения и в результате стабилизации несколько возрастает, по-видимому, за счет уменьшения дисперсности.

Л и т е р а т у р а

1. Rand D.A.J., Woods R. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1973, v.44, p.83.
2. Подловченко Б.И., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. *Электрохимия*, 1975, т. II, с. I746.
3. Breiter M.W. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1964, v.8, p.230.
4. Лапа А.С., Сафонов В.А., Петрий О.А., Кореновский Н.Л. *Электрохимия*, 1984, т. 20, с. I550.
5. Коровин Н.В. *Электрохимические генераторы*. М.: Энергия, 1974.

ОБРАЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ

В.А.Громыко, В.Б.Гайдадымов, Ю.Е.Синяк

Институт медико-биологических проблем МЗ СССР

Окисление и восстановление поверхности платинового электрода было предметом многочисленных исследований, так как хемосорбированные и окисные фазовые слои существенно изменяют электрохимические и каталитические свойства поверхности электрода, определяя тем самым направленность и селективность электрохимического процесса.

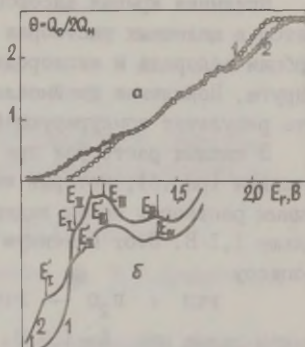
В настоящей работе методом сложных потенциодинамических импульсов исследованы процессы окисления и восстановления платинового электрода в широкой области потенциалов (от 0 до 3 В) в кислых, щелочных и буферных растворах.

Для выяснения природы образующихся на платине кислородных соединений были исследованы зависимости степени заполнения платины от потенциала окисления электрода, потенциодинамические кривые посадки и снятия адсорбированного кислорода, дифференциальные потенциодинамические кривые посадки кислорода, а также кинетические закономерности зависимости пиков потенциалов восстановления кислорода от скорости наложения потенциала и от потенциала окисления в 0,5 М H_2SO_4 , в 1 М КОН и в буферных растворах с рН от 0 до 14. С целью исключения влияния процессов абсорбции кислорода все

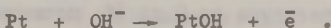
исследования проводили на отожженных платиновых электродах и при скорости наложения потенциодинамических импульсов больше 5 В/с.

Анализ полученных данных показал, что в исследованной области потенциалов кислород образует с платиной ряд соединений в следующих областях потенциалов: меньше 0,9 В, от 0,9 до 1,2 В, от 1,2 до 1,5 В, от 1,5 до 1,7 В, от 1,7 до 2,2 В. Это выражается в задержках на зависимости Θ_O от E_{OK} (рис. а) в указанной области потенциалов. На потенциодинамической кривой посадки кислорода образованию этих соединений соответствует ряд максимумов при тех же потенциалах (рис. б).

Рис. а: Зависимость степени заполнения поверхности платины адсорбированным кислородом от потенциала окисления в 0,5 М H_2SO_4 (1) и в 1 М КОН (2). б: Потенциодинамические I, E-кривые посадки кислорода в 0,5 М H_2SO_4 (1) и в 1 М КОН (2).

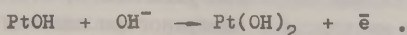


В щелочных растворах на потенциодинамической кривой посадки адсорбированного кислорода в области потенциалов меньше 0,9 В наблюдаются два пика: при $E_I = 0,64$ В и $E_{II} = 0,84$ В, которые оба относятся к одноэлектронной реакции

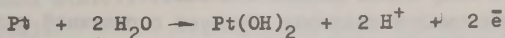


В 0,5 М H_2SO_4 аналогичная реакция сильно подавлена из-за конкурирующей адсорбции анионов и к $E = 0,9$ В $\Theta_{OH} = 0,4$, однако этого уже достаточно, чтобы на потенциодинамической кривой появилась задержка при $E_I = 0,88$ В, соответствующая образованию PtOH.

Третий максимум в щелочном растворе при $E_{II} = 1,04$ В соответствует одноэлектронному процессу окисления уже образовавшегося слоя PtOH в $Pt(OH)_2$ по реакции



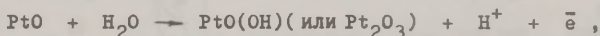
В кислых растворах в области потенциалов 0,9–1,2 В наблюдаются два пика: при $E_{II}=0,94$ В и $E_{III}=1,04$ В. Основной пик при $E_{II}=0,94$ В относится к двухэлектронному процессу



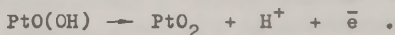
и не имеет ничего общего ни с одним максимумом в щелочном растворе. Однако, так как до начала протекания этого основного процесса на поверхности платины образовалось некоторое количество PtOH, то наблюдается также максимум E_{III} , соответствующий их переходу в $Pt(OH)_2$. Максимум E_{III} в кислых растворах полностью аналогичен E_{III}^* в щелочном растворе.

Истинная кривая адсорбции кислорода на платине наблюдается в щелочных растворах и показывает, что области адсорбции водорода и кислорода непосредственно переходят друг в друга. Появление двойной области в кислых растворах есть результат конкурирующей адсорбции анионов и $OH_{адс}$.

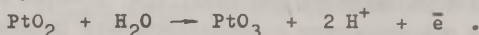
В кислых растворах при $E_{IY}=1,3$ В наблюдается пологий максимум (рис.6), который четко выделяется в кислых и в щелочных растворах после выдержки электрода при потенциалах больше 1,1 В. Этот максимум соответствует одноэлектронному процессу



причем далее при $E \sim 1,7$ В $PtO(OH)$ превращается в PtO_2 по следующей реакции



При потенциалах окисления выше 1,7 В вплоть до 2,2 В идет образование PtO_3 по двухэлектронной реакции



При изменении pH раствора от 0 до 14 потенциалы всех максимумов остаются при одном и том же значении относительно водородного электрода в том же растворе. Это указывает на то, что окисление платины во всей области потенциалов протекает в равновесных условиях.

Исследование влияния времени окисления при постоянном потенциале на катодную потенциодинамическую кривую восстановления платины, а также исследование изменений, которые происходят с хемосорбированным слоем кислорода при его частичном восстановлении позволило установить, что явление "упрочнения" связи кислорода с поверхностью платины наблюдается

только при $E > 0,9$ В и проявляется не сразу, а является результатом некоторых, протекающих во времени, преобразований первоначально образующихся частиц, причем эти преобразования происходят тем быстрее, чем положительнее потенциал окисления.

Таким образом, в условиях, исключающих наложение процесса адсорбции кислорода на платиновом электроде, показано, что адсорбция кислорода наблюдается в широкой области потенциалов (от 0,8 до 2,2 В в сернокислых и от 0,5 до 2 В в щелочных растворах) с последовательным образованием различных кислородных соединений, в которых степень окисления платины меняется от +I до +6.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

Б.Б.Дамаскин, В.М.Герович, С.Л.Дяткина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В работах /1, 2/ для описания адсорбционного поведения ароматических и гетероциклических соединений была предложена модель трех параллельных конденсаторов. Согласно этой модели молекулы органического вещества могут адсорбироваться на поверхности электрода в двух различных положениях, для каждого из которых имеется свой набор адсорбционных параметров.

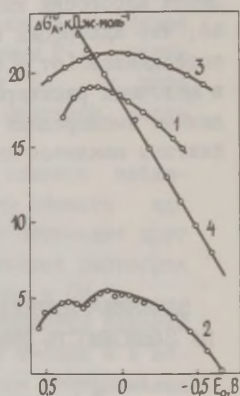
Как вытекает из этой модели, при $C_1 < C_0$ и $C_2 < C_0$ (C_0 - емкость в растворе фона, C_1 - емкость при $\Theta_1=1$) зависимость стандартной энергии адсорбции ΔG_A^0 от потенциала электрода E должна передаваться в первом приближении двумя пересекающимися параболой. Однако этот вывод не получил до сих пор экспериментального подтверждения из-за трудностей, связанных с количественной оценкой адсорбционных параметров в модели трех параллельных конденсаторов.

В связи с этим для нахождения зависимости ΔG_A^0 от E при адсорбции органических веществ, изменяющих ориентацию при изменении потенциала, в работе /3/ предложен метод, в

котором величина ΔG_A^0 оценивается по сдвигу начального участка изотерм двумерного давления (Δb , $\lg c$ -кривых) относительно стандартного состояния, за которое выбирают достаточно малую величину Δb (например 3 мН/м) при концентрации адсорбата $c = 1 \text{ M}$

$$\Delta G_A^0 = RT (\ln c)_{\Delta b} \quad (I)$$

Рис. Зависимость энергии адсорбции от потенциала для толуола на границах раздела $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Hg}/\text{CH}_3\text{OH}$ (2) и фенилтиомочевины (ФТМ) на границах раздела $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Hg}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (4).



Рассчитанная по формуле (I) зависимость ΔG_A^0 от E для анилина на границе $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$ и толуола на границе $\text{Hg}/\text{CH}_3\text{OH}$ /4/ (кривая 2) действительно состоит из двух участков, которые в первом приближении можно описать двумя пересекающимися параболой, отвечающими двум ориентациям молекул на поверхности ртути - плоской на положительно заряженной и наклонной на отрицательно заряженной поверхности. В случае анилина максимальная величина стандартной энергии адсорбции для первой ориентации вследствие значительного π -электронного взаимодействия на 6 кДж/моль превышает соответствующую величину для наклонной ориентации. В случае толуола π -электронное взаимодействие с поверхностью выражено слабее из-за отсутствия функциональной группы, благоприятствующей такому взаимодействию, и из-за наличия CH_3 -группы, дополнительно ослабляющей π -электронное взаимодействие. Это приводит к тому, что при адсорбции толуола на границе $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) первое адсорбционное положение вообще не проявляется. На границе $\text{Hg}/\text{CH}_3\text{OH}$ оно хотя и имеет место, но максимальная энергия адсорбции для обоих состояний молекул толуола практически одинакова (кривая 2).

π -электронное взаимодействие, по-видимому, не единственный фактор, вызывающий переориентацию молекул на поверхности ртути. Так двойная парабола получена нами для $\Delta G_{\Delta}^{\circ}, E$ -зависимостей тетраэтиламмония (ТЭА) с Br^- и I^- /5/. В этом случае такая форма связана с различной ориентацией ионной пары галогенид-катион ТЭА в плотной части двойного слоя. В анодной области ближе к поверхности располагаются анионы Br^- и I^- , а в катодной – наоборот, ближе к отрицательно заряженной поверхности находятся катионы ТЭА. В сульфатных растворах из-за отсутствия специфической адсорбции анионов SO_4^{2-} наблюдается лишь второй случай, вследствие чего в катодной области $\Delta G_{\Delta}^{\circ}, E$ -зависимости ТЭА с различными анионами совпадают. На рисунке приведены $\Delta G_{\Delta}^{\circ}, E$ -зависимости для адсорбции фенилтиомочевины на ртути из водных и пропанольных растворов (кривые 3 и 4) по данным /6/. Адсорбция ФТМ на ртути определяется тремя факторами: образованием ковалентной связи Hg-S , π -электронным взаимодействием ароматического радикала с поверхностью ртути и эффектом выжимания. В водных растворах преобладает эффект выжимания и зависимость $\Delta G_{\Delta}^{\circ}$ от E в первом приближении и описывается одной пологой параболой (кривая 3), как в модели двух параллельных конденсаторов. При адсорбции ФТМ на границе $\text{Hg}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ эффект выжимания не проявляется, а линейная зависимость $\Delta G_{\Delta}^{\circ}$ от E обусловлена суммарным эффектом от π -электронного взаимодействия и ковалентной связи Hg-S . Отметим, что аналогичную форму имеют соответствующие зависимости α -нафтиламина на границах раздела $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{Hg}/\text{диметилформамид}$ /3/.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Фрумкин А.Н., Дяткина С.Л. Изв. АН СССР, сер. химия, 1967, № 10, с.2171.
2. Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1969, т.5, с.346.
3. Герович В.М., Дамаскин Б.Б., Кульбацкая И.В., Лемешева Д.Г. Электрохимия, 1983, т.19, с.649.
4. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л., Герович В.М. Электрохимия, 1985, т.21.
5. Дамаскин Б.Б., Герович В.М., Подгорная М.И. Электрохимия, 1985, т.21.
6. Процкая Е.Н., Герович В.М., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1981, т.17, с.1141.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ТЕОРИЙ ИОННОЙ АДСОРБЦИИ
НА ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Б.Б.Дамаскин, У.В.Пальм, М.А.Салве

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Тартуский государственный университет

Предположим, что на идеально поляризуемом электроде в смешанных растворах с постоянной ионной силой



изотерма адсорбции при заданном заряде электрода q имеет вид:

$$\ln \beta_q + \ln(mC) = \ln x + \frac{z_1 F \psi_0}{RT} + 2B_q x, \quad (2)$$

где $x = q_1/z_1$ - специфическая адсорбция ионов A^* или K^* , z_1 - их зарядовое число с учетом знака, ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца, β_q и B_q - константа адсорбционного равновесия и параметр отталкивательного взаимодействия, являющиеся произвольными функциями q . Тогда при заданном q для двумерного давления $\Delta \xi = \xi_0 - \xi$, для сдвига потенциала $\Delta E = E - E_0$ и для изменения обратной емкости $\Delta(1/C) = 1/C_0 - 1/C$ *) можно получить следующие уравнения:

$$\Delta \xi = \frac{2RT}{|z|F} \left[q \cdot \text{arcsch} \left(\frac{q}{2A\sqrt{C}} \right) - q \cdot \text{arcsch} \left(\frac{q + z_1 x}{2A\sqrt{C}} \right) - \sqrt{4A^2 C + q^2} + \sqrt{4A^2 C + (q + z_1 x)^2} \right] + \frac{RT}{F} (x + B_q x^2) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{2RT}{|z|F} \left[\text{arcsch} \left(\frac{q + z_1 x}{2A\sqrt{C}} \right) - \text{arcsch} \left(\frac{q}{2A\sqrt{C}} \right) \right] - \\ &- \frac{RT}{F} \left(x \frac{d \ln \beta_q}{dq} - x^2 \frac{dB_q}{dq} \right) = \\ &= \psi_0 - \psi_0^{x=0} - \frac{RT}{F} \left(x \frac{d \ln \beta_q}{dq} - x^2 \frac{dB_q}{dq} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

и

*) Индекс "0" указывает, что величины ξ , E или C относятся к поверхностно-неактивному раствору KA .

$$\Delta\left(\frac{I}{C}\right) = \frac{I}{C_2^0} - \frac{I}{C_2} + \frac{RT}{F} \left(x \frac{d^2 \ln \beta_q}{dq^2} - x^2 \frac{d^2 B_q}{dq^2} \right) + \frac{[I/C_2 - (RT/z_1 F) (d \ln \beta_q / dq - 2x dB_q / dq)]^2}{I/C_2 + (RT/z_1 F) (2B_q + I/x)}, \quad (5)$$

где $A = \sqrt{2 \varepsilon \epsilon_0 RT}$ - константа диффузного слоя, C_2 и C_2^0 - емкости диффузного слоя соответственно в данном растворе и в растворе фона КА.

Система уравнений (2)-(5) может быть использована для проверки модели Грэма-Парсонса /1,2/ в смешанных растворах (I) без привлечения операции численного дифференцирования $\Delta \xi$, $\ln m$ -кривых. При этом параметры $\ln \beta_q$ и B_q и их зависимость от q , найденные вначале на основе опытных значений $\Delta \xi$, затем уточняются с учетом экспериментальных величин ΔE и $\Delta(I/C)$.

Предположим теперь, что в растворах (I) изотерма адсорбции ионов K^* и A^* при заданном потенциале E имеет вид:

$$\ln \beta_E + \ln(mc) = \ln x + 2B_E x, \quad (6)$$

где β_E и B_E - константа адсорбционного равновесия и параметр отталкивательного взаимодействия, являющиеся произвольными функциями E . В этих условиях при заданном E для двумерного давления $\Delta b = \epsilon_0 - b$, для изменения заряда электрода $\Delta q = q - q_0$ и для изменения общей дифференциальной емкости $\Delta C = C - C_0$ можно получить следующие уравнения:

$$\Delta b = \frac{RT}{F} (x + B_E x^2), \quad (7)$$

$$\Delta q = \frac{RT}{F} \left(x \frac{d \ln \beta_E}{dE} - x^2 \frac{dB_E}{dE} \right) \quad (8)$$

и

$$\Delta C = \frac{RT}{F} \left[x \frac{d^2 \ln \beta_E}{dE^2} - x^2 \frac{d^2 B_E}{dE^2} + \frac{(d \ln \beta_E / dE - 2x dB_E / dE)^2}{2B_E + 1/x} \right]. \quad (9)$$

Система уравнений (6)-(9) может быть использована для проверки модели Воротынцева /3,4/ в смешанных растворах (I) также без привлечения операции численного дифференцирования Δb , $\ln m$ -кривых. При этом параметры $\ln \beta_E$ и B_E и их зависимости от E , найденные вначале на основе опытных значений Δb , затем уточняются с учетом экспериментальных величин Δq и ΔC .

Описанным методом нами были обработаны опытные данные

по адсорбции S_v^+ на границе Vi/H_2O из растворов $ms C_vCl + (I-m)c LiCl$ при $c=0,01$ и $0,1 M /5/$. По данным для $c = 0,01 M$ было найдено: в модели Грэма-Парсонса $\ln \beta_q = -1,05 - 0,166q$ и $V_q = 0,010 \text{ см}^2/\text{мкКл}$, а в модели Воротынцева $\Delta = I$ и $\Delta G_A^{00}/RT = 1,55$. Ниже приведены среднеквадратичные отклонения опытных величин двумерного давления и емкости двойного слоя от рассчитанных по этим моделям при указанных значениях адсорбционных параметров.

Таблица

Среднеквадратичные отклонения опытных величин двумерного давления и емкости двойного слоя от рассчитанных по двум моделям значений

с, М	Модель Грэма-Парсонса		Модель Воротынцева	
	$\bar{\Delta}(\Delta\xi), \text{мН/м}$	$\bar{\Delta}(\Delta C), \text{мкФ/см}^2$	$\bar{\Delta}(\Delta\sigma), \text{мН/м}$	$\bar{\Delta}(\Delta C), \text{мкФ/см}^2$
0,01	0,12	0,10	0,19	0,93
0,1	1,25	0,54	1,50	1,02

Расхождения между расчетом и опытом при $c=0,1 M$ можно существенно уменьшить, если для этой ионной силы выбрать другие адсорбционные параметры. Это говорит о том, что обе модели лишь в первом приближении описывают данные по адсорбции катионов S_v^+ на границе Vi/H_2O . При этом модель Грэма-Парсонса обеспечивает лучшее согласие с экспериментом, но содержит три параметра, вместо двух в модели Воротынцева.

К сожалению, оставаясь в рамках подхода, не требующего численного дифференцирования при нахождении \bar{x} и обеспечения наиболее высокую точность определения адсорбционных параметров, оказывается невозможно сопоставить данные по специфической адсорбции ионов с моделью Алексеева-Попова-Колотыркина /6/, которая получила дальнейшее развитие в наших работах (см. /7/). Количественное сопоставление выводов различных теорий ионной адсорбции с учетом этой модели требует развития нового подхода.

Л и т е р а т у р а

1. Grahame D.C., Parsons R. J.Amer.Chem.Soc., 1961, v.83, p.1291.
2. Parry J.M., Parsons R. Trans.Faraday Soc., 1963, v.59, p.241.
3. Vorotyntsev M.A. J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 1982, v.30, p.167.
4. Воротынцев М.А., Голуб К. Электрохимия, 1984, т.20, с.256.
5. Пальм У.В., Петъярв Э.К., Сальве М.А. Электрохимия, 1974, т.10, с.452.
6. Алексеев Д.А., Попов Д.А., Колотыркин Я.М. Электрохимия, 1976, т.12, с.907.
7. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И., Дяткина С.Л., Сальве М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.97.

ОБ ОЦЕНКЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА МОЛЕКУЛАМИ ПАОВ

Ф.И.Данилов, В.В.Образцов, Г.А.Пташник

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

Исследование зависимостей, определяющих порядки электрохимических процессов, протекающих при высоких степенях заполнения ПАОВ Θ , позволили установить, что для реакций типа $Me^{n+} + e \rightarrow Me^{(n-1)+}$ (А) коэффициенты переноса α при $\Theta \rightarrow 1$ и $\Theta = 0$ имеют одинаковое значение. В случае реакций $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$ (В), в частности, для системы $Ca^{2+}/Ca(Hg)$, исследованной кулоностатическим методом, зависимость тока обмена i_0 от концентрации реагента c_{Ox} в логарифмических координатах оказалась нелинейной в широком диапазоне c_{Ox} , а при определенных концентрациях окисленной формы $(\partial \ln i_0 / \partial \ln c_{Ox})_{c_{Ox}} \approx 0$.

Наблюдаемые при $\Theta \rightarrow 1$ явления могут быть следствием влияния адсорбции ПАОВ на кинетические возможности стадий, предшествующих переносу заряда. В соответствии с работой /1/, электрохимическим стадиям процесса В при $\Theta = 0$ предшествует некоторая адсорбционная стадия, сопровождающаяся

существенной перестройкой структуры аква-иона. Подобной модели процесса отвечает /2/ эквивалентная схема (рис.а), содержащая помимо известных элементов R_f и C_d , адсорбционную емкость C_p и сопротивление предшествующего неэлектрохимического процесса R_p . При правильном выборе условий кулоно-статического эксперимента импеданс Варбурга или его временной аналог Z_{mt} мал, поэтому адмиттанс рассматриваемой цепи может быть записан /3/ в виде

$$I/Z(p) = pC_d + [R_f + (pC_p + I/R_p)^{-1}]^{-1}, \quad (1)$$

где p - оператор Лалласа ($p = j\omega$).

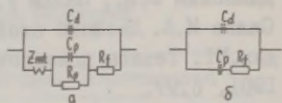
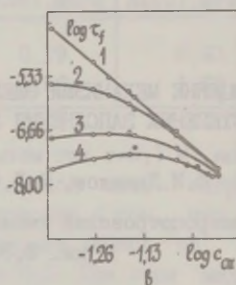


Рис. а, б - эквивалентные схемы электродного процесса; в - зависимость расчетных значений постоянной времени переноса заряда от концентрации окисленной формы реагента при $\theta \rightarrow 1$ и значениях k_s/B : 1 - 1; 2 - 10^2 ; 3 - $5 \cdot 10^2$; 4 - 10^3 ; $c_R = 10^{-2}$ М. • - экспериментальные данные ($c_{\text{гексанол}} = 0,2$ М, $c_{Cd(Hg)} = 0,01$ М, 1 М H_2SO_4 , $T=298$ К).



Если $R_f < R_p$ и $(R_p)^{-1} \ll pC_p$, что соответствует условию, когда лимитирующей является предшествующая неэлектрохимическая стадия, соотношение (1) упрощается в форму

$$I/Z(p) = pC_d + [R_f + (pC_p)^{-1}]^{-1}. \quad (2)$$

В этом случае эквивалентная схема соответствует изображенной на рис.б, для которой релаксационная кривая описывается уравнением

$$E_t = E_0 \exp \left[- \frac{(C_p + C_d)}{C_d \cdot C_p \cdot R_f} \cdot t \right]. \quad (3)$$

Сопоставлением выражений, полученных для эквивалентной схемы Эршлера-Рэндлса, с уравнениями (2,3) и в предположении, что предшествующая стадия является реакцией первого порядка относительно ионов деполаризатора, получены соотношения для переходных времен как функции объемной концентрации окисленной и восстановленной форм реагента

$$\tau_f = \frac{A(c_{ox}/c_R)^\alpha k_s^{-1}}{c_{ox}}, \quad (4)$$

$$\tau'_f = \tau_f \left(1 + \frac{A}{Bc_{ox}}\right)^{-1},$$

где $A = RTc_d / (nF)^2$; B - эффективная константа адсорбционного равновесия при адсорбции реагента; τ_f - переходное время для схемы Эршлера-Рэндлса; τ'_f - переходное время для схемы, представленной на рис.б.

Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей $\ln \tau_f$ от $\ln c_{ox}$ (рис.в), значений емкостей, вычисленных из величин отрезка, отсекаемого на оси ординат графика $\ln E-t$ и найденных мостовым методом в отсутствие реагента в растворе, а также адсорбционных констант, рассчитанных с использованием этих емкостей, показало, что совокупность наблюдаемых релаксационными методами эффектов при $\Theta \rightarrow I$ адекватно укладывается в рамки механизма, в основу которого положена эквивалентная схема реакции, показанная на рис.в. Разработана методика определения параметров предшествующей неэлектрохимической стадии.

Таким образом, привлечение динамического анализа различных эквивалентных схем для обсуждения релаксационных экспериментальных данных позволило с достаточной достоверностью установить, что в случае реакций типа В адсорбция ПАОВ на электроде не приводит к изменению коэффициента переноса электрохимических стадий, а на результатах измерения при $\Theta \rightarrow I$ сказываются затруднения, связанные с неэлектрохимической стадией. При протекании реакций типа А зависимости $\ln i_0$ от $\ln c_{ox}$ линейны и имеют одинаковый наклон во всем диапазоне степеней заполнения, так как предшествующая переносу заряда стадия отсутствует.

Л и т е р а т у р а

1. Bongenaar C.F.M., Remijnse A.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.M. J. Electroanal. Chem., 1980, v.111, p.139.
2. Senda M., Delahay P. J. Phys. Chem., 1961, v.65, p.1580.
3. Удовенко Д.Э. Канд. диссертация, Днепропетровск, 1976.

СПЕКТРОЭЛЛИПСОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

П.И.Дрозд, Л.В.Поперенко, И.А.Шайкевич

Киевский государственный университет им. Т.Г.Шевченко

Эллипсометрические методы нашли широкое применение в исследовании процессов, происходящих на поверхности жидких и твердых тел, таких как окисление, адсорбция и ряд других /1/. Обычно для исследования переходного слоя окисла и адсорбированных веществ используется монохроматическая эллипсометрия с применением лазерных эллипсометров. Однако гораздо большую информацию о кинетике процессов, происходящих на поверхности, может дать спектроскопия со сканированием углов падения света на исследуемый образец. При этом можно получить не только данные о поверхностном слое, но и вычислить оптические постоянные исследуемого жидкого или твердого объекта. Особенно интересным с этой точки зрения может быть спектроскопический метод, представляющий собой сочленение обычного эллипсометра с Фурье-спектрометром. Такой спектроскопический метод позволяет резко увеличить скорость измерения оптических постоянных переходного тонкого слоя, образующегося на поверхности жидких и твердых объектов, а, следовательно, и более точно определять кинетику процессов, происходящих на поверхности.

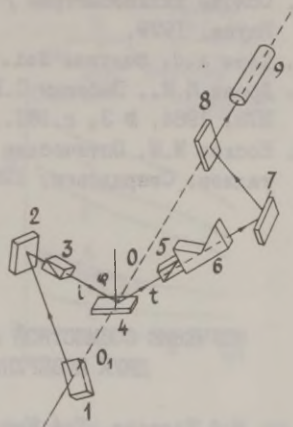
Существующие в настоящее время спектроскопические методы обладают двумя существенными недостатками /2,3/. Они, во-первых, не позволяют производить быстрое сканирование углов падения света на образец, так как фотоприемник с предусилителем у них установлен на подвижном плече анализатора, что может приводить к помехообразованию и снижению точности определения эллипсометрических параметров. Во-вторых, их нельзя сочленить со стандартными спектрометрами или спектрофотометрами, например, с Фурье-спектрометром, о котором говорилось выше.

С целью устранения указанных недостатков нами разработан спектроскопический метод, в котором эллипсометрическая приставка может сочленяться не только с монохроматором, как в работах /2,3/, но и с любым стандартным спектрометром или спектрофотометром. Кроме того увеличивается скорость скани-

рования углов падения света на образец по сравнению с установками в трудах /2,3/.

Рис. Оптическая схема эллипсометрической части спектроэллипсометра.

На рисунке представлена оптическая схема эллипсометрической части спектроэллипсометра, которая содержит поворотные плоские зеркала I и 2 поворотного плеча поляризатора, поляризатор 3, исследуемый образец 4, анализатор 5, ромб Френеля 6, поворотные зеркала 7 и 8 поворотного плеча анализатора, фото-



приемник 9 (если эллипсометрическая часть сочленяется с монохроматором). В случае сочленения эллипсометрической приставки со стандартным спектрометром или спектрофотометром фотоприемник 9 отсутствует (точнее, он находится в самом спектрометре или спектрофотометре). Эллипсометрическая приставка в этом случае размещается между осветителем и монохроматором спектрометра или спектрофотометра, так что ось O_1O совпадает с оптической осью спектрометра или спектрофотометра, а ось плеча поляризатора i и ось плеча анализатора t перпендикулярны O_1O . Луч, попавший на зеркало I и вышедший из зеркала 8, является продолжением один одного и совпадает с осью O_1O . Обеспечение совпадения направлений распространения входящего и выходящего лучей при непрерывном изменении угла падения света φ на исследуемый образец является одним из основных преимуществ предложенной конструкции. Ромб Френеля установлен так, что его главное направление колебаний составляет угол 45° с плоскостью колебаний электрического вектора в анализаторе. Он предназначен для устранения влияния поляризации зеркал 7 и 8 на результаты эллипсометрических измерений. Для измерения эллипсометрических параметров используется метод Битти /4/.

Л и т е р а т у р а

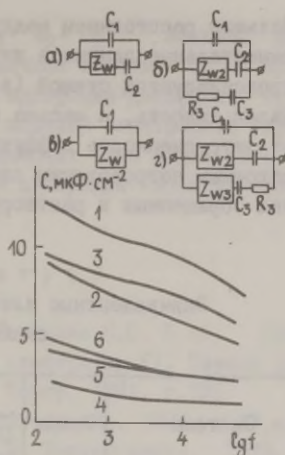
1. Основы эллипсометрии / Под. ред Ржанова А.В. Новосибирск Наука, 1979.
2. Lowe A.C. Surface Sci., 1976, v.56, p.134.
3. Дрозд П.И., Забелин С.И., Поперенко Л.В., Шайкевич И.А. ПТЭ, 1984, № 3, с.181.
4. Носков М.М. Оптические и магнитооптические свойства металлов. Свердловск, 1983.

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ АДСОРЦИИ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ДВУХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК

М.А.Евсеева, Г.А.Китаев, С.М.Шостак, Д.А.Кононов
Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

В некоторых процессах химической и электрохимической металлизации эффективным является совместное использование двух поверхностно-активных добавок, из которых одна обладает сильным поверхностно-активным эффектом, а вторая является ее сольбилизатором. В связи с этим в настоящей работе изучалась совместная адсорбция на поверхности поликристаллического медного электрода хлористого додециламмония (ХДА) и оксиэтилированного алкилфенола (ОАФ). Мостовым методом на фоне 0,25 М сернокислого натрия при постоянном потенциале фиксировалась частотная зависимость (0,12-70 кГц) импеданса. Измерения проводились при потенциале -30 мВ относительно п.н.э. ОАФ использовался в концентрации 0,01 г/л, а ХДА - в концентрациях $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ и $c_2 = 1 \cdot 10^{-4}$ М, что соответствует степеням заполнения 0,3 и 0,88 /I/. Адсорбция этой ПАВ подчиняется изотерме Фрумкина, причем в области малых и средних заполнений коэффициент аттракции равен 0,6, а вблизи насыщения он меняется и становится равным 1,2. Концентрации c_1 и c_2 соответствуют этим разным состояниям. Обработка экспериментальных данных проводилась с применением ЭВМ ЕС-1022 по специальной программе /2/, позволяющей статистически достоверно установить эквивалентную электрическую схему границы электрод/раствор.

Рис. Частотные зависимости емкости в растворах фона (1) и в присутствии добавок ОАФ (2), ХДА (c_1, c_2) - (3,4), ОАФ + ХДА (c_1, c_2) - (5,6) и соответствующие им эквивалентные электрические схемы.



На рисунке приведены частотные характеристики емкости и соответствующие им эквивалентные схемы, а в таблице - численные значения элементов эквивалентных схем. Границе медь/раствор фона соответствует схема (а). Емкость плотной части ДЭС C_1 мала, т.к. в нее входит не только вода, но и специфически адсорбированные сульфат-ионы /3/. Вторая ветвь, содержащая адсорбционную емкость C_2 и импеданс Варбурга Z_{W2} , отражает диффузию и присутствие тех же частиц во внешней обкладке ДЭС. При индивидуальной адсорбции ОАФ справедлива та же эквивалентная схема. ОАФ является неионогенной смесью веществ, содержащих 6-9-атомные алкильные радикалы и 16-членные оксиэтильные цепочки, обеспечивающие высокую гидрофильность этого соединения. Он не вызывает десорбцию сульфат-ионов из плотного слоя, поэтому существенной перестройки ДЭС не происходит. Повышение величины W_2 свидетельствует о появлении во внешней обкладке медленно диффундирующего вещества. Обработка данных в присутствии ХДА приводит к другой эквивалентной схеме. При концентрации c_1 ХДА почти не вызывает десорбции сульфат-иона /1/, поэтому плотная часть ДЭС меняется мало. Появление во внешнем слое катиона с длинной алкильной цепочкой отвечает весьма малому значению адсорбционной емкости C_3 . Иная картина наблюдается при большой концентрации c_2 этого ПАВ - крайне низкая емкость и малая ее дисперсия. При этой концентрации отмечена полная десорбция сульфат-иона /1/. Если представить, что поверхность полностью закрыта вертикально расположенными катионами, обращенными к поверхности углеродородным концом /4/, то граница представляет собой один конденсатор с очень малой диэлектрической проницаемостью и

большим расстоянием между обкладками. Действительно, экспериментальные данные в интервале частот от 0,12 до 3 кГц аппроксимируются схемой (в). Ей отвечает единственная, очень малая емкость, а весьма высокая постоянная Варбурга отражает затрудненность диффузии к поверхности, экранированной сплошным непроводящим слоем углеводородных радикалов и по- лем обращенных к раствору заряженных аммониевых групп.

Таблица

Эквивалентные электрические схемы и численные значения элементов

Система	Схема	Э л е м е н т ы					
		$C_1, \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$W_{2,2}, \frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^{1/2}}$	$C_2, \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$W_{3,2}, \frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^{1/2}}$	$C_3, \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$R_3, \text{Ом} \cdot \text{см}^3$
Фон	а	6,9	1510	7,5			
Фон+ОАФ	а	5,3	4130	6,5			
Фон+ХДА(c_1)	б	5,2	6580	6,1		1,9	5,1
Фон+ХДА(c_2)	в	1,5	25800				
Фон+ХДА(c_1)+ОАФ	г	1,7	1410	1,8	550	1,3	1060
Фон+ХДА(c_2)+ОАФ	г	2,3	2440	2,2	490	2,5	1260

При введении в эти растворы второй добавки частотные кривые для обеих концентраций почти сливаются, принимая значения, промежуточные между вышеописанными. Для истолкования полученных данных необходимо учесть, что ОАФ используется как солилизатор для ХДА. Развитая оксиэтильная цепочка первого окружает углеводородный радикал катиона, препятствуя его индивидуальной адсорбции. Соотношение молярных концентраций добавок таково, что ОАФ полностью связывает ХДА при обеих концентрациях последнего. Поэтому адсорбции подвергаются не индивидуальные вещества, а ассоциаты, причем фенильные группы ОАФ образуют с поверхностью π -связи /5/. Эти представления полностью подтверждаются эквивалентной схемой (модель г), где граница интерпретируется не четырьмя, а тремя параллельными ветвями. Рыхлая структура ассоциатов не способствует полному блокированию поверхности, поэтому оказывается возможной частичная адсорбция как молекул воды,

так и сульфат-ионов (ветви C_1 , W_2-C_2). Большой размер ассоциатов приводит к малой величине емкости C_3 и чрезвычайно низкой скорости процесса адсорбции-десорбции B_3 .

Таким образом, построение моделей электродной границы с помощью эквивалентных электрических схем может дать информацию о характере совместной адсорбции поверхностно-активных веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Евсеева М.А., Китаев Г.А., Лебедева О.С. В сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.131
2. Петрова Н.А., Рудой В.М. Электрохимия, 1981, т.17, с.1525
3. Егоров Л.Я., Новосельский И.М. Электрохимия, 1970, т.6, с.521.
4. Boskris J.O'M., Swinkels D.A. J.Electrochem.Soc., 1964, v.111, p.736.
5. Дамаскин Б.В., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1969, т.5, с.124.

НАПРАВЛЕННЫЕ ГРАФЫ ЛИНЕЙНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.В.Елкин

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Для анализа и синтеза сложных радиотехнических цепей и систем автоматического регулирования, а также вычислительных алгоритмов в настоящее время широко применяется метод направленных графов /1/. Он с успехом может быть применен и в электрохимии. Метод графов является универсальным языком для описания любых сложных систем. Он позволяет наглядно представить логику процессов, происходящих в электрохимических системах, значительно сократить время расчетов, позволяет единообразно рассчитывать системы, содержащие такие разнородные элементы, как радиотехнические, химические, тепловые, механические и прочие, с учетом обратных связей, помех, при расчетах чувствительности, устойчивости и пр. Направленный граф (совокупность узлов и соединяющих их направ-

ленных ветвей) отображает систему из линейных алгебраических уравнений. Форме записи системы уравнений

$$\Delta V = V_E \Delta E + V_C \Delta c + V_\Gamma \Delta \Gamma, \\ \Delta i = i_v \Delta V; \quad \Delta c = s^{-1} \Delta V; \quad \Delta \Gamma = p^{-1} \Delta V$$

соответствует так называемый тип графа Мейсона (рис. а). Узлам графа соответствуют переменные Δi , ΔV , ΔE , Δc , $\Delta \Gamma$, а направленным ветвям - коэффициенты i_v , V_E , V_C , V_Γ , s^{-1} , p^{-1} - передачи ветвей. Одним из способов решения графов является решение соответствующей ему системы уравнений. Для расчета сложных электродных процессов по первому способу приведенную выше систему уравнений целесообразно рассматривать в матричном виде. Ее решение относительно i

$$Y_K \equiv \Delta i / \Delta E = i_v (I - V_C s^{-1} - V_\Gamma p^{-1})^{-1} V_E$$

представляет собой выражение для кинетического адмиттанса сложного процесса (здесь I - единичная, а $(\dots)^{-1}$ - обратная матрицы, i_v , V_C , V_Γ , V_E - матрицы Якоби, s^{-1} - матрица массопереноса /2/, p^{-1} - матрица интегрирования преобразования Лапласа. Существует другая возможность решения графов непосредственно при помощи правил топологического преобразования данного графа в ему эквивалентные, пока не будет получен конечный граф, состоящий из двух узлов и соединяющей их одной ветви. Еще один способ позволяет непосредственно по виду графа, если он не очень сложен, сразу написать топологическую формулу его решения.

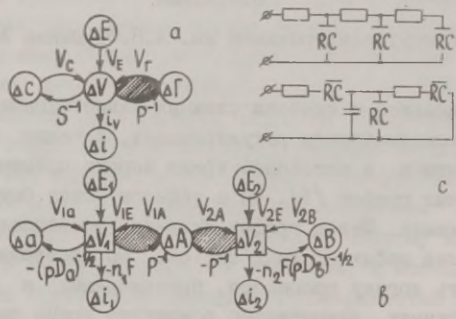
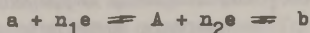


Рис. а - граф Мейсона, б - граф Графова-Пекар, с - эквивалентные высокочастотные формы цепи Кауэра.

На рис.б представлен граф эквивалентного многополюсника модели Графова-Пекар /3/, где в процессе двухстадийного адсорбционного восстановления вещества а



окисленная и восстановленная формы вещества диффундируют из полубесконечного пространства к поверхности электрода ($s_a^{-1} = -(pD_a)^{-1/2}$, $s_b^{-1} = (pD_b)^{-1/2}$). Промежуточная частично восстановленная адсорбционная форма А накапливается на поверхности за счет разности потоков адсорбции V_1 окисленной формы и десорбции V_2 восстановленной формы вещества. Учитывая, что $\Delta E = \Delta E_1 = \Delta E_2$; $\Delta i = \Delta i_1 + \Delta i_2$; $n = n_1 + n_2$, использование топологической формулы для решения графа б, содержащего четыре прямых пути и четыре петли обратной связи, дает следующее выражение для кинетического адмиттанса системы $Y_K \equiv \Delta i / \Delta E =$

$$= F \cdot [-(n_1 V_{1B} + n_2 V_{2B}) + (n_1 V_{1B} V_{2B} D_b^{-1/2} - n_2 V_{2B} V_{1A} D_a^{-1/2}) p^{-1/2} + n(V_{2B} V_{1A} - V_{1B} V_{2A}) p^{-1}] / [1 + (V_{1A} D_a^{-1/2} - V_{2B} D_b^{-1/2}) p^{-1/2} + (V_{2A} - V_{1A} - V_{1A} V_{2B} D_a^{-1/2} D_b^{-1/2}) p^{-1} + (V_{1A} V_{2A} D_a^{-1/2} + V_{2B} V_{1A} D_b^{-1/2}) p^{-3/2}]$$

Это выражение удобно для синтеза электротехнических эквивалентных схем в виде канонических цепей Кауэра с минимальным числом элементов /4/. Для модели Графова-Пекар цепь Кауэра (на рис.с представлены две ее эквивалентные высокочастотные формы) состоит из шести элементов.

Следует заметить, что, в отличие от первого способа решения, преимущества аппарата топологической теории графов сказываются тем существеннее, чем сложнее изучаемая система. В докладе приводится несколько графов сложных электрохимических систем (кислородный электрод, электроды в транспассивной области и др.) в сочетании с радиотехническими устройствами (потенциостат с конвертором отрицательного импеданса), а также системы линейных графов, решаемых методом последовательных приближений и используемых для расчета эффектов второго порядка (типа фарадеевского выпрямления).

Список обозначений:

i - плотность тока; E - потенциал электрода; V_E, V_C, V_Γ - частные производные от потока вещества $v(E, c, \Gamma)$; c, a, b - концентрации у поверхности электрода веществ, продиффунди-

ровавших из объема раствора; Γ , A - количества веществ в адсорбированном состоянии; $-i\sqrt{F}$ - числа электронов, эффективно переносимых каждым из имеющихся в наличии потоков V ; $p = \sigma + j\omega$ - комплексная частота, оператор дифференцирования преобразования Лапласа; p^{-1} - оператор интегрирования; s^{-1} оператор массопереноса /2/.

Л и т е р а т у р а

1. Свами М., Тхуласираман К. Графы, сети и алгоритмы. М.: Мир, 1984; Абрахамс Д., Каверли Д. Анализ цепей методом графов. М.: Мир, 1967.
2. Rangarajan S.K. J.Electroanalyt.Chem., 1974, v.55, p.297, 329, 337, 363.
3. Графов Б.М., Пекар Э.В. Электрохимия, 1970, т.6, с.547; Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
4. Балабанян Н. Синтез электрических цепей. М.: Госэнергоиздат, 1961.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ТОНКАЯ ПЛЕНКА ВИСМУТА / ЭЛЕКТРОЛИТ

А.Э.Зайденберг, А.С.Блувштейн, Г.Н.Мансуров,
А.М.Скундин, А.М.Бродский, О.А.Петрий

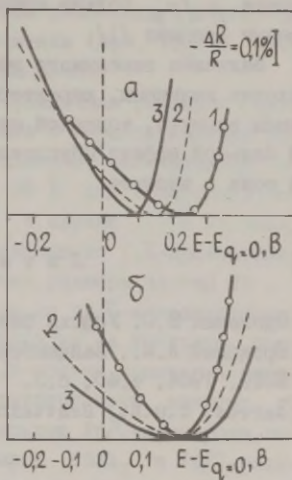
Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР
Московский областной педагогический институт
им. Н.К.Крупской

Вследствие таких особых свойств висмута, как низкая концентрация носителей тока (около 10^{24} м^{-3}), малые характеристики энергии (порядка 10^{-2} эВ), высокая диэлектрическая проницаемость (около 10^2), полуметаллическая обкладка двойного электрического слоя на границе висмут/электролит обладает аномально высокой чувствительностью к влиянию внешних воздействий /1/. Электрическое поле высокой напряженности в плотной части двойного электрического слоя вызывает накачку

носителей тока в висмут /2/, причем положительное потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ поверхность обогащается дырками, а отрицательное — электронами.

Удобной моделью для изучения свойств поверхности могут служить тонкие пленки висмута. Использование системы тонкая пленка/электролит позволяет выделить поверхностный слой и избежать шунтирования этого слоя объемом. В данной работе поведение полуметаллической обкладки двойного слоя изучали резистометрическим методом. Тонкие пленки висмута получали термическим напылением висмута марки Ви 0000 на слюду.

Рис. Резистометрические кривые тонкопленочного висмутового электрода в растворах (а) 0,2 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x$ М KCl : 1) $x = 0$, 2) $x = 0,03$, 3) $x = 0,2$; (б) Na_2SO_4 , 1) 0,1 М, 2) 0,02 М, 3) 0,002 М.



На рисунке приведены резистометрические кривые для пленок висмута толщиной 100 нм в растворах Na_2SO_4 различной концентрации (б) и в растворе 0,2 М Na_2SO_4 с добавками KCl (а). По оси абсцисс отложена разность между потенциалом электрода E и $E_{q=0} = -0,63$ В (н.к.э.) висмута в растворе поверхностно-неактивного электролита.

Как видно из рисунка, резистометрические кривые имеют следующие характерные особенности: 1) положительное $E_{q=0}$ на зависимости сопротивления R от E имеется экстремум; 2) положение экстремума не зависит от концентрации поверхностно-неактивного электролита (рис.б); 3) в присутствии поверхностно-активного электролита (KCl) положение экстремума смещается в катодном направлении на 60 мВ при изменении концентрации KCl на порядок (рис.а); 4) при увеличении кон-

центрации с поверхностно-неактивного электролита крутизна ветвей зависимости R от E растет, причем отношение $\Delta R/R$ пропорционально $\lg c$.

Совокупность указанных выше особенностей резистометрического поведения тонких пленок висмута свидетельствует о том, что основным механизмом, вызывающим изменение сопротивления, является эффект поля. Кривые, приведенные на рисунке, подобны кривым, описывающим эффект поля в полупроводниках /3/. В частности, различие между $E_{q=0}$ и потенциалом экстремума $E_{ЭК}$, вероятно, связано с различием подвижностей электронов μ_n и дырок μ_p . При $E_{ЭК}$ $E_{q=0}$ отношение μ_n/μ_p больше единицы, что согласуется с литературными данными /1/.

Величина описанного эффекта поля на 2-3 порядка превосходит величины, характерные для обычных металлов. Для пленки висмута, толщиной около 20 нм, $\Delta R/R \cdot \Delta E$ $100\% \cdot B^{-1}$. Такой большой эффект обусловлен низкой концентрацией носителей тока в висмуте.

Л и т е р а т у р а

1. Эдельман В.С. Успехи физ. наук, 1977, т.123, с.257.
2. Бродский А.М., Зайденберг А.З., Скундин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1984, т.40, с.3.
3. Garrett C.G.B., Brattain W.H. Phys.Rev., 1955, v.99, p.37

ХЕМОСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА НА Pt- И Pd-ЭЛЕКТРОДАХ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Н.А.Закарина, Н.Ф.Токтабаева, В.П.Куйдина,
А.Г.Аккулов, А.Ш.Куанышев

Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР

Исследование влияния размера частиц активного металла на хемосорбцию простейших газов (H_2 , CO , CO_2 и др.) имеет большое теоретическое и практическое значение для выяснения структурных факторов и создания эффективных электродов с

максимальным использованием активного металла. С этой целью в настоящей работе были синтезированы Pt- и Pd-золи с преимущественным размером частиц от 6 до 32 Å для Pt и от 9 до 75 Å для Pd. Контроль за состоянием платины и палладия осуществляли электронномикроскопическим методом (ЭМВ-100л). Адсорбция водорода исследовалась потенциодинамическим методом в растворе 0,05 М H_2SO_4 . В работе были использованы 1% Pt и Pd/C-электроды. Хемосорбция оксида углерода изучалась ИК-спектроскопическим методом (IR-20).

Статистическая обработка электронномикроскопических снимков Pt- и Pd-золей показала, что основная масса частиц (70-80%) имеет одинаковый размер. При нанесении золей на угольную ткань "углен" и другие носители (MgO , Al_2O_3), исходный размер частиц Pt и Pd сохраняется.

Кривые для Pt/C-электродов с различным размером частиц зависимости тока I от потенциала E характеризуются одним максимумом тока. Дисперсность платины, рассчитанная по адсорбции водорода, составляет 31-35 Å для электродов, полученных из 32 Å Pt золя и 9 Å в случае 10 Å Pt золя. Теплоты адсорбции водорода, рассчитанные по I, E -кривым, имеют тенденцию роста по мере уменьшения размера частиц Pt.

Исследование адсорбции водорода на Pd/C-катализаторах, полученных путем нанесения золей палладия на угольную подложку "углен", показало, что ход I, E -кривых ионизации водорода на Pd/C-электродах различной дисперсности зависит от размера металлических частиц. I, E -кривые Pd/C-электрода, полученного пропиткой носителя раствором $PdCl_2$ и Pd/C-электрода из золя с $d = 75$ Å, характеризуются двумя областями ионизации растворенного и адсорбированного водорода. Уменьшение размера частиц Pd в монодисперсном Pd/C-электроде до 25 Å и 15 Å приводит к резкому изменению хода кривых - область растворенного водорода исчезает и кривые имеют один максимум, соответствующий ионизации адсорбированного водорода, что характерно для Pt/C-электродов. Для высокодисперсных ($d_{ср} = 15$ и 9 Å) Pd/C-электродов наблюдается постоянство потенциала конца водородной области (100 мВ) при изменении скорости развертки потенциала в пределах 0,04 - 0,4 мВ/с. Это явление характерно для платиновых электродов и оно свидетельствует об отсутствии растворенного водорода в Pd/C-электродах с $d < 25$ Å. Получено удовлетворительное совпадение размера частиц Pd, рассчитанного на основе данных по адсорбции водорода и по электронномикроскопическим

измерениям.

На примере Pd/MgO различной дисперсности показано существенное влияние размера частиц Pd на ход кривых зависимости дифференциальных теплот от заполнения и содержание адсорбированного водорода.

Таблица

Влияние дисперсности на адсорбцию водорода
Pd/MgO-катализаторами ($T_{обр} = 893 \text{ K}$)

Размер частиц Pd во Pd/MgO, Å	Количество $H_{адс}$, моль $\cdot 10^{-4}$ /г Pd	$\frac{H_{адс}}{Pd_{общ}}$	S_H , м ² /г	$d_{ср}$, Å	q, кДж/моль
75	7,9	0,17	71,6	58,0	86,4-7,0
25	9,1	0,19	82,1	50,0	108,6-12,5
15	9,4	0,20	85,1	49,0	147,2-8,2
9	12,2	0,26	110,5	37,7	188,6-8,0

По уменьшению удельной адсорбции (моль H_2 /г Pd) катализаторы располагаются в ряд Pd(9 Å) > Pd(15 Å) > Pd(25 Å) > Pd(75 Å). При изменении размера частиц Pd от 75 до 9 Å начальные теплоты адсорбции растут на 100 кДж/моль, а в области средних заполнений на 35-40 кДж/моль. Для монодисперсных катализаторов характерно появление 40-45% водорода, адсорбирующегося с постоянной теплотой.

Методом ИК-спектроскопии показано определяющее влияние размера частиц Pt на формы хемосорбированного оксида углерода. Невосстановленные 6 Å Pt/Al₂O₃-катализаторы не адсорбируют оксид углерода при любом времени контакта, а восстановленные образцы с размером частиц Pt 6 Å адсорбируют оксид углерода только в линейной форме. С увеличением размера частиц платины до 29 Å, наряду с линейными формами поверхностных карбониллов с металлической (Pt⁰CO) и частично окисленной платиной (Pt²⁺CO), появляются многоцентровые структуры (Pt_nCO), прочно связанные с платиной. Образование этих структур подтверждено данными электрохимических измерений.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что теплоты адсорбции простейших газов, а также структура хемосорбированных частиц определяется размером частиц активного металла.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА АДСОРБЦИЮ И ПРЕВРАЩЕНИЕ CO_2 НА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

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

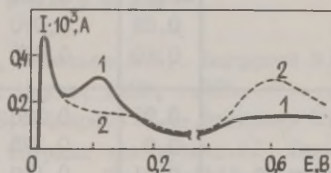
Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР

Адсорбция CO_2 на гладком родии исследовалась ранее потенциодинамическим и радиохимическим методами /1, 2/. В данной работе изучена адсорбция и превращение CO_2 на 5% Rh/мтилон и 5% Rh-Mo/мтилон-электродах потенциодинамическим, ИКС и хроматографическим методами.

Электроды готовили методом пропитки угольной ткани (мтилон) растворами солей RhCl_3 или $\text{RhCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. После пропитки электроды восстанавливали в течение 3 часов водородом при 473 К и отмывали от Cl^- . Потенциодинамические кривые снимали в растворе 1 М H_2SO_4 при скорости изменения потенциала 0,25 мВ/с. ИКС измерения проведены на приборе IR-20. Продукты адсорбции анализировались на хроматографе Chrom-4 с использованием фазы Паропак-Q.

Предварительными опытами показано, что при времени адсорбции CO_2 в течение 30 минут достигается полное насыщение поверхности. Дальнейшее увеличение времени контакта не влияет на количество хемосорбированного вещества.

Рис. Вольтамперметрические кривые Rh/мтилон-электрода до (1) и после (2) адсорбции CO_2 , $E_r^{\text{нач}} = 0,001 \text{ В}$.



Потенциодинамическая кривая 5% Rh / мтилон - электрода (рис., кривая 1) состоит из двух максимумов тока ионизации водорода разной энергии связи /3/. Вольтамперметрическая кривая, снятая после контакта электрода с CO_2 , видоизменяется - уменьшается высота второго максимума тока ионизации водорода с теплотой адсорбции 45,2-27,3 кДж/моль за счет хемосорбции CO_2 на части поверхности. Кроме того, возрастает высота максимума тока при 0,5-0,8 В. Видимо, при этих по-

тенциалах наряду с адсорбцией кислорода происходит окисление продуктов взаимодействия CO_2 с водородом. ИК-спектроскопически на поверхности электродов обнаружены структуры HCOO^- ($1290, 1420 \text{ см}^{-1}$), HCO^- ($1375, 1740, 2900 \text{ см}^{-1}$), C-OH (3200 см^{-1}), CH_2^- (1470 см^{-1}).

Максимальная хемосорбция CO_2 на 5% Rh/мтилон-электроде, также как и на гладком родии /1,2/, наблюдается в области катодных потенциалов (таблица). В интервале потенциалов адсорбции $(-0,01)-0,1 \text{ В}$ на поверхности катализатора происходит совместная хемосорбция водорода и CO_2 . Так, при $0,1 \text{ В}$ на 5% Rh/мтилон-электроде $Q_{\text{CO}_2} = 0,043$ и $Q_{\text{H}_2} = 0,234 \text{ Кл}$. При потенциале адсорбции $0,15 \text{ В}$ водород и CO_2 на поверхности Rh/мтилон-электрода практически не хемосорбируются.

Таблица

Влияние потенциала электрода $E_{\text{r}}^{\text{нач}}$ на хемосорбцию CO_2 и водорода при 293 К

Электрод	$E_{\text{r}}^{\text{нач}}, \text{ В}$	Количество $\text{H}_{\text{адс}}$ до адсорбции CO_2 , Кл	Количество $\text{H}_{\text{адс}}$ после адсорбции CO_2 , Кл	Количество $(\text{CO}_2)_{\text{адс}}$, Кл
5% Rh/мтилон	-0,01	0,363	0,301	0,062
	0,00	0,277	0,234	0,043
	+0,01	0,150	0,120	0,030
	0,05	0,070	0,055	0,015
	0,10	0,038	0,032	0,015
5% Rh-Mo(8:2)/мтилон	-0,01	0,366	0,313	0,053
	0,0	0,275	0,270	0,005
	+0,01	0,157	0,129	0,028
	0,05	0,070	0,063	0,007
	0,10	0,028	0,027	0,001
5% Rh-Mo(6:4)/мтилон	0,00	0,218	0,200	0,018
	+0,01	0,146	0,140	0,006
	0,05	0,041	0,037	0,004
	0,10	0,024	0,022	0,002

Введение молибдена в состав 5% Rh/мтилон-электрода существенно изменяет состояние его поверхности. В ИК-спектрах

при увеличении содержания молибдена в 5% Rh-Mo/мтилон-электродах происходит перераспределение полос поглощения. Если для Rh/мтилон-электродов полосы характеризуют наличие в носителе соединений с двойной и тройной C=O, C-C, N=O- связями, то для Rh-Mo/мтилон в спектре присутствуют полосы поглощения групп со связями пониженной кратности, т.е. изменяется состав активных центров на поверхности носителя, участвующих во взаимодействии с Rh и Mo. Часть родия взаимодействует с молибденом с образованием кластеров, которые не адсорбируют водород. Имеется корреляция между содержанием Mo в составе электрода и $H_{\text{адс}}$ с низкой энергией связи /4/.

При исследовании Rh/мтилон-электродов показано, что адсорбция CO_2 имеет место на самых активных центрах поверхности (рис.). Уменьшение количества активных центров с высокой энергией связи на 5% Rh-Mo/мтилон-электродах снижает хемосорбцию CO_2 при всех $E_{\text{T}}^{\text{нач}}$ (таблица). С увеличением содержания Mo в электроде количество $(\text{CO}_2)_{\text{адс}}$ уменьшается.

Хроматографическим и ИКС-методами показано, что при адсорбции CO_2 происходит его гидрирование с образованием кислородсодержащих продуктов, количество и состав которых зависит от $E_{\text{T}}^{\text{нач}}$ и содержания Mo. На Rh/мтилон-электродах предпочтительно образуются кислоты, а на Rh-Mo/мтилон - спирты.

Л и т е р а т у р а

1. Осетрова Н.В., Захарян А.В., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с.220.
2. Ястребова Т.Н., Осетрова Н.В., Андреев В.Н., Васильев Ю.Б. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.387.
3. Закумбаева Г.Д., Бекетаева Л.А., Азербаетова З.И. Электрохимия, 1984, т.20, с.1364.
4. Закумбаева Г.Д., Бекетаева Л.А., Азербаетова З.И. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.137.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ РАСТВОРА ВЕЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА. ИЗОТЕРМА СПЕЦИФИЧЕСКОЙ ИОННОЙ АДСОРБЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

С.Н.Иванов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

В последние годы быстро возрастает интерес к нетрадиционным электрохимическим границам раздела, в частности, контактам всевозможных твердых и жидких неметаллических сред с растворами электролитов. Данная проблема возникает при исследованиях непроводящих твердых адсорбентов с ионизирующимися группами, в электрохимии полупроводниковых электродов, границы двух несмешивающихся жидкостей и др.

Контакт диэлектрика с раствором электролита сопровождается образованием дипольного скачка потенциала из-за реорганизации поверхностных слоев диэлектрика и растворителя вследствие их специфического взаимодействия. Эта область, которая ниже по аналогии с традиционными электрохимическими системами будет называться плотным слоем, обладает и специфическими диэлектрическими свойствами. Внутри нее или в поверхностном слое диэлектрика могут располагаться обратимо ионизирующиеся при контакте с раствором электролита группы или ионные компоненты раствора, специфически адсорбирующиеся на поверхности диэлектрика. В результате образуется двойной электрический слой, состоящий из заряженных групп и специфически адсорбированных ионов, с одной стороны, и экранирующего противозаряда электролита в поверхностном слое раствора (диффузный слой), с другой. Величина заряда, ионизированного в плотном слое, зависит не только от специфических характеристик диэлектрика и растворителя (а также ионогенных групп и адсорбирующихся ионов), но и от экранирующих свойств диффузного слоя, т.е. общей ионной силы раствора. Этот эффект, в частности, приводит к зависимости наблюдаемых в таких системах степени заполнения поверхности Γ или константы диссоциации поверхностных групп от концентрации электролита.

Наиболее простой подход к описанию таких систем состоит в равномерном размазывании заряда плотного слоя вдоль границы раздела и применении затем теории Грэма /1/ для

распределения потенциала. Но в последние годы при исследовании адсорбции ионов на металлических электродах было показано /2/, что подобная "размазанная" модель неприменима при низких плотностях заряда ад-ионов и разбавленных растворах электролита. Это сделало актуальным создание аналогичной последовательной теории для контакта диэлектрик/раствор электролита, основанной на статистико-механическом описании ансамбля дискретных зарядов в плотном слое.

Первым этапом подобной теории является анализ распределения потенциала, создаваемого отдельным зарядом, локализованным либо внутри плотного слоя, либо в диффузном слое. Для большей наглядности свойства плотного слоя моделируются простейшей аппроксимацией - диэлектрической прослойкой толщины δ_H . Это позволяет проанализировать всевозможные случаи соотношений между диэлектрическими постоянными диэлектрика ϵ_d , плотного слоя ϵ_H и растворителя ϵ , а также между δ_H , дебаевой длиной экранирования в диффузном слое L_D и расстоянием от центра заряда до границы диэлектрик-плотный слой a .

Например, для ионов, специфически адсорбированных на диэлектрических поверхностях, при типичных соотношениях между параметрами $\epsilon \gg \epsilon_d$, ϵ_H потенциал, как оказалось, имеет сложную функциональную зависимость от расстояния R вдоль границы раздела. Для достаточно разбавленных растворов электролитов в области расстояний $\delta_H \ll R \ll (\sqrt{\epsilon \epsilon_d} / \epsilon_H) (\delta_H - a)$ потенциал $\Phi(R, a)$ спадает по дипольному закону

$$\Phi(R, a) \approx \frac{2 \epsilon_d (\delta_H - a)^2}{\epsilon_H R^3}, \quad (1)$$

который при $L_D \gg R \gg (\sqrt{\epsilon \epsilon_d} / \epsilon_H) (\delta_H - a)$ сменяется более медленным кулоновским убыванием

$$\Phi(R, a) \approx \frac{2}{\epsilon R}. \quad (2)$$

На самых больших расстояниях $R \gg L_D$ потенциал имеет вид

$$\Phi(R, a) \approx \frac{2 \epsilon_d}{R^3} \left(\frac{\delta_H - a}{\epsilon_H} + \frac{L_D}{\epsilon} \right)^2, \quad (3)$$

т.е. экранирование ионами диффузного слоя приводит к дипольному закону убывания потенциала от расстояния, а не к экспоненциальному затуханию, как в объеме электролита. Такой вид парного потенциала взаимодействия с промежуточным мед-

ленным кулоновским убыванием в сочетании с двумерным характером системы ад-ионов приводит к резкому отличию ее статистико-механических свойств (химического потенциала ад-ионов, парной функции распределения и т.д.), от характеристик двумерных систем с диполь-дипольным законом взаимодействия $U \sim R^{-3}$. В широком интервале заполнений Γ зависимость вклада в химический потенциал ад-ионов от взаимодействия между ними μ_{int} и заполнением Γ носит линейный характер $\mu_{int} \approx kT2v\Gamma$, причем коэффициент v определяется видом потенциала $\Phi(R, a)$. В этом случае изотерма адсорбции имеет вид

$$\ln X_a + \text{const} = \ln F\Gamma + 2v\Gamma, \quad (4)$$

где X - мольная доля, a - активность адсорбирующегося иона.

Л и т е р а т у р а

1. Grahame D. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v.80, p.4201.
2. Vorotyntsev M.A. J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1982, v.30, p.167.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СОСТОЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ВОДНО-ПРОПАНОЛОВЫХ РАСТВОРОВ С КАДМИЕМ

Г.И.Икрянникова, В.А.Головин, Г.А.Добреньков

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

Изучение строения границы раздела электрод/неводные и смешанные водно-органические растворы электролитов представляет интерес как в плане возможных практических приложений, так и в смысле более четкой дифференциации объемных и поверхностных взаимодействий.

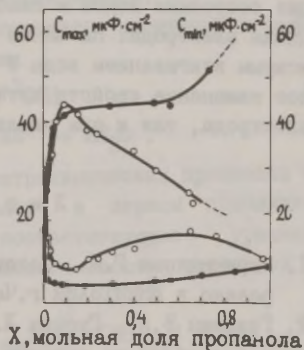
В продолжение работ по исследованию поверхностных явлений в водно-пропаноловых смесях на различных границах раздела (воздух, ртуть) /1, 2/ проведено экспериментальное изучение состояния межфазной границы кадмий/водно-пропаноловый раствор $0,1 \text{ M NaClO}_4$ методом измерения зависимости диффе-

ренциальной емкости C от потенциала электрода E . Кадмий является удобным объектом для такого типа исследований. Этот ртутеподобный, но более гидрофильный металл достаточно хорошо изучен в водных растворах электролитов /3/ и в присутствии некоторых ПАОВ /4/.

Измерения C, E -кривых проводились на стержневых полированных кадмиевых электродах по методике, описанной в работе /4/, с помощью импедансного моста Р-568 при частоте переменного тока 210 Гц. Вариация мольной доли n -пропанола X в смеси в пределах от $0 < X < 0,9$ осуществлялась методом последовательной замены растворителя. Рабочие растворы готовились непосредственно перед измерениями и тщательно освобождались от растворенного кислорода длительной продувкой растворов аргоном.

При переходе от ртути к кадмий наблюдаются аналогичные изменения емкости с увеличением мольной доли n -пропанола в водно-спиртовой смеси $0 < X < 0,1$ как в области максимальной депрессии дифференциальной емкости (C_{min}), так и при потенциалах катодных пиков (C_{max}) (рис.). Закономерности адсорбции пропилового спирта на этих электродах качественно однотипны. Количественные различия адсорбционных параметров, рассчитанных по теории Фрумкина-Дамаскина, отражают влияние хемосорбции диполей воды на поверхности твердого электрода. В работе /2/ отмечалась четкая корреляция зависимостей поверхностных свойств границы раздела раствор/воздух и раствор/ртуть и термодинамических характеристик, отражающих объемные взаимодействия в водно-пропаноловых смесях /5/, от их состава.

Рис. Зависимости емкости в пике на кривой дифференциальной емкости (C_{max}) и минимума емкости (C_{min}) от состава водно-пропаноловой смеси: \circ - кадмий, \bullet - ртуть.



Проведенное сопоставление позволяет отметить значительное влияние объемных эффектов на строение границы раздела кадмий/раствор в области составов водно-пропаноловой смеси $0 < X < 0,1$.

В следующей области составов смешанного растворителя $0,1 < X < 0,7$ на кадмии происходит перераспределение объемных и поверхностных взаимодействий. При этом емкость C_{\max} вместо небольшого и монотонного возрастания, характерного для ртути, убывает и сравнительно резко в интервале $0,2 < X < 0,5$. Происходящее вырождение максимума также отличается от подобного явления на ртути. Возрастание C_{\min} от X обусловлено, возможно, большим вкладом горизонтальной составляющей ориентации адсорбированных молекул пропанола.

В смесях состава $X > 0,7$ при больших отрицательных зарядах кадмия ($E = -1,65 + -1,7$ В относительно нас.к.э.) поверхностные явления, в случае ртути определяемые в основном объемными эффектами, имеют более сложный характер из-за возможного внедрения катиона натрия в поверхность кадмия. Связанный с последними обстоятельствами кажущийся сдвиг поверхностных эффектов в сторону большей доли воды может быть вызван значительной оводненностью плотной части двойного слоя кадмия даже при больших отрицательных поляризациях электрода. Структура водно-спиртовых сольватов Na^+ в объеме раствора непрерывно изменяется в концентрированных по спирту смесях ($X > 0,5$). Однако на поверхности может иметь место частичная пересольватация катиона в плотной части двойного слоя кадмиевого электрода, приводящая к стабилизации состояния ионов и слабой зависимости емкости от потенциала электрода. На менее гидрофильной ртути, в связи с возможным втягиванием воды в объем /5/, имеет место непрерывное изменение свойств катионов как при изменении потенциала электрода, так и при увеличении мольной доли спирта.

Л и т е р а т у р а

1. Икрянникова Г.И., Головин В.А., Добренъков Г.А. Депонировано в ИНИИТЭХИМ г.Черкассы, № 125 ХП-Д 82, 1982.
2. Головин В.А., Гусева Л.Г., Икрянникова Г.И. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.83.

3. Лейкис Д.И., Рыбалка К.В., Севастьянов Э.С. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с.5.
4. Рыбалка Л.Е. Канд. диссертация, М., 1974.
5. Белоусов В.П., Панов М.Д. Термодинамика водных растворов электролитов. Л.: Химия, 1983, с.109.

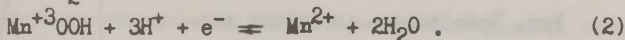
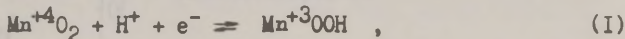
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
ДИОКСИД МАРГАНЦА / РАСТВОР

А.З.Каксис, А.В.Восекалнс

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Из литературных данных известна высокая сорбционная способность диоксида марганца в водных растворах. В нашей работе, базируясь на экспериментальные данные, полученные методом радиоактивных индикаторов, предпринята попытка рассмотреть адсорбционные свойства ионов на диоксиде марганца совместно с рН среды, концентрацией исследуемых ионов в растворе с соотношением восстановленной (Mn^{3+}) и окисленной (Mn^{4+}) форм марганца в твердой фазе на границе раздела MnO_2 /раствор. Потенциал E измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М.

Потенциал E диоксидномарганцевого электрода в водных растворах описывается уравнениями



Двухстадийность приведенных электрохимических процессов показана в работе /1/. Ограничиваясь в первом приближении уравнением (1), можно написать соответствующее уравнение Нернста для твердофазной окислительно-восстановительной (ОВ) системы

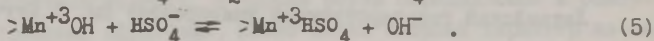
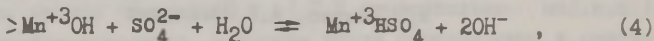
$$E = E_0 + P \log \left(\frac{[Mn^{+4}O_2]_{ТВ}}{[Mn^{+3}OOH]_{ТВ}} \right) - PpH, \quad (3)$$

где E_0 - стандартный потенциал ОВ системы и $P=59,5$ мВ /2/.

В работе /3/ показано существование на границе раздела

γ - MnO_2 /водный раствор способных к ионному обмену поверхностных структурных единиц трехвалентного ($>Mn^{+3}OH$) и четырехвалентного ($\geq Mn^{+4}OH$) марганца. Увеличение потенциала E сопровождается увеличением величины адсорбции Γ катионов /3/. Анионы серной кислоты адсорбируются на структурных единицах трехвалентного марганца $Mn^{+3}OH$.

Предполагается, что $\Gamma_{SO_4^{2-}} + \Gamma_{OH^-} = [Mn^{+3}OOH]_{ТВ}$ и общая концентрация адсорбционных центров на границе раздела двух фаз $\Gamma_{max} = [Mn^{+4}O_2]_{ТВ} + [Mn^{+3}OOH]_{ТВ} = const$, где Γ_{OH^-} — поверхностная концентрация адсорбированных OH^- -ионов и $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ — адсорбированных анионов серной кислоты. Используя пакет программы /4/ проведена проверка адсорбционных моделей частиц SO_4^{2-} , HSO_4^- и H_2SO_4 на MnO_2 и установлена наилучшая адекватность экспериментальных данных следующим уравнениям ионного обмена



Путем оптимизации на ЭВМ установлены параметры E_0 , Γ_{max} и константы равновесия K_4 и K_5 соответствующих ионообменных процессов (4) и (5). С учетом процесса (4) получено: $E_0 = 1,04 \pm 0,01$ В, $\Gamma_{max} = 4,4 \cdot 10^{-6} \pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/см², $K_4 = (\Gamma_{OH^-} \cdot [SO_4^{2-}]) / (\Gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [OH^-]^2) = 1,1 \cdot 10^4 \pm 1,3 \cdot 10^4$. Соответственно для ионообменного процесса (5) имеем: $E_0 = 1,04 \pm 0,01$ В, $\Gamma_{max} = 4,3 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/см², $K_5 = (\Gamma_{OH^-} \cdot [HSO_4^-]) / (\Gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [OH^-]) = 4,8 \cdot 10^6 \pm 2,2 \cdot 10^6$.

⁴На рисунке изображены сечения в плоскости $\Gamma_{SO_4^{2-}}-E$, аппроксимирующие экспериментальные данные трехмерного прост-

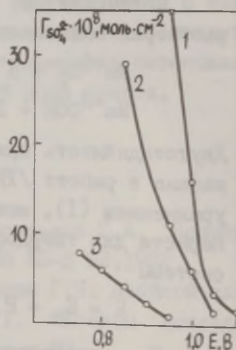


Рис. Зависимость адсорбции анионов серной кислоты от потенциала диоксидномарганцевого электрода при различных pH раствора: 1 — 1,5; 2 — 3,0; 3 — 4,0. Общая концентрация сульфат-ионов $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ М.

ранства, величин $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, потенциала E и pH исследуемого раствора в интервале $4.5 > \text{pH} \geq 1.5$. Концентрация сульфат-ионов находится в пределах от $8 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М. Из рисунка следует, что при уменьшении E , что соответствует уменьшению соотношения $[\text{Mn}^{+4}\text{O}_2]_{\text{ТВ}}/[\text{Mn}^{+3}\text{OOH}]_{\text{ТВ}}$, увеличивается $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$. В свою очередь уменьшение pH сдвигает равновесия процессов (4) и (5) в правую сторону и, следовательно, возрастает величина $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Л и т е р а т у р а

1. Сприцис А.А. Канд. диссертация, Рига, 1982, с.120.
2. Kozawa A. Manganese dioxide Symp. Proc., Tokyo, v.2, p.321.
3. Каксис А.З. Одинадцатая конференция молодых научных работников института неорганической химии. Рига, 1983, с.6.
4. Лукс И.Ф. Вычислительные методы решения научных и технических проблем лесного хозяйства. Рига: Зинатне, 1983, с.33.

АДСОРБЦИЯ ПАВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗРЯДА ИОНОВ СВИНЦА НА ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Д.Калугин, Д.Н.Грицан, Н.С.Опалева, Л.Ю.Воронко

Институт Химии Харьковского госуниверситета
им. А.М.Горького

Адсорбция органических веществ на границе раздела электрод/раствор, как правило, приводит к повышению перенапряжения разряда ионов металлов, что сопровождается снижением работы образования зародыша новой фазы и увеличением вероятности его возникновения. Следовательно, введением ПАВ в раствор электролита можно эффективно регулировать структуру электроосаждаемого металла.

В настоящей работе адсорбция ПАВ на границе раздела металл/раствор соли Pb(II) изучалась методом определения кинетических параметров электрохимического перенапряжения - тока обмена i_0 и коэффициента переноса α для катодного

процесса. Такой прием выявления адсорбционных эффектов ионов или молекул ПАВ на границе электрод/раствор мотивирован тем, что адсорбция их проявляется в кинетике установления электродного равновесия (состояния), которое можно надежно описать количественно указанными кинетическими параметрами.

Параметры i_0 и α рассчитывали из полулогарифмических поляризационных кривых, которые снимали в гальванодинамическом режиме после полного удаления кислорода из системы путем продувания раствора очищенным азотом. Исследования проводили на медном катоде и поскольку в таких условиях не соблюдается обратимость электродной системы, то i_0 и α имеют формализованный характер. Тем не менее, они позволяют характеризовать особенности поведения таких систем как автономно, так и в сочетании с другими характеристиками, например, с перенапряжением ΔE_k .

В качестве добавок исследованы различные органические ПАВ: желатина (Ж), столярный клей (СК), гидрохинон (ГХ), смачиватели ОП-10 (смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диалкилфенолов) и дибutilнафталинсульфонат натрия (НБ), а также их смеси. Электролитом служил раствор тетрафторобората (ТФБ) свинца.

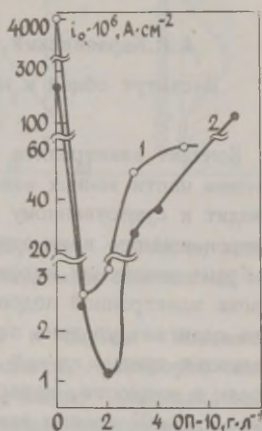
Ход зависимости i_0 от [ПАВ] для желатины и гидрохинона имеет характер ниспадающей кривой, которая с ростом концентрации соли свинца в растворе смещается в область более высоких i_0 . Снижение i_0 с ростом концентрации добавки ПАВ происходит вследствие адсорбции и увеличения степени заполнения поверхности электрода молекулами органического вещества. Более высокая степень торможения процессов, обеспечивающих электродное стационарное состояние, достигается в случае гидрохинона при концентрациях 15–20 г/л ($i_0 \approx (0,1 - 0,7) \cdot 10^{-6}$ А/см² для 0,083–0,335 М Рb(ВF₄)₂, соответственно).

Значения i_0 для Ж оказываются приблизительно на два порядка выше, чем в случае ГХ, что вполне согласуется с данными по влиянию этих веществ на ΔE_k . В растворах с Ж ΔE_k при [Рb(ВF₄)₂] = 0,335 М составляет -0,06 В, в присутствии ГХ - 0,22 В. В изученном диапазоне концентраций ПАВ и соли свинца соблюдается закономерность, согласно которой с увеличением концентрации ПАВ увеличивается ΔE_k и снижается величина i_0 .

Зависимость i_0 от [ПАВ] в случае ОП-10 имеет более сложный вид: в интервале концентраций 1+2 г/л на кривой на-

блюдается минимум со значением $i_0 = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$, а затем – резкий его подъем. Из этих данных следует, что максимальное торможение, обусловленное предельно высокой плотностью слоя адсорбата, наступает при концентрации ОП-10, равной 1–2 г/л. В дальнейшем, с ростом ОП-10 i_0 возрастает, что свидетельствует о снижении ингибирующего действия адсорбционного слоя, связанного, по-видимому, с разрыхлением его с ростом концентрации ПАВ. В согласии с этими представлениями находятся данные определения ΔE_k от [ОП-10]. Установлено, что максимальная величина ΔE_k достигается при концентрациях ОП-10 2–3 г/л. При введении в раствор, содержащий смачиватель ОП-10, добавок желатины (рис., кривая 2), эффект торможения разряда Pb^{2+} -ионов усиливается (аддитивность торможения смесью ПАВ). В результате дополнительно снижается i_0 и несколько возрастает ΔE_k (на 36–40 мВ).

Рис. Зависимость i_0 от концентрации смачивателя ОП-10 и смеси ОП-10 + Ж в ТФБ-электролите свинцевания. Исходный состав раствора: I – 2PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 0,167 М; HBF_4 (100%) 1,343 М; H_2BO_3 0,323 М; ОП-10 – 0,7 г/л; 2 – состав I + Ж 2 г/л.



Коэффициент переноса с увеличением концентрации Ж, ГХ, или ОП-10 несколько снижается, с ростом содержания соли свинца он закономерно возрастает. В случае комбинированного адсорбционного слоя, например, ОП-10 + Ж, коэффициент переноса дополнительно снижается.

Расчет i_0 , α и ΔE_k в растворах соли $\text{Pb}(\text{II})$, содержащих смеси различных по химической природе добавок, показал, что смеси органических веществ (Ж+ГХ) вызывают максимальное снижение i_0 , α и увеличение ΔE_k . Добавки смачивателя НБ к растворам, содержащим Ж, Ж+СК или Ж+ГХ, вызывают увеличение i_0 и снижают ΔE_k (случай ослабления эффекта

адсорбции смеси ПАВ).

Анализ изменения кинетических параметров и перенапряжения позволяет сделать обобщение относительно эффективности влияния адсорбционных слоев на кинетику разряда ионов свинца - наиболее эффективно тормозят рост кристаллов новой фазы и модифицируют структуру металлического слоя смеси Ж+СК, Ж+ГХ, а также ОП-ГО+Ж. Использование их в качестве ПАВ к ТФБ-электролиту позволило осадить тончайшие (0,1-0,25 мкм) компактные осадки свинца, обладающие комплексом специальных свойств при сверхнизких температурах.

КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ СОЛЬВАТАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

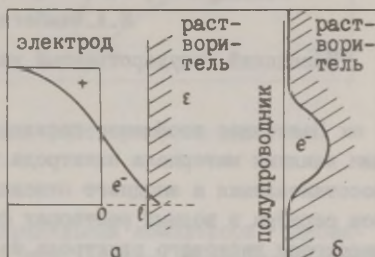
А.И.Карасевский, В.Ю.Изотов, В.В.Потоцкая

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Контакт электролита с металлом сопровождается проникновением части зонных электронов металла в растворитель, что приводит к существенному экранированию межэлектронного и электрон-ионного взаимодействия в поверхностном слое металла. Кроме изменения кулоновской и обменно-корреляционной энергии электронной подсистемы, наличие среды у границы металла сдвигает уровень потенциальной энергии электронов, проникающих в среду, на ΔU (ΔU - положение дна зоны проводимости в жидкости, которое может быть как выше ($\Delta U > 0$), так и ниже ($\Delta U < 0$) уровня вакуума), а также приводит к дополнительному нелокальному поляризационному взаимодействию электронов проводимости с нескомпенсированными электронными диполями молекул, которые индуцируются этими же электронами на межфазной границе растворителя. Как и в случае сольватации одного электрона в жидкости /1/, вследствие квантовой природы электронов, среднее значение потенциальной энергии поляризационного взаимодействия поверхностных электронов металла с растворителем имеет минимум, соответствующий определенному положению молекулярной границы растворителя l в области неоднородной электронной плотности металлической фазы. В простейшей модели металла - модели "желе", характери-

зущейся экспоненциальным спадением электронной плотности вне ионного остова (рис.а), последовательный учет изменений кулоновской, обменно-корреляционной, потенциальной и поляризационной энергий электронного газа на границе металл/растворитель позволяет определить, что в отсутствие внешнего электрического поля, при относительно небольшом значении $|\Delta U| \approx 1,6 \beta_0^{-1}$, где β_0 - параметр, характеризующий спадение электронной плотности на границе металл/вакуум [2]. Внешнее поле изменяет распределение электронной плотности на границе металла со средой, а следовательно и значение параметра β , от характера изменения которого с полем существенно зависит емкость плотной части двойного слоя.

Рис. Модели границ металл/раствор (а) и полупроводник/раствор (б).



Проведенный расчет показывает хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально наблюдаемыми значениями емкости плотной части двойного слоя.

Иная ситуация может наблюдаться в случае контакта электролита с поверхностью полупроводника, на которой имеется достаточно большая плотность двумерно делокализованных поверхностных состояний. Существенное увеличение потенциальной энергии поверхностных электронов при соприкосновении полупроводника с растворителем в ряде случаев может приводить к исчезновению двумерно делокализованных поверхностных состояний на границе полупроводник/растворитель. Однако если у границы полупроводника возникает крупномасштабная флуктуация плотности жидкости (рис.б), на которой энергия электрона ниже его энергии в зоне проводимости полупроводника, то такие поверхностные автолокализованные состояния электронов будут энергетически выгодны и могут играть важную роль при переносе заряда.

Л и т е р а т у р а

1. Карасевский А.И. Укр. физ. журнал, 1981, т.26, с.1126.
2. Smith I.R. Phys. Rev., 1983, v.181, p.522.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ДИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

А.Н.Каримов, В.Н.Стацк, И.Х.Мулдагалиева
Е.А.Мамбетказиев

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

Настоящее сообщение посвящено выяснению возможных причин влияния материала электрода на закономерности катодного восстановления и анодного окисления дипиридилных комплексов серебра в водных растворах фторида натрия методом вращающегося дискового электрода из платины и стеклоглериода.

Известно, что электроокисление ионов серебра (I) на используемых нами электродах невозможно из-за того, что электрохимические процессы выделения кислорода на этих электродах протекают при менее отрицательных потенциалах, чем электроокисление ионов серебра. Величина стандартного потенциала системы Ag^{2+}/Ag^+ равна 1,93 В /I/.

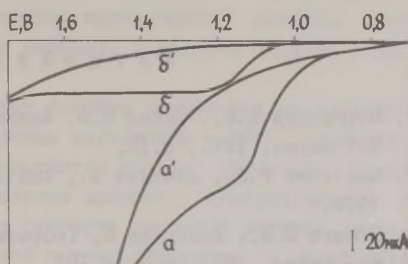
Введение в раствор, содержащего ионы одновалентного серебра на фоне фторида натрия, 2,2-дипиридила в концентрации, достаточной для образования дипиридилных комплексов серебра, приводит к появлению волны электроокисления одновалентного серебра. Возникновение анодной волны вызвано тем, что дипиридилные комплексы двухвалентного серебра, образующиеся при анодной поляризации из комплексов одновалентного серебра обладают более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с аналогичными дипиридилными комплексами одновалентного серебра /2, 3/.

Из зависимости величины предельного тока $I_{пр}$ от $\omega^{1/2}$, которая имеет прямолинейный характер, установлено, что процесс электроокисления дипиридилных комплексов одновалентного серебра на электродах из платины и стеклоглериода ли-

митируется диффузией. Определены коэффициенты диффузии дипиридилных комплексов одновалентного серебра $D = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T = 293 \text{ K}$).

По мере увеличения концентрации 2,2-дипиридила потенциал полуволны $E_{I/2}$ электроокисления дипиридилных комплексов одновалентного серебра смещается в область менее положительных потенциалов и величина предельного тока заметно понижается.

Рис. Поляризационные кривые электроокисления ионов серебра (I) на вращающихся дисковых электродах из платины (а) и стеклогуглерода (б) на фоне $0,1 \text{ M NaF} + 10^{-2} \text{ M}$ 2,2-дипиридила. Кривые (а') и (б') сняты в растворе фона на тех же электродах.



На примере окисления дипиридилных комплексов одновалентного серебра на фоне $0,1 \text{ M NaF}$ заметно проявляется влияние природы материала электрода. На рисунке представлены анодные вольтамперные кривые электроокисления комплексов серебра на платиновом (а) и стеклогуглеродном (б) электродах. Видно, что электроокисление дипиридилных комплексов одновалентного серебра на этих электродах протекает при близких потенциалах ($E_{\text{сy}} = 1,06 \text{ В}$, $E_{\text{Pт}} = 1,05 \text{ В}$).

Однако величина предельного тока на платиновом электроде существенно зависит от потенциала поляризации, тогда как на стеклогуглеродном электроде площадка предельного диффузионного тока волны электроокисления комплексов одновалентного серебра в меньшей степени зависит от потенциала. Это обстоятельство может быть связано с тем, что поверхность платинового электрода в области потенциалов электроокисления серебра покрыта оксидными соединениями платины, либо адсорбированным кислородом. На стеклогуглеродном электроде степень заполнения поверхности адсорбированным кислородом составляет 2-3% от монослоя [3/].

Электровосстановление дипиридилных комплексов одно-

валентного серебра на используемых электродах протекает обратимо и контролируется диффузией. Величина потенциала по-лувольты и предельного тока электровосстановления одновалентного серебра в водных растворах фторида натрия определяется концентрацией 2,2-дипиридила в объеме раствора. Природа этих явлений, по-видимому, имеет аналогичный характер, что и при анодных процессах.

Л и т е р а т у р а

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975, с.13.
2. Bontchev P.R., Alexiev A., Dmitrova J. *Microchim. Acta*, 1970.
3. Бончев П.В., Алексиев А. Теоретическая и экспериментальная химия, 1971, т.9, с.191.
4. Фрумкин А.Н., Пономаренко Е.А., Бурштейн Р.Х. Докл. АН СССР, 1963, т.149, с.1123.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХЕМОСОРБИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЙ

Э.В.Касаткин, Г.Ф.Потапова, О.Г.Тюрикова,
Л.И.Ларченко, Н.В.Миллер

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

В последние годы получается все больше экспериментальных подтверждений правильности выдвинутого ранее тезиса, что как избыточная прочность связи, так и недостаточная концентрация на поверхности анода промежуточных адсорбированных или хемосорбированных частиц, участвующих в реакциях электросинтеза, должна сказываться на его эффективности. Вводя в электролит те или иные добавки, разряжающиеся и адсорбирующиеся на электроде, можно управлять процессами электросинтеза при высоких потенциалах.

На VI симпозиуме мы докладывали результаты исследования по влиянию добавки KF на состояние платины в условиях анодного образования $K_4P_2O_8$ и добавки KNCS - при образовании $(NH_4)_2S_2O_8$ /1/. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения с использованием методов импульсной потенциодинамики, импедансометрии, меченых атомов (^{18}O , ^{32}P , ^{35}S) в сочетании с балансовыми измерениями, влияния компонентов электролита на состояние поверхности платины при электросинтезе персульфата аммония, надсерной кислоты и перфосфата калия.

Электросинтез названных веществ происходит на электроде, покрытом хемосорбированным кислородом (ХК) различных форм, свойства которых сказываются как на прочности связи промежуточных продуктов разряда анионов, димеризующихся в целевые продукты, так и на скорости побочной реакции выделения O_2 . Методом импульсной потенциодинамики с обработкой регистрируемых осциллограмм с помощью программ на микроЭВМ Д-3-28 и ЕС-1033 изучено влияние добавок KNCS, $(NH_4)_2CS$, $(NH_4)_2CO$, KF, HCl на кислородное заполнение в зависимости от потенциала и времени окисления, а также концентрации добавок в растворах H_2SO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 . Выявлено неодинаковое влияние добавок на различные формы ХК. Приводя к упрочнению ХК и сильно снижая количество формы ХК-2, участвующей в выделении O_2 , они резко тормозят его образование при электролизе указанных растворов. Снижение заполнения формами ХК не связано с их механическим вытеснением продуктами разряда добавок.

Разряжаясь и достаточно прочно адсорбируясь на окисленном аноде (это установлено опытами с мечеными атомами, например, для NCS^- -ионов), добавки изменяют адсорбционные свойства электрода по отношению к основным ионам электролита, приводя к изменению скоростей их дальнейших превращений. Это проявляется как в ускорении десорбции промежуточных радикальных частиц при отмывке и электролизе, так и в повышении емкости и скорости вовлечения их в реакции электросинтеза пероксосоединений и выделения O_2 .

Опытами с изотопом ^{18}O , вводимым как в воду, так и в анионы раствора, обнаружено, что в присутствии добавок роданида и хлорида доли участия воды и кислородных атомов анионов в выделении O_2 резко изменяются. Так, при получении $H_2S_2O_8$ из 6 М H_2SO_4 доля участия аниона в O_2 в присутствии 10^{-3} М NCS^- -ионов возрастает примерно на порядок. Ана-

логичный эффект обнаружен и при электролизе растворов K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Это однозначно указывает на изменение прочности промежуточных сульфат- и фосфат-радикалов с поверхностью платины, покрытой слоем хемосорбированного кислорода, промотированным продуктами разряда добавок.

Ускорение электросинтеза пероксосоединений из-за изменения свойств поверхности особенно разительно выявилось при исследовании фосфатных растворов. Впервые обнаружено, что эффективный электросинтез перфосфата возможен в присутствии низких концентраций промотора /2/. Высокие скорости электросинтеза $K_4P_2O_8$ достигаются в присутствии названных выше добавок, причем наблюдается оптимум по концентрации каждой из них (особенно эффективно применение роданида).

Исследование состояния поверхности показало, что в присутствии добавок KCl и $KNCs$ адсорбция фосфорсодержащих частиц на платине снижена как по абсолютному заполнению, так и по прочности связи, отчего, как и в присутствии $4 M KF$, не происходит накопления хемосорбционного и фазового фосфатного покрытия, понижаящего перенапряжение выделения кислорода /3/. Разряжающиеся фосфат-ионы, особенно в форме PO_4^{3-} , из-за ослабления связи с поверхностью способны активно вовлекаться в реакцию выделения O_2 и, что практически важно, в реакцию синтеза перфосфата. Как и в случае электросинтеза $H_2S_2O_8$, в присутствии промотирующей добавки роданида порядок реакции образования пероксоанионов близок к I, что, учитывая относительно большое заполнение промежуточными продуктами разряда анионов, указывает, по-видимому, на механизм электрохимической десорбции.

Таким образом, в результате исследования закономерностей адсорбции различных компонентов электролита на платиновом электроде при высоких потенциалах выявлены причины изменения селективности различных анодных реакций. Использование полученной информации позволяет целенаправленно подбирать оптимальные условия электросинтеза пероксосоединений путем регулирования электрокаталитической активности электрода продуктами разряда специально вводимых промотирующих добавок - соединений различных классов.

Л и т е р а т у р а

1. Касаткин Э.В., Миллер Н.Б., Потапова Г.Ф., Тюрикова О.Г. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.156.
2. Миллер Н.Б., Тюрикова О.Г., Лаврентьева В.Н., Касаткин Э.В., Чемоданов А.Н., Ащеулова И.И., Колотыркин Я.М. Авт.свид. СССР № 1089174.
3. Мартикян С.О., Шепелин В.А., Касаткин Э.В. Электрохимия, 1976, т.12, с.1460.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ БРОМАТ-ИОНА НА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Р.К.Кварацхелия, Т.Ш.Мачавариани, Г.Р.Кварацхелия
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Электровосстановление трудновосстанавливающегося аниона BrO_3^- , изученное, в основном, на ртутном капельном электроде, исследовано нами на электродах из различных металлов и сплавов. В таблице представлены кинетические характеристики процесса $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$ из 0,1 М растворов фонов при скорости вращения электродов 1120 об/мин. Методика подготовки электродов к измерениям описана в /1/.

Подкисление приводит к появлению новых волн бромата с менее отрицательными значениями $E_{I/2}$, сдвиг последних по сравнению с $E_{I/2}$ в 0,1 М LiCl составляет 0,1-0,41 В в зависимости от природы металла. Добавки LaCl_3 до $2 \cdot 10^{-3}$ М приводят к резкому возрастанию скорости реакции - значения $i_{\text{пр}}$ достигают 61-92% i_d , причем значения $E_{I/2}$ не претерпевают существенных изменений. В случае электрода из Cu-Hg добавки LaCl_3 приводят к сильному сдвигу $E_{I/2}$ в менее отрицательную сторону - на 0,55-0,7 В без заметного изменения $i_{\text{пр}}$. Процесс восстановления BrO_3^- протекает в режиме смешанной кинетики (электроды из Cd, Zn, Cu-Hg) или в кинетическом режиме (In, Sn, Ta). Значения порядков реакции на некоторых электродах меньше 1 (0,64-0,88 в случае In, Sn, Ta), что может быть следствием некоторой поверхностной ак-

тивности бромата на данных металлах.

Таблица

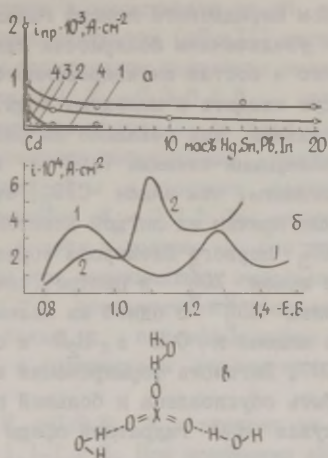
Кинетические характеристики электровосстановления
на различных металлах в 0,1 М растворах фонов

Параметр	Фон	Cd	Zn	In	Cu-Hg	Sn	Ta
$-E_{1/2, B}$	LiCl	0,86	1,29	1,02	-	0,93	0,95
	SrCl ₂	0,84	1,28	1,04	1,58	0,91	-
	NH ₄ Cl	0,77	1,09	0,88	1,61	0,73	-
$i_{пр} / i_d$	LiCl	40	27	7	-	5	1,3
	SrCl ₂	27	50	21	67	8	-
	NH ₄ Cl	44	72	41	67	16	-
$k_0, см/с$	LiCl	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-22}$	$2 \cdot 10^{-18}$	-	-	-
	SrCl ₂	-	-	-	$6,5 \cdot 10^{-12}$	-	-
	NH ₄ Cl	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-15}$	-

Процесс восстановления бромата изучен также на электродах из сплавов Cd (активного восстановителя данного аниона) с Pb, Sn, Hg, In, Zn, по разному ведущими себя в качестве электродов в данном процессе. Из рисунка видно, что и здесь наблюдаются обнаруженные нами ранее /1/ при восстановлении анионов NO_3^- и IO_3^- электрокаталитические эффекты: а) эффект резкого уменьшения скорости восстановления при добавлении к Cd малых количеств малоактивных или инертных по отношению к BrO_3^- металлов (Sn, Hg, In, Pb); б) эффект образования двух отдельных волн бромата, соответствующих компонентам сплава, на электродах из сплавов Cd с Zn, In и Hg. Эти эффекты, как показано в работе /1/, свидетельствуют о важной роли структурных особенностей металлов в процессах восстановления трудновосстанавливающихся анионов. В то же время, как видно из представленных в таблице данных, отсутствует убедительная корреляция между кинетическими параметрами процесса $BrO_3^- \rightarrow Br^-$ и такими энергетическими и поверхностными свойствами металлов-электродов, как п.н.э.,

гидрофильность, работа выхода, энергия ферми.

Рис. Поляризационные кривые восстановления BrO_3^- на фоне $0,1 \text{ M LiCl}$. Скорость вращения электрода $1120 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$, $t=20^\circ\text{C}$. а - $10^{-3} \text{ M CsBrO}_3$, 1 - Cd-Hg (-0,88 В), 2 - Cd-Sn (-0,91 В), 3 - Cd-Pb (-0,87 В), 4 - Cd-In (-0,95 В); б - I - Cd-Zn (I мас.% Zn), $10^{-3} \text{ M CsBrO}_3$; 2 - Cd-In (0,2 мас.% In), $3 \cdot 10^{-3} \text{ M CsBrO}_3$. в - схема водородных связей иона XO_3^- .



Такие экспериментальные факты, как резкое ускорение процесса в присутствии LaCl_3 и интенсификация его в растворах хлоридов щелочноземельных металлов свидетельствуют о том, что в качестве доноров протонов выступают гидратно связанные с катионами молекулы H_2O (об участии доноров протонов в лимитирующей стадии процесса свидетельствуют сдвиг $E_{1/2}$ в менее отрицательную сторону и рост $i_{\text{пр}}$ в кислых растворах). Интенсификация процесса в растворах NH_4Cl связана с протонодонорным действием ионов NH_4^+ - более сильным, чем аналогичное действие молекул H_2O .

При анализе экспериментального материала по электровосстановлению анионов галогенов XO_3^- (X - атом галогена) нетрудно заметить связь между восстановимостью последних и положением галогена в периодической системе. Так, способность к восстановлению анионов XO_3^- увеличивается в ряду $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$. Факт инертности хлората к восстановлению, известный в литературе для ртутного электрода, был подтвержден нами для всех остальных изученных электродов. Сравнение представленных в данном сообщении кинетических характеристик процесса восстановления BrO_3^- на различных электродах с аналогичными данными для иодата /I/ показывает, что последний является гораздо более активным депольризатором, чем бромат.

Активация процесса восстановления аниона XO_3^- с ростом порядкового номера галогена связана, по нашему мнению, с увеличением полярности связи X-O. Логично предположить, что в состав активированного комплекса вместе с анионом будут входить и молекулы воды, связанные с ним водородными связями, как показано на рисунке. Ясно, что анионы с более полярными связями (IO_3^- и BrO_3^-) легче образуют подобные ассоциаты, чем анион ClO_3^- , что и может быть одной из основных причин их легкой восстановимости. После принятия ионом XO_3^- первого электрона образуется неустойчивая группировка с ионом XO_3^{2-} в центре, которая распадается с взаимодействием XO_3^{2-} с одной из молекул H_2O с разрывом связей X-O в анионе и O-H в H_2O и образованием XO_2 и двух ионов OH^- . Легкость формирования активированного комплекса может быть обусловлена и большей полярностью связи O-H в молекулах H_2O гидратной сферы катионов La^{3+} .

Л и т е р а т у р а

1. Кварацхелия Р.К., Мачавариани Т.Ш. Электрохимия, 1984, т.20, с.303.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНЕ

Х.Э.Кейс, А.А.Прукс

Тартуский государственный университет

В данном сообщении приводятся данные по исследованию скорости i окисления CO на вращающемся дисковом электроде из платины в интервале pH раствора от 1 до 14. Во избежание изменения pH в реакционном слое в нейтральных растворах пользовались фосфатным буферным раствором с постоянной ионной силой. Для выяснения влияния фосфат-ионов на скорость процесса опыты проводили также в растворах NaOH , H_2SO_4 и в буферном растворе при одинаковых значениях pH.

Во всех изученных растворах i , E-кривые, снятые разверткой потенциала от $E=0$ (о.в.э.), по форме похожи, имея пик

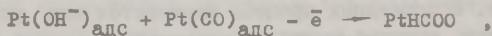
анодного тока. Однако по некоторым характеристикам они могут быть разделены на две группы в зависимости от pH раствора. Кривые, снятые в щелочных растворах ($\text{pH} \geq 11$), характеризуются менее положительным потенциалом появления анодного тока, связанного с окислением CO $E_a = 0,3-0,4$ В, зависимость тока от скорости вращения электрода ω во всей области потенциалов, менее положительным потенциалом полуволны $E_{I/2} = 0,6-0,7$ В и независимый от ω и скорости развертки v потенциалом ингибирования реакции $E_i = 0,9$ В. При низких ω наблюдаются предельные токи, и хотя с ростом ω они становятся менее выраженными, даже при максимальных использованных нами $\omega^{I/2} = 28 \text{ рад}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$ соответствуют рассчитанным предельным диффузионным токам i_d с коэффициентом диффузии $D = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и количеством участвующих в реакции электронов $n = 2$.

В растворах с $\text{pH} < 10$ $E_a = 0,9$ В, E_i зависит от ω и v и находится в интервале $1,1-1,2$ В. При понижении pH наклон восходящей ветви кривых постепенно увеличивается и не зависит от ω , область i_d отсутствует и максимальная величина тока i_m все больше будет зависеть от v и все меньше от ω . $i_m, \omega^{I/2}$ -зависимости линейны с наклоном, отвечающим $n \approx 1$ и не проходят через начало координат, а соответствуют одновременному протеканию реакции в кинетическом и диффузионном режимах.

По мнению большинства исследователей в окислении CO участвуют кислородсодержащиеся частицы (КСЧ) типа $\text{PtOH} / \text{I}-4/$, образующиеся в результате разряда OH^- -ионов в щелочной среде или из молекул воды в кислых и нейтральных растворах. Установлено /5-6/, что окисление платинового электрода протекает через несколько стадий: при $E=0,7$ В начинается обратимое образование PtOH , при $E=0,9-1,1$ В происходит необратимый процесс перестройства КСЧ (упрочнение связи с металлом) и при $E > 1,1$ В образуется фазовый оксид PtO . Сопоставление этих данных с i, E -кривыми окисления CO показывает, что в щелочных растворах реакция начинается и ингибируется при иных состояниях поверхности Pt , чем в нейтральных растворах. В последних процесс начинается при упрочнении связи PtOH и ингибируется образующимся оксидом. В растворах с $\text{pH} \geq 11$ анодный ток появляется при потенциалах двойнослойной области, где, как принято считать, электрод не окисляется и скорость процесса уменьшается при потенциале перестройства КСЧ. Проведенные нами потенциодинамические

исследования также указывают на то, что в кислых и нейтральных растворах образование на Pt КСЧ с переносом заряда не происходит при $E < 0,6-0,7$ В. По величине катодного пика снятия КСЧ при $E=0,7$ В было рассчитано количество электричества q_0 , израсходованное на восстановление электрода, предварительно окисленного при определенных потенциалах. В щелочных растворах анодный ток окисления Pt появляется сразу после снятия адсорбированного водорода и катодный пик восстановления электрода плохо выражен, перекрываясь областью выделения водорода. Отсутствие чисто двойной области в щелочных растворах подтверждается также завышенными значениями емкости платинового электрода, рассчитанными по гальваностатическим кривым при $E=0,3-0,6$ В. Следует отметить также различие между E, q -кривыми в присутствии СО в кислых и щелочных растворах - в первом случае окисление адсорбированной СО протекает при постоянном потенциале $E \geq 0,5$ В в зависимости от i , а в щелочных растворах снятие адсорбированного вещества начинается при $E = 0,3$ В и кривые заряжения до $E=0,5$ В по форме напоминают кривые окисления адсорбированного водорода. Учитывая значительное увеличение перенапряжения реакции ионизации водорода в присутствии СО такая форма E, q -кривых может указывать на некоторую роль реакции каталитической конверсии СО при его окислении в щелочных растворах.

Поляризационные кривые, снятые при $pH > 11$, трудно объяснить представлениями о протекании процесса только через стадию конверсии. Рассчитанный из области смешанной кинетики порядок реакции уменьшается от 1 в 1 М NaOH до 0,3 в растворе с $pH=10,3$. Хронопотенциометрические исследования в разомкнутой цепи показали, что СО способен восстанавливать КСЧ на Pt и скорость процесса зависит как от диффузионного потока СО, так и от природы частиц. С другой стороны, по зависимости q_0 от t можно сделать вывод, что образование PtOH при низких E довольно медленный процесс и неспособен обеспечить наблюдаемые на опыте токи превращения СО. Возможно, в стадии присоединения первого электрона участвуют также хемосорбированные OH^- -ионы, например,



и скорость реакции при быстрых стадиях адсорбции зависит как от потока OH^- , так и СО. При $pH < 10$ на восходящей ветви i, E -кривых ток не зависит от потока СО и можно считать, что

лимитирующей является образование КСЧ.

Значения $\beta \cdot n$ (где β - кажущийся коэффициент переноса), рассчитанные по наклону $E, \lg i$ -прямых при $pH > 11$ равны 0,3, в нейтральных растворах 0,18 и при $pH < 4$ увеличиваются с ростом концентрации ионов водорода до 0,8 в 0,1M H_2SO_4 . Константа скорости k_0 , пересчитанная на $E=0,6$ В, в щелочных растворах мало зависит от pH и равна $5 \cdot 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1}$, причем присутствие в растворе фосфат-ионов приводит к его уменьшению в 1,5 раза. В нейтральных и кислых растворах значения k_0 меньше и равны $1,6 \cdot 10^{-3}$ при $pH=9$ и $3 \cdot 10^{-4}$ при $pH=2,2$.

Скорость процесса экспоненциально зависит от степени заполнения Θ реагирующими частицами CO и OH. Поскольку Θ кислородсодержащими частицами, которые при низких E участвуют в процессе, а при высоких - препятствуют его протеканию, то при потенциалах ингибирования реакции уменьшение Θ_{OH} приводит и на ниспадающей ветви кривых к линейной $E, \lg i$ -зависимостям, наклон которых увеличивается с понижением pH . При $pH < 4$ i, E -зависимость выражается прямой, что может быть вызвано низкой поверхностной концентрацией участвующих в процессе веществ при столь высоких потенциалах, где адсорбция CO не описывается логарифмической изотермой.

Л и т е р а т у р а

1. Breiter M.W. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.157, p.327.
2. Gilman S.J. J. Electroanalyt. Chem., 1976, v.70, p.287.
3. Leika E.M.P. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.156, p.115.
4. Blurton K.F., Sedlak J.M. J. Electrochem. Soc., 1974, v.121, p.1315.
5. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Sharp W.B. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v.43, p.9.
6. Conway B.E., Gottesfeld S. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, v.1, p.1091.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ПЛОТНОСТИ

Н.Ф.Кизим, С.В.Добрыднев

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

Рассмотрим полярную молекулу жидкости, лежащую в переходной области границы раздела фаз. Очевидно, модуль дипольного момента молекулы будет величиной переменной, зависящей от направления вектора в пространстве. С целью нахождения среднего значения проекции вектора дипольного момента на нормаль z , мысленно опишем вокруг молекулы сферу радиуса r . Будем считать, что распределение "следов" пересечения вектора дипольного момента с поверхностью сферы равномерно по всей поверхности сферы. Такое допущение эквивалентно утверждению, что вектор дипольного момента равновероятно ориентирован по всем направлениям. Вследствие осевой симметрии относительно нормали z , число одинаковых по модулю векторов дипольного момента прямо пропорционально площади шарового пояса. Тогда среднее значение проекции вектора дипольного момента на нормаль z выразится уравнением (направление вектора по нормали z принято положительным)

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^\pi \mu(\varphi) \cos \varphi \cdot 2\pi r^2 \sin \varphi \, d\varphi = & (1) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \mu(\varphi) \cos \varphi \sin \varphi \, d\varphi . \end{aligned}$$

На основе теории жидких полярных диэлектриков выразим зависимость величины вектора дипольного момента как функцию плотности среды. Согласно соотношению Клаузиуса-Моссотти

$$R = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{\rho} , \quad (2)$$

где R - постоянная, близкая по своему физическому смыслу к молекулярной рефракции, но учитывающая кроме электронной еще и атомную поляризацию; ϵ_∞ - предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды. Используя уравнение, связывающее величину дипольного момента молекулы в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ с величиной дипольного момента изолированной молекулы μ_0

$$\mu = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \mu_0, \quad (3)$$

после несложных преобразований получим

$$\mu = \frac{1}{1 + \rho_{\text{H/M}}} \mu_0. \quad (4)$$

Для произвольной молекулы, лежащей в переходной области, примем среднее межмолекулярное расстояние в плоскости, перпендикулярной нормали z , равным l . Будем считать, что среднее межмолекулярное расстояние является линейной функцией угла φ , образованного вектором дипольного момента и осью z

$$l(\varphi) = 1 + l' l(\varphi) \cos \varphi. \quad (5)$$

Так как среднее межмолекулярное расстояние связано с плотностью среды уравнением

$$1 = C(\rho_{\text{H/M}})^{-1/3}, \quad (6)$$

где C - структурная постоянная, то принимая $C=1$, имеем

$$l(\varphi) = 6 / (1 + \frac{1}{3} 6 \rho' \rho^{-1} \cos \varphi), \quad (7)$$

где $\sigma = (\rho_{\text{H/M}})^{-1/3}$.

Из уравнений (6) и (7) выразим плотность и после подстановки в уравнение (4) получим

$$\mu(\varphi) = n \sigma^3 \mu_0 / [n \sigma^3 + n(1 + \frac{1}{3} 6 \rho' \rho^{-1} \cos \varphi)^3]. \quad (8)$$

Тогда среднее значение проекции вектора дипольного момента на нормаль z примет вид

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 I_1 / 2, \quad (9)$$

где $I_1 = \int_{-1}^{+1} n \sigma^3 x dx / [n \sigma^3 + n(1 + \frac{1}{3} 6 \rho' \rho^{-1} x)^3]$.

При определении поляризации молекул переходного слоя необходимо учесть, что число молекул n на единице плоской поверхности, перпендикулярной к нормали z , не остается постоянным по толщине слоя, а зависит от координаты z и связано с плотностью уравнением

$$n = (\rho_{\text{H/M}})^{2/3}.$$

Тогда

$$dn = \frac{2}{3} (\rho_{\text{H/M}})^{2/3} \rho^{-1/3} \rho' dz. \quad (10)$$

Из соотношений (9) и (10) следует, что поляризацию единицы поверхности можно представить в виде

$$P = \frac{I}{3} (N/M)^{2/3} \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} I_1 \rho^{-1/3} \rho' dz . \quad (II)$$

Используя известное уравнение Гельмгольца

$$\chi = \frac{4\pi n}{\epsilon_\infty} \langle \mu \rangle , \quad (I2)$$

запишем окончательное выражение для поверхностного потенциала на границе раздела фаз

$$\chi = (4\pi \mu_0 / 3) (N/M)^{2/3} \int_{-\infty}^{+\infty} I_1 \epsilon_\infty^{-1} \rho^{-1/3} \rho' dz . \quad (I3)$$

Хотя расчет по уравнению (I3) в настоящее время затруднен ввиду отсутствия в литературе надежных данных по профилю плотности в переходной области даже для самой простой границы раздела фаз, рассмотренный подход к количественной оценке межфазного скачка потенциала нам представляется перспективным.

КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОНИКЕЛИДА ТИТАНА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В.И.Кичигин, Н.И.Кавардаков, В.В.Кузнецов

Пермский государственный университет им. А.М.Горького

Легирование титана никелем приводит к снижению перенапряжения η выделения водорода в кислом и щелочном растворах /1/. На зависимости перенапряжения от состава сплава наиболее резкие изменения η имеют место при малых содержаниях Ni . В работе /1/ не приводились поляризационные кривые в кислом растворе для сплава, соответствующего по составу интерметаллическому соединению TiNi (мононикелид титана). В литературе описаны некоторые данные по катодному выделению водорода на никелиде титана только в щелочных растворах /2-4/. Авторы работы /4/ сделали вывод, что на пленочных электродах из TiNi в 0,1 М NaOH выделение водорода протекает по механизму разряд-рекомбинация при близких токах обмена обеих стадий. В работе /2/ получены указания на то, что TiNi характеризуется большими скоростями поглощения электролитически образующегося водорода.

В данной работе исследовано катодное выделение водорода на технически чистом никелиде титана (проволочный образец, диаметр 1 мм) в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (1-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 0,4 - 2,1$ при 25°C . Поверхность образцов электрохимически полировали в электролите $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HClO}_4$ (100:6). Растворы готовили из дважды перегнанной воды и серной кислоты марки "ос.ч.". Сульфат натрия несколько раз перекристаллизован из бидистиллята и прокален. Растворы деаэрировали очищенным водородом.

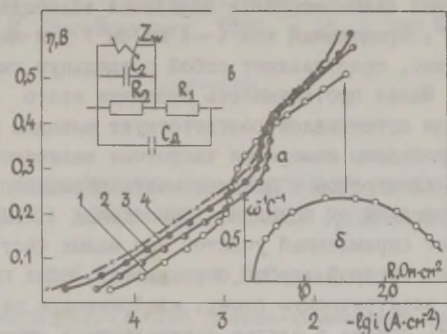


Рис. Поляризационные кривые для никелида титана в сернокислых растворах при значениях pH : 1 - 0,42; 2 - 1,12; 3 - 1,78; 4 - 2,08 (а), годограф импеданса TiNi -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $\eta = 0,51 \text{ В}$ (б) и эквивалентная электрическая схема для TiNi -электрода (в).

Катодные поляризационные кривые для никелида титана в сернокислых растворах имеют довольно сложный вид (рис.а). В диапазоне плотностей тока $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ имеется тафелевский участок, его наклон в различных опытах менялся от 0,09 до 0,12 В. На этом участке $(\partial \eta / \partial \text{pH})_1 = 40-60 \text{ мВ}$. При $i = 1-2 \text{ mA/cm}^2$ на поляризационных кривых есть участок предельного тока небольшой протяженности по шкале потенциалов. Величина данного предельного тока мало меняется с pH раствора. При перенапряжениях, предшествующих области предельного тока, на кривых дифференциальной емкости TiNi -электрода наблюдается максимум. Например, в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ максимум на C, η -кривой соответствует $\eta \approx 0,13 \text{ В}$. При $i > 1 \text{ mA/cm}^2$

до токов, близких к предельному диффузионному току ионов водорода, имеется еще один тафелевский участок с наклоном примерно 0,12 В. Здесь η зависит от pH значительно слабее, чем на первом тафелевском участке.

Теплота адсорбции водорода ΔH_a на TiNi, очевидно, меньше, чем на титане, на котором весьма вероятным механизмом реакции выделения водорода является механизм замедленной электрохимической десорбции. При определенном уменьшении ΔH_a можно перейти из области, в которой реализуется механизм замедленной электрохимической десорбции, в область механизма медленной разряд-рекомбинация /5/. Последний механизм объясняет закономерности выделения водорода на TiNi до $i \leq 1 \text{ mA/cm}^2$. Предельный ток ($\sim 1 \text{ mA/cm}^2$) для никелида титана, возможно, представляет собой предельную скорость рекомбинации. Малая протяженность площадки этого предельного тока по шкале потенциалов соответствует выводам работы /5/.

Были проведены измерения частотных зависимостей импеданса TiNi-электродов с помощью моста переменного тока. При достаточно высоком η годограф импеданса TiNi-электрода (рис.б) имеет спрямленный участок при малых частотах переменного тока, который хорошо описывается, если принять эквивалентную электрическую схему, изображенную на рис.в, и не может быть описан в случае эквивалентной схемы без диффузионного импеданса Варбурга. Приведенная эквивалентная схема (рис.в) учитывает диффузию водорода в металле /6/, и тот факт, что частотная зависимость импеданса TiNi-электрода соответствует этой электрической цепи, согласуется с данными об относительно высоких скоростях поглощения водорода мооникелидом титана /2/.

Величины параметров эквивалентной схемы для никелида титана в растворе серной кислоты приведены в таблице.

Таблица

Параметры импеданса TiNi-электрода в 0,5 М
растворе серной кислоты при 20°C

η , В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	C_2 , мкФ·см ⁻²	W , Ом·см ² ·с ^{-1/2}	C_d , мкФ·см ⁻²
0,43	5,7	14,9	66	290	27,9
0,48	4,2	3,0	185	180	28,3
0,53	2,0	0,6	290	50	26,7

Л и т е р а т у р а

1. Фандеева М.Ф., Трусов Г.Н., Гончаренко Б.А., Михеев В.С. Электрохимия, 1976, т.12, с.136.
2. Miles M.H. J.Electroanalyt.Chem., 1975, v.60, p.89.
3. Fukushima S., Tanabe H. Hydrogen Energy Progr. Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. v.2, Tokyo, 1981, p.897.
4. Machida K., Enyo M., Adachi G., Shiohawa J. Electrochim. Acta, 1984, v.29, p.807.
5. Krishtalik L.I. Adv.Electrochem.and Electrochem.Engng./ Ed. Delahay P. v.7. Intersci. Publ., 1970, p.283.
6. Кичигин В.И. Электрохимия, 1980, т.16, с.242.

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ПОВЕРХНОСТИ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ

В.Л.Клочихин, С.Я.Пшежецкий

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

Многие процессы физики адсорбции, гетерогенного катализа и электрохимии связаны с переносом заряда через границу раздела фаз. Он имеет существенное значение и для радиационной химии гетерогенных систем /1/. Тем не менее в используемых моделях переноса заряда через приграничный двойной электрический слой (ДЭС) недостаточно учитывается влияние колебательных мод частиц слоя на скорость переноса.

Флуктуации напряженности поля и толщины ДЭС, возникающие в процессе колебательных движений на границе раздела, могут оказать существенное влияние на абсолютную величину и температурную зависимость скорости переноса, поскольку она экспоненциально зависит от параметров ДЭС. Так, продольные колебания диполей, образующих двойной слой (нормально к поверхности) приводят к флуктуациям толщины слоя, а поперечные (параллельно поверхности) — к флуктуациям напряженности поля. В первом порядке малости по смещениям диполей для скорости переноса получим

$$k = A \exp \left\{ - \frac{U_0}{k_B T} \left[1 - \frac{U_0}{4k_B T} (\delta_{II}^2(T) d^{-2} + \delta_{\perp}^2(T) a^{-2}) \right] \right\}$$

$$\delta^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}; \quad \delta = \delta_{II}, \delta_{\perp}; \quad m = m_{II}, m_{\perp}; \quad \omega = \omega_{II}, \omega_{\perp},$$

где U_0 - средний скачок потенциала на границе, d - толщина ДЭС, a - расстояние между диполями, $\delta_{II}(T)$ и $\delta_{\perp}(T)$ - амплитуды тепловых колебаний продольных и поперечных мод, m_{II} , m_{\perp} и ω_{II} , ω_{\perp} - их приведенные массы и частоты. Вследствие большой величины параметра $U_0/k_B T$ ($U_0 \sim 1$ эВ, $k_B T \sim 1/40$ эВ), влияние флуктуаций длины диполей $\delta_{II}(T)$ и их смещения вдоль поверхности $\delta_{\perp}(T)$ может быть значительным и привести к неарениусовскому типу температурной зависимости.

Как известно, на скорость переноса заряда влияет также адсорбция на поверхности частиц с собственным дипольным моментом или дипольным моментом адсорбционного происхождения. В этом случае электрическое поле адсорбированного диполя изменяет локальное значение потенциала выхода заряда на поверхность. При малой концентрации адсорбированных диполей, когда их можно считать изолированными, относительное изменение тока к поверхности /2/ описывается выражением $I/I_0 = \alpha c (k_B T / \Delta U) \exp(-\Delta U / k_B T)$, где c - концентрация адсорбированных частиц на элементарную ячейку поверхности, ΔU - изменение потенциала выхода на поверхность в окрестности диполя, зависящее от плеча диполя ($\Delta U \sim b^{-2}$), α - константа порядка единицы. И в данной задаче продольное удлинение адсорбированного диполя при тепловых колебаниях оказывает существенное влияние на зарядоперенос. В первом приближении получаем выражение, аналогичное (1)

$$\Delta I / I_0 = A \exp \left\{ - \frac{\Delta U}{k_B T} \left[1 - \frac{\Delta U}{k_B T} \delta_{II}^2(T) / b^2 \right] \right\}, \quad (2)$$

$$\delta_{II}^2(T) = \frac{\hbar}{m_{II} \omega_{II}} \operatorname{cth} (\hbar \omega_{II} / 2k_B T).$$

Л и т е р а т у р а

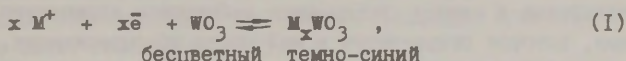
1. Пшежецкий С.Я. и др. ЭП свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с.426.
2. Тимашев С.Ф. Электрохимия, 1979, т.15, с.333.

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНКАХ

И.М.Кодинцев, Г.А.Кокарев, Е.М.Тарасевич

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

Тонкие пленки триоксида вольфрама обладают способностью обратимо изменять свой цвет под действием электрического тока, что позволяет использовать их в качестве индикаторных электродов в устройствах отображения информации - электрохромных дисплеях. Процесс окрашивания происходит за счет образования вольфрамовых бронз M_xWO_3 синего цвета по реакции



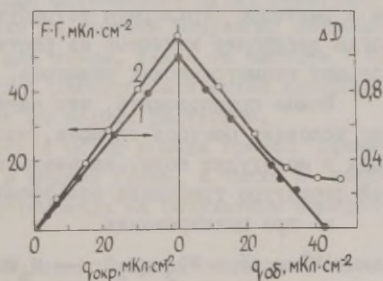
где M^+ - протон или катион щелочного металла.

Принято считать, что инжектированные в пленку оксида электроны локализуются на вольфраме, образуя центры окраски, а внедрение из раствора катионов обеспечивает электронейтральность пленки [1-3].

В настоящей работе радиоизотопным методом исследована сорбция катионов натрия из ацетонитрильных растворов электролитов на электрохромных пленках триоксида вольфрама.

Пленку триоксида вольфрама толщиной 500 нм наносили на стеклянную основу с токопроводящим покрытием методом электроннолучевого вакуумного испарения. Радиоизотопные измерения проводили в 0,1 М ацетонитрильном растворе $NaClO_4$, меченом радиоактивным изотопом ^{22}Na , в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,5 мА/см². Сорбцию катионов определяли по радиоактивности извлеченного электрода.

Рис. Зависимость оптической плотности (1) и сорбции катионов натрия (2) от количества электричества при окрашивании и обесцвечивании WO_3 в 0,1 М $NaClO_4$ в ацетонитриле.



На рисунке представлены зависимости оптической плотности пленки ΔD ($\lambda = 540$ нм) и сорбции ионов натрия Γ от количества пропущенного при окрашивании и обесцвечивании электричества. Оптическая плотность увеличивается прямо пропорционально $q_{\text{окр}}$ при окрашивании (катодный процесс) и аналогично уменьшается от $q_{\text{об}}$ при обесцвечивании (анодный процесс). Количество электричества, необходимое для изменения оптической плотности на единицу, составляет $|q_{\text{окр}}| = |q_{\text{об}}| = 41,96$ мкКл/см².

Количество сорбированных при окрашивании катионов натрия также прямо пропорционально количеству электричества и составляет $\Gamma = 56,66$ мкКл/см², что на 35% превышает $q_{\text{окр}}$. При полном обесцвечивании пленки такая же часть катионов остается в оксиде. Таким образом, при окрашивании триоксида вольфрама в пленку внедряется избыточное количество катионов, которое сохраняется в ней после обесцвечивания. Необходимо отметить, что эти катионы не способствуют образованию центров окраски, так как находятся в полностью обесцвеченной пленке.

При многократном циклировании происходит дальнейшее накопление катионов, то есть суммирование избыточных количеств натрия. За двадцать циклов в обесцвеченной пленке накапливается около 90 мкКл/см² ионов натрия.

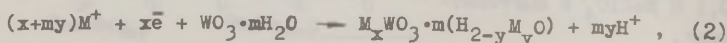
Бестоковое внедрение Na^+ происходит также и при хранении пленки в растворе в условиях разомкнутой цепи. Так, за 102198 мин (71 сутки) в пленку переходит $14,87$ мкКл/см² Na^+ .

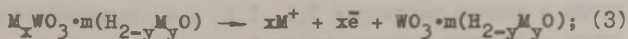
Катионы, сорбированные по бестоковому механизму, не выводятся из пленки при длительной анодной поляризации, плохо отмываются в ацетонитриле и сравнительно хорошо в воде (86% и 85,5% соответственно за 18,3 ч).

Катионы, не образующие центров окраски, могут быть переведены в активное состояние при катодной поляризации пленки в растворе перхлората тетрабутиламмония, т.е. в условиях, когда внедрение катионов из раствора не происходит из-за их больших геометрических размеров.

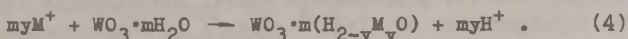
Можно предположить, что катионы, не образующие в обычных условиях центров окраски, частично замещают ионы водорода в молекулах воды, изначально координированных в аморфной структуре триоксида вольфрама по схеме

а) при циклировании





б) при хранении



Полученные результаты позволили сделать вывод, что в процессе хранения и циклирования помимо катионов, способствующих образованию центров окраски, в пленку триоксида вольфрама внедряются катионы, не образующие центров окраски, которые могут быть причиной деградации электрохромного процесса.

Л и т е р а т у р а

1. Дисплеи / Под ред. Панкова Ж. М.: Мир, 1982.
2. Оксидные электрохромные материалы / Под ред. Лусиса А.Р. Рига: Латв. гос. ун-т, 1981.
3. Козинцев И.М., Кокарев Г.А., Колесников В.А., Соколова С.М. Электрохимия, 1983, т.19, с.1137.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОМОДУЛЯЦИЯ ФАЗЫ ОТРАЖЕНИЯ, ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ, НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

В.А.Козлов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Методами электромодуляции оптического пути, электроотражения и импедансометрии как на частоте модуляции потенциала переменным напряжением или током, так и на частоте ее второй гармоники исследовалась электростатическая адсорбция ионов на свинцовом электроде из водных растворов.

Исследования проводились с целью поиска границ применимости теории Гуи-Чапмена и модели Грэма, а также в поисках влияния диффузионного потенциала на результаты импедансометрических измерений.

Измерялись потенциалы нулевого заряда свинцового элект-

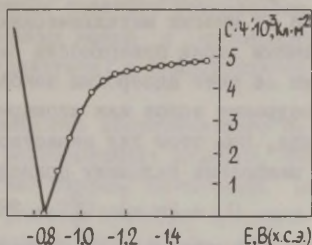
трода в водных растворах I, I, I, 2, I, 4 -валентных электролитов - фторида натрия, соляной кислоты, сульфата натрия, серной кислоты, ферроцианида калия. Концентрация электролита варьировалась от $1 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л до концентраций, при которых наблюдалась заметная специфическая адсорбция аниона, а именно $3 \cdot 10^{-3}$ для соляной и серной кислот, $1 \cdot 10^{-2}$ для ферроцианида калия, $3 \cdot 10^{-1}$ фторида натрия и I, 5 для сульфата натрия. При этих концентрациях электролитов наблюдалось смещение потенциала нулевого заряда на величину более 20 мВ от значения, измеренного в этих же электролитах при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л. При этой концентрации в растворах, содержащих ионы натрия, измеренный нами потенциал нулевого заряда равнялся $-0,82 \pm 0,01$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе КСI, а в растворах, не содержащих ионы натрия, $-0,84 \pm 0,01$ В.

В растворах, содержащих ионы натрия, нам не удалось получить гарантированно чистую металлическую поверхность свинца. Возможная причина заключается в перекрытии областей потенциалов окисления свинца и потенциалов внедрения щелочного металла. По-видимому, именно внедрением ионов натрия можно объяснить экспериментальный факт независимости потенциала нулевого свободного заряда электрода в растворах сульфата натрия от концентрации электролита, несмотря на то, что сульфат-ион проявляет значительную специфическую адсорбцию при концентрациях, превышающих $1,5 \cdot 10^{-3}$ М, что следует из экспериментов с растворами серной кислоты. Измеренный нами потенциал нулевого заряда свинца в растворах сульфата натрия не зависит от концентрации электролита в области концентраций от $5 \cdot 10^{-5}$ до 0,5 М.

Нами показано, что при больших зарядах поверхности в разбавленных растворах электролитов заметную роль играет диффузионный потенциал, возникающий при встречных потоках ионов. Результатом является дополнительное падение переменного потенциала возбуждающего сигнала в диффузионном слое электрода. Этот эффект максимален в кислотах и исчезает при равенстве чисел переноса катиона и аниона. В этих же экспериментах показано, что количество ионов, участвующих в колебательных процессах адсорбции-десорбции на электроде не зависит от частоты возбуждающего сигнала в области частот от 100 до 10000 Гц и строго соответствует представлениям Грэма о независимости емкости плотной части двойного электрического слоя от концентрации электролита при постоянном

заряде электрода.

Рис. Зависимость модуля сигнала электромодуляции оптического пути от потенциала свинцового электрода в водном растворе HCl концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М (линия) и произведения дифференциальной емкости электрода на ψ' -потенциал (кружочки). Емкость электрода



и ψ' -потенциал рассчитаны на основе закона сохранения вещества, теории Гуи-Чапмена и модели Грэма. Условия эксперимента: угол падения s -поляризованного света на электрод 80° , частота модуляции тока через электрохимическую ячейку 375 Гц, амплитуда модуляции 20 мкА (эффективных), потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl .

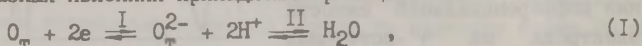
В наших экспериментах теория Гуи-Чапмена строго выполняется при всех концентрациях электролитов, если не наблюдалась специфическая адсорбция иона. Рисунок иллюстрирует строгость выполнения этой теории.

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОКСИДАХ

Г.А.Кокарев, В.А.Колесников, Ю.И.Капустин
Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных по электрохимии оксидов, которые не получили удовлетворительного объяснения с точки зрения известных в литературе гипотез. Сюда можно отнести механизм приобретения заряда и адсорбционные явления, строение двойного электрического слоя (ДЭС) и электрокатализ электродных реакций на электропроводных оксидах.

Заряжение поверхности электропроводных оксидов связано с обратимостью их по ионам кристаллической решетки. В отличие от многих металлических электродов, первично приобретенный заряд поверхности оксидов имеет тенденцию к уменьшению за счет адсорбции ионов электролита с переносом заряда, внедрения ионов или атомарного кислорода в твердую фазу оксида, при этом для нерастворимых оксидов исключительная роль в межфазных явлениях принадлежит реакции



где T указывает на принадлежность частицы к твердой фазе /I/. В соответствии с равновесием (I) выражение для гальвани-потенциала имеет вид

$$\Delta_{L}^{MO_x} \varphi = \varphi^{(MO_x)} - \varphi^{(L)} = \frac{1}{2F} \left(\mu_O^{(MO_x)} + 2\mu_{H^+}^{(L)} + 2\mu_e^{(MO_x)} - \mu_{H_2O}^{(L)} \right) \quad (2)$$

Стадия II реакции (I) pH-зависима ($\mu_{H^+}^{(L)}$). Направление и скорость протекания этой стадии определяет величину гальвани-потенциала, обусловленного изменением внешнего потенциала (ψ), ответственного за величину свободного заряда поверхности оксида в отсутствие внешней поляризации /2/.

Стадия I - электрохимическая, позволяет объяснить межфазные явления при надложении внешней поляризации за счет изменения величины $\mu_O^{(MO_x)}$ в уравнении (2). В этом случае свободный заряд поверхности оксида определяется разностью между количеством электричества, подведенного к электроду от внешнего источника, с одной стороны, и количеством электричества, затрачиваемого на электрохимическую реакцию (I) и количеством электричества, переносимого хемосорбированными ионами, с другой стороны (так называемые рассасывающие заряд реакции).

Поскольку скорости формирующих и рассасывающих реакций могут быть различными, то свободный заряд поверхности изменяется во времени, т.е. на межфазной границе оксид/раствор электролита образуется нестационарный ДЭС, причем во времени система стремится к минимуму свободного заряда поверхности. Аналитическое выражение для нестационарного свободного заряда может быть представлено в виде уравнения

$$\varepsilon_{\Sigma} = \left(\sum_0^{\tau} zF\Gamma_1 d\tau \right)_{\text{форм.}} - \left(\sum_0^{\tau} zF\Gamma_1 d\tau \right)_{\text{расс.}}, \quad (3)$$

где Γ_1 - поверхностный избыток i -го иона, τ - время контакта оксида с электролитом.

С помощью радиометрии, измерения дзета-потенциала и анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров установлено, что значительная часть адсорбированных ионов и атомарного кислорода может внедряться (или удаляться) в приповерхностный слой твердой фазы оксида.

Таким образом, слабая напряженность электрического поля в ДЭС обусловлена протеканием рассасывающих реакций, что является главной причиной отсутствия влияния потенциала на адсорбцию ионов. Кроме того, эти реакции приводят к изменению химического состава поверхностного слоя оксида, что необходимо учитывать при анализе кинетики и механизма реакций на металлоксидных электродах. Например, обогащение оксида кислородом при анодной поляризации приводит к росту химического потенциала последнего и увеличению равновесного потенциала оксида в соответствии с приложенным E от внешнего источника. Если $\tau \rightarrow \infty$, то $\Delta E = E_1 - E_p^{OK} \rightarrow 0$ (в потенциостатическом режиме ток в системе будет падать во времени).

На оксидах типа RuO_2 , IrO_2 , PtO_2 , PbO_2 и др., в противоположность платине, не наблюдается торможения анодного процесса выделения кислорода в присутствии различных классов органических соединений /3/. Это объясняется тем, что поверхность оксидного электрода не свободна от хемосорбированных ионов, что затрудняет адсорбцию органических веществ. Обнаруженная же при $pH = pH_0$ ($\Delta E = 0$) адсорбция некоторых молекулярных ПАВ /4/ не может быть отнесена к активному заполнению поверхности оксида и входит в соответствующее уравнение электрохимической кинетики, т.к. при $\Delta E \neq 0$ условие $\Gamma_{kt} = \Gamma_{an} = 0$ не реализуется /1, 5/. При отсутствии адсорбции в плотной части ДЭС органических молекул электрокаталитические свойства оксидных анодов можно связывать с возможностью окисления органики кислородом, стабилизированной решеткой оксида, при этом стадия адсорбции на поверхности оксида не является необходимой. Указанный путь электроокисления называют вторичным или косвенным. Продукты электросинтеза, которые образуются лишь в результате прямого электрохимического окисления, на оксидных электродах в водных растворах не образуются (синтез Кольбе). Поэтому в основе электрокатализа на оксидах, по-видимому, лежит реакция взаимодействия сорбированного кислорода с окисляющейся частицей (ионом, молекулой) в растворе электролита.

Л и т е р а т у р а

1. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. и др. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева, 1984, вып. 131, с. 113.
2. Ahmed S.M. In: *Oxides and Oxide Films*. Ed. Diggle I.W., N.-Y., Marcel Dekker, 1972, v.1, p.319.
3. Багоцкий В.С., Васильев Ю.В. В кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с.35.
4. Кокарев Г.А., Колесников В.А. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева, 1981, вып. 117, с. 18
5. Петрий О.А., Пшеничников А.Г. В сб.: Проблемы электрокатализа. М.: Наука, 1980, с.41.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПОДКИСЛЕННЫХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ТРИБЕНЗИЛАМИНА

Р.Г. Кокилашвили, Ю.В. Плесков, Д.И. Джапаридзе

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

В этиленгликолевых растворах кислоты на ртутном катоде в присутствии трибензиламина (ТрБА) наблюдаются каталитические токи выделения водорода /1/. В настоящем сообщении описаны обнаруженные в тех же условиях при освещении электрода фототоки, которые можно интерпретировать как стимулированное светом каталитическое выделение водорода. В обоих случаях определяющая роль принадлежит, по всей вероятности, адсорбированному на ртути катиону трибензиламмония. При этом кажущийся порог фотокаталитического тока на 1,1 эВ ниже порога фотоэмиссии электронов из металлического электрода в этиленгликоль.

Фототок измеряли на электроде в виде висящей ртутной капли. Методы очистки растворителя и детали техники эксперимента описаны в /2/.

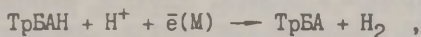
При освещении ртутного электрода в этиленгликолевых растворах веществ, которые являются акцепторами сольватированных электронов (H^+ , NO_3^-), наблюдается фотоэмиссия электронов из электрода в раствор - зависимость фототока от по-

тенциала удовлетворительно описывается законом пяти вторых /3/ с пороговым потенциалом около $-0,8$ В (против водного нас.к.э.) для света с длиной волны 365 нм. При потенциалах положительнее порогового, т.е. в условиях, когда фотоэмиссия невозможна, добавка к раствору ТрБА вызывает появление фототока. Пороговая энергия фототока составляет приблизительно 2 эВ (при потенциале $-1,1$ В), что на $1,1$ эВ ниже, чем для фотоэлектронной эмиссии. Очевидно, этот фототок имеет неэмиссионную природу. Поскольку для его появления необходимо одновременное присутствие ТрБА и H^+ , можно заключить, что в фотоэлектрохимическом процессе участвует катион трибензиламмония $ТрБАН^+$.

Кислые этиленгликолевые растворы ТрБА не поглощают видимого света. Однако весьма вероятно, что полоса поглощения ТрБА (или катиона $ТрБАН^+$), адсорбированного на поверхности ртути, может быть сильно сдвинута в сторону меньших энергий по сравнению с полосой поглощения растворенного вещества, так что свет, не поглощаясь в растворе, в то же время поглощается в адсорбционном слое ТрБА.

Нам представляется вероятной следующая схема фотопроцесса. Поглотив квант света, электрон с занятого уровня адсорбированного на электроде катиона $ТрБАН^+$ переходит на свободный уровень, расположенный приблизительно на 2 эВ выше и находящийся несколько ниже уровня Ферми металла электрода. Освободившийся уровень, поскольку он лежит намного ниже уровня Ферми, немедленно заполняется электроном из металла, что соответствует восстановлению $ТрБАН^+$ до ТрБА. (В темноте же свободный уровень не заполняется электронами металла, несмотря на то, что его энергия ниже энергии электронов на уровне Ферми, вследствие кинетических затруднений, обусловленных наличием межфазного потенциального барьера).

Таким образом, исследуемый процесс заключается в фотовосстановлении адсорбированного $ТрБАН^+$. Далее, по всей вероятности, происходит реакция



где $\bar{e}(M)$ - электрон из электрода. Полный процесс, таким образом, сводится к фотокаталитическому выделению водорода, которое отличается от наблюдавшегося ранее /1/ каталитического выделения водорода тем, что первая стадия протекает за счет энергии поглощенного света.

Л и т е р а т у р а

1. Джапаридзе Дж.И., Енукидзе Л.Г., Шавгулидзе В.В., Джапаридзе Ш.С. Электрохимия, 1980, т.16, с.472.
2. Кокилашвили Р.Г., Елецкий В.В., Плесков Ю.В., Джапаридзе Дж.И. Электрохимия, 1981, т.17, с.262.
3. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. В кн.: Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия. т.1, М.: ВИНТИ, 1978, с.3.

АДСОРБЦИЯ И МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРОКСОБОРАТА НАТРИЯ

Н.Б.Кондриков, И.Е.Ильин, Е.Ю.Киселев, И.В.Григорьева

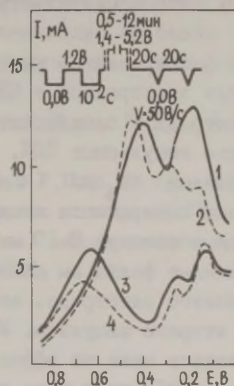
Дальневосточный государственный университет

Процесс электросинтеза пероксобората натрия (ПБН) является многостадийным и включает электрохимические и каталитические стадии. Известно, что добавки неорганических и органических веществ оказывают промотирующее влияние на выход по току (ВТ) ПБН. Механизм их действия изучен недостаточно и является дискуссионным. Рассмотрено влияние различных веществ, в основном, на вторичные реакции каталитического разложения перекисных растворов /1/. Наши исследования /2/, а также изучение электрокаталитических факторов в реакции электросинтеза пероксодисульфата аммония /3/ свидетельствуют о существенной роли в процессе электросинтеза окислителей состояния поверхности анода, адсорбции компонентов электролита и добавок, эффектов модифицирования и последействия. Адсорбция компонентов карбонатно-боратного электролита (КБЭ) неорганических и органических добавок в условиях электросинтеза пероксоборатов ранее не исследовалась.

Импульсным потенциодинамическим методом ($v = 50$ В/с) изучено состояние поверхности платинового анода (ПА) в КБЭ в интервале потенциалов 1,4-4,2 В (н.в.э.), определены суммарное заполнение поверхности хемосорбированным кислородом

(ХК) $\Theta_{\text{ХК}}^{\Sigma}$ и парциальные заполнения первой ($\Theta_{\text{ХК-1}}$) и второй ($\Theta_{\text{ХК-2}}$) формами ХК. Программа подготовки электрода и типичные катодные потенциодинамические кривые (ПДК), полученные первым и вторым импульсом, представлены на рис.

Рис. Потенциодинамические катодные кривые при $v=50$ В/с платины в растворе $0,5$ М H_2SO_4 после окисления в растворах $1,33$ М Na_2CO_3 и $0,086$ М B_2O_3 (1,3) и $1,33$ М Na_2CO_3 , $0,086$ М B_2O_3 , $7,6 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,4), снятые первым (1,2) и вторым (3,4) импульсом.



Особенностью методики снятия ПДК явилось предварительное окисление ПА при заданном потенциале в КБЭ и в присутствии добавок и последующее фиксирование импульсной катодной ПДК в растворе восстановления ($0,5$ М H_2SO_4).

Как видно из рис., на катодной ПДК, снятой первым импульсом, фиксируются два пика, соответствующие ХК-1 и ХК-2, причем последний является результатом сложения ХК-2 и двух форм хемосорбированного водорода (ХВ). Добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, как и другие из изученных неорганических и органических добавок (NH_4CNS , Na_3PO_4 , аминокусная кислота, этилендиамин N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты динатриевая соль, ацетонитрил) снижают парциальное заполнение ХК-2 в области потенциалов от $1,4$ до $4,2$ В. Для NH_4CNS такое влияние на $\Theta_{\text{ХК-2}}$ проявляется в подавлении основной конкурирующей реакции в электросинтезе ПБН - реакция выделения кислорода (РВК) /2/.

Импульсные ПДК позволяют фиксировать действие добавок в области потенциалов синтеза персоединений (выше 2 В), в то время как на поляризационных кривых (ПК) влияние большинства из них сказывается на первой ветви ПК, не соответствующей интервалам потенциалов электросинтеза.

Необходимо отметить аномальное поведение некоторых веществ NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, аминокусной кислоты в отношении заполнения ХК-1, проявляющееся в зависимости $\Theta_{\text{ХК-1}}$ от по-

тенциала окисления и концентрации добавки, что не совпадает с общим мнением о независимости $\varphi_{\text{ХК-I}}$ от состава раствора /4/. Наблюдалось также смещение потенциалов максимумов восстановления ХК-I в присутствии этих добавок в анодную сторону, что свидетельствует об изменении энергии связи ХК-I с Pt после ее окисления в КБЭ с добавкой. Эффекты последействия фиксировались нами не только по сохранению высокого ВТ после электролиза в КБЭ, содержащем анион SNS^- , и переноса электрода в электролит, не содержащий добавку, но и с помощью импульсных ПДК. Например, окисление платины в КБЭ с добавкой H_2SNS ($\tau = 120$ с) приводит к пониженному заполнению поверхности анода $\varphi_{\text{ХК-2}}$, $\Delta\varphi_{\text{ХК-2}} \approx 0,1-0,2$, сохраняется в течение 8-10 мин в КБЭ, не содержащем добавку. Отмеченные факты мы связываем с модификацией поверхности платинового электрода, которая проявляется и в формах ПДК ХВ и ХК второго импульса. Модификация поверхности платины фиксировалась нами по эффектам последействия не только для анионов SNS^- , но и ряда органических добавок - ацетонитрила, аминокислоты.

На пленочном диоксидно-оловянном аноде с титановой подложкой, легированном 5% Sb_2O_3 , в электролитах, содержащих 0,4-0,5 М SbCl_3 и 4,5-6,1 М HClO_4 после циклирования в интервале потенциалов 0,7-3,4 В изменяются электрохимические характеристики анода как в 0,1 М HClO_4 , так и в 1 М NaOH и КБЭ /5/. Повышение перенапряжения РВК в 1 М NaOH достигает 0,4-0,7 В при $i = 10^{-4} - 10^{-2}$ А/см². Причиной модификации анода, вероятно, является анодное осаждение оксида сурьмы (У) (Sb_2O_5). Прокаливание электрода при температурах выше 350°C способствует восстановлению первоначальных характеристик анода, повторное циклирование в электролите, содержащем SbCl_3 , приводит к отмеченному ранее увеличению перенапряжения РВК. Аналогичная модификация наблюдалась после циклирования пленочного анода в электролите, содержащем 0,5 М H_2SO_4 и 0,001-0,05 М PacI_2 при $v = 0,001-0,02$ В/с. Анодноосажденный Pd увеличивает электрохимическую активность анода в КБЭ, при потенциале 2,0 В плотности тока возрастают в два раза по сравнению с немодифицированным пленочным анодом.

Приведенные результаты свидетельствуют о существенной роли гетерогенных факторов, состоянии поверхности и эффектах модифицирования в реакции электросинтеза пероксобората натрия.

Л и т е р а т у р а

1. Торопцева Н.Т., Хомутов Н.Е., Виноградова Т.В. Ж.прикл. химии, 1979, т.52, с.2270.
2. Федорова Т.П., Кондриков Н.Б. В сб.: Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания "Химия кислородных соединений бора", Рига, 1981, с.147.
3. Колотыркин Л.М., Яковлева А.А., Кувинова И.Л., Клещевников А.М. Докл. АН СССР, 1984, т.275, с.920.
4. Наумов В.И., Смирнова Л.А., Афоньшин Г.Н., Тюрин Ю.М. Электрохимия, 1971, т.7, с.1872.
5. Кондриков Н.Б., Наживин Е.А., Киселев Е.Ю., Резник М.Ф. В сб.: Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания "Малознашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах". М.: Изд-во НИИТЭХИМа, 1984, с.50.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА КОНТАКТА МЕТАЛЛ/РАСТВОР НЕАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЗАРЯЖЕНИЕ

А.А.Корнышев

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Самосогласованная электронная теория трансляционной межфазной релаксации /1, 2/ предлагает интерпретацию основных особенностей кривых зависимости емкости плотного слоя от заряда электрода, альтернативную моделям молекулярного конденсатора, в том числе таких черт, как:

1. асимметрия кривой относительно п.н.э. и положительный наклон вблизи п.н.э.;
2. минимум в катодной области;
3. горб в анодной области;
4. зависимость от структуры выходящей грани электрода;
5. температурная зависимость.

Обсуждаются возможности электронной теории в комбинации с предсказаниями традиционных и новых молекулярных моделей, включая и модели антиферро-электрического спаривания между молекулами приэлектродного слоя /3/.

Л и т е р а т у р а

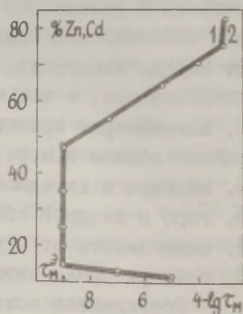
1. Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A. J. Electroanalyt. Chem., 1984, v.167, p.1.
2. Feldman V.I., Kornyshev A.A., Partenskiĭ M.B. Solid State Commun., 1985, v.53, p.157.
3. Kornyshev A.A. Solvation of a metal surface. In: The Chemical Physics of Solvation / ed. by Dogonadze R.R., Kalman E., Kornyshev A.A., Ulstrup J. Chapter 7, Amsterdam: Elsevier, 1985.

КИНЕТИКА И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ В ЩЕЛОЧНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.В.Коровин, А.А.Моргунов, С.Е.Смирнов
Московский энергетический институт

Согласно современным представлениям о строении двойного электрического слоя на металлах и экспериментальным данным диэлектрическая проницаемость двойного электрического слоя не равна диэлектрической проницаемости вакуума /1/.

Рис. Зависимость переходного времени от содержания Zn (1) и Cd (2) в сплаве.



В настоящей работе импульсным методом /2/ исследован процесс выделения водорода на поверхностных сплавах Ni-Zn и Ni-Cd в щелочных и кислых средах. По экспериментальным данным, представленным на рис., видно, что при определенном содержании Zn и Cd в сплаве время релаксации процесса выделения водорода равно времени релаксации электролита. По данным рентгеноструктур-

ного анализа было установлено, что состав сплава соответствует интерметаллидам. В качестве времени релаксации экспериментально определялось максвелловское время релаксации

$$\tau_M = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \rho, \quad (1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ρ - объемное удельное сопротивление среды.

Согласно соотношению (1) и экспериментальным данным по изменению времени релаксации от содержания Zn и Cd в сплавах и предположению, что атомы металлов в сплавах находятся не в нуль-валентном состоянии, молекулы растворителя хемосорбируются и диэлектрическая проницаемость стремится к насыщению.

Соотношение для энергии активации электрохимического процесса

$$E_a = n F \bar{V} \quad (2)$$

можно рассматривать как сумму

$$E_a = E_{\Pi}^2/2 + E_{\Pi} \bar{P}/2, \quad (3)$$

где E_{Π} - напряженность электрического слоя, \bar{P} - вектор поляризуемости диэлектрика.

Используя соотношения (1), (2) и (3), после преобразований в окончательном виде энергия активации может быть представлена выражением

$$E_a = \varepsilon \varepsilon_0 E^2_{\text{в}}/2a, \quad (4)$$

где E - потенциал электрода, $a, \text{в}$ - геометрические соотношения.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных подтверждает применимость (4) для рассматриваемых сплавов.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин В.Б., Кришталлик Л.И. Электрохимия, 1984, т.20, с.282.
2. Моргунов А.А., Смирнов С.Е. Труды МЭИ, 1983, № 604, с.69.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ РЯДА МЕТАЛЛОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ

Н.В.Коровин, О.Н.Савельева, Е.Я.Удрис

Московский энергетический институт

Ранее был установлен каталитический эффект при обработке Ni ПСК нитратами многих металлов /1/. Дальнейшими исследованиями было показано активирующее влияние анионов NO_3^- , заключающееся в частичном окислении и разрыхлении поверхности катализатора /2/. В данной работе были проведены исследования для установления влияния природы собственно катионов на свойства Ni ПСК после иммерсионной обработки его растворами сульфатов металлов. Активность Ni ПСК до и после обработки оценивалась на примере реакции катодного выделения водорода из 6 М раствора КОН. Изменение состояния поверхности Ni ПСК после обработки изучалось с помощью анодных потенциодинамических кривых. Для установления адсорбции металлов на поверхности Ni ПСК после обработки его растворами сульфатов металлов были применены метод спектрально-го анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Установлено, что обработка Ni ПСК растворами K_2SO_4 и Na_2SO_4 (I группа катионов) не влияет на каталитические и адсорбционные свойства Ni ПСК. Обработка Ni ПСК растворами сульфатов металлов, не обладающих высокой способностью к специфической адсорбции (Co, Ni, Mg и т.д.) (II группа катионов), приводит в зависимости от концентрации к пропорциональному снижению количества всех форм адсорбционного водорода. При этом активность катализатора возрастает незначительно ($\Delta\eta_{\text{H}_2} = 5-30$ мВ). Обработка Ni ПСК растворами сульфатов металлов, обладающих способностью к значительной специфической адсорбции (Cd, Pb, Hg и др.) (III группа катионов) приводит к практически полной сверхэквивалентной десорбции средне- и прочносвязанного водорода с поверхности катализатора. При этом наблюдается значительное повышение активности Ni ПСК ($\Delta\eta_{\text{H}_2} = 30-100$ мВ). Физико-химическими методами анализа установлено, что при обработке Ni ПСК в третьем и втором случаях имеет место специфическая адсорбция на его поверхности, причем при обработке Ni ПСК в третьем случае адсорбция металлов полностью необратима.

Совокупность экспериментальных данных и физико-химических методов анализа позволяет прийти к выводу, что обработка Ni ПСК в растворах сульфатов металлов, обладающих значительной специфической адсорбцией (III группа катионов) изменяет электронную структуру поверхности Ni ПСК таким образом, что последняя становится значительно более активной в реакции катодного выделения водорода.

Л и т е р а т у р а

1. Коровин Н.В., Козлова Н.И., Савельева О.Н., Лапшина Т.В., Куменко М.В. Докл. АН СССР, 1981, т.257, с.149.
2. Савельева О.Н., Удрис Е.Я. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии, т.II, Москва, 1982, с.140.

ДИФфуЗИОННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ И ДВОЙНОСЛОЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Г.А.Корчинский

Винницкий политехнический институт

Переменный ток проходит через границу раздела электрод/электролит благодаря течению электрохимической реакции (фарадеевский ток i_F) и зарядению двойного электрического слоя (нефарадеевский ток i_D). При определенных условиях нефарадеевским током пренебрегают. В связи с этим имеет важное значение определение вклада нефарадеевского тока в процесс электрохимического диффузионного выпрямления.

Для решения этой задачи используем уравнения электрохимической кинетики окислительно-восстановительной системы

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_R(t)}{c_R^0} e^{\beta nFE/RT} - \frac{c_O(t)}{c_O^0} e^{-\alpha nFE/RT} \quad (1)$$

и диффузии

$$\frac{\partial c_{O,R}}{\partial t} = D_{O,R} \cdot \frac{\partial^2 c_{O,R}(x,t)}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где c_O^0 и c_R^0 - объемные концентрации окислителя O и восстановителя R. $c_R(t)$ и $c_O(t)$ - поверхностные концентрации, которые изменяются во времени по определенному закону, другие обозначения общеприняты.

При отсутствии химической реакции и достаточно быстрой электрохимической реакции $i_0 \rightarrow \infty$ диффузия окислителя и восстановителя определяет скорость суммарного электродного процесса, а уравнение (I) переходит в соотношение

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(t) c_R^0}{c_R(t) c_O^0} . \quad (3)$$

Распределение концентраций вблизи поверхности электрода под действием переменного синусоидального тока, проходящего через электрохимическую ячейку, определяем путем решения уравнения (I) на основании граничных условий

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c^0 ; \quad -D \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i_a}{nF} \sin \omega t = \frac{i_s}{nF} .$$

Считаем, что в растворе имеется избыток индифферентного электролита, а поэтому явлением миграции можно пренебречь. При этих условиях получаем выражение для распределения концентрации /I/

$$c_{O,a}(x, t) = c_{O,R}^0 \pm \frac{i_a}{nF\sqrt{D\omega}} e^{-x\sqrt{\omega/2D}} \cdot \sin(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x - \frac{\pi}{4}) \pm \quad (4) \\ \pm \frac{i_a R C_d \sqrt{\omega}}{nF\sqrt{D}} e^{-x\sqrt{\omega/2D}} \cdot \cos(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \nu) ,$$

где i_a - амплитудная плотность переменного тока, R_c - модуль полного электродного импеданса, C_d - емкость двойного электрического слоя, ω - циклическая частота.

Используя соотношения (3) и (4), выражения для диффузионного выпрямления представим в следующем виде

$$\Delta E_R = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - (P_O - P_{O,C} \cos \nu)^2 - P_{O,C}^2 \sin^2 \nu}}{1 + \sqrt{1 - (P_{R,C} \cos \nu - P_R)^2 - P_{R,C}^2 \sin^2 \nu}} , \quad (5)$$

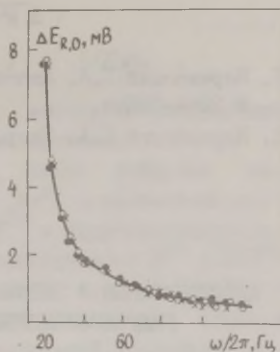
где ΔE_R - выпрямление потенциала

$$P_R = \frac{i_a}{c_O^0 nF \sqrt{D_O \omega}} ,$$

$$P_O = \frac{i_a}{c_O^0 nF \sqrt{D_O \omega}} \quad \text{и} \quad P_{O,C} = \frac{i_a R C_d \sqrt{\omega}}{c_O^0 nF \sqrt{D_O}} ; \quad P_{R,C} = \frac{i_a R C_d \sqrt{\omega}}{c_R^0 nF \sqrt{D_R}} ,$$

которые зависят от строения двойного электрического слоя. Причем двойнослойные эффекты в уравнении учитываются с помощью следующих трех параметров - емкости двойного слоя, модуля полного электродного импеданса, сдвига фаз между током и напряжением.

Рис. Зависимость диффузионного выпрямления от частоты переменного тока при $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $D_R = 6 \cdot 10^{-6}$ см²/с; $n = 1$; $i_a = 0,2$ А/см²; $R_c = 5$ Ом/см²; $c_0^0 = c_R^0 = 0,1$ М; $\nu = \pi/3$ и различных C_d : $\times - 10^{-5}$; $\circ - 3 \cdot 10^{-5}$; $\bullet - 6 \cdot 10^{-5}$ мкФ/см².



С помощью ЭВМ ЕС-1022 вычислено влияние этих параметров на диффузионное выпрямление для различных значений C_d , ν и R_c . На рис. представлена теоретическая зависимость ΔE_R от ω для различных значений C_d . Как видно из рисунка, влияние двойного электрического слоя мало. Уравнение (5) можно записать в виде

$$\Delta E_R = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha_C \varepsilon / D_0}}{1 + \sqrt{1 - \alpha_R \varepsilon / D_R}}, \quad (6)$$

где $\varepsilon = 1 - 2C_d R_c \omega \cos \nu + (R_c - C_d \omega)^2$, для фарадеевского тока

$$\alpha = \frac{i_a^2}{(c_0^0)^2 n^2 F^2 \omega}, \quad \alpha_R = \frac{i_a^2}{(c_R^0)^2 n^2 F^2 \omega}.$$

В принципе решена задача для случая, когда импеданс электрод-электролит складывается из параллельно включенных импеданса Варбурга и двойного электрического слоя, но предлагается измерять не импеданс межфазной границы, а среднее отклонение потенциала электрода от равновесного значения при контролируемом переменном токе. При $\varepsilon \approx 1$ уравнение (6) переходит в уравнение, которое удобно использовать для оп-

ределения коэффициентов диффузии /2/.

Данная теория позволяет одновременно определить коэффициенты диффузии окислителя и восстановителя, что имеет принципиальное значение.

Л и т е р а т у р а

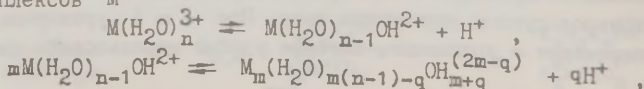
1. Корчинский Г.А. Депонировано в ВИНТИ, 27 авг. 1975 г., № 2544-75Деп.
2. Корчинский Г.А. Теор. и exper. химия, 1971, т.7, с.394.

АДСОРЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.Н.Коршунов, Н.С.Захаркина, Т.М.Овчинникова, С.Л.Фукс
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Кировский политехнический институт

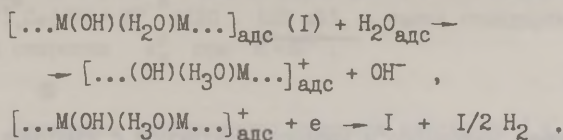
Детализирован механизм процесса каталитического электровыделения водорода (КЭВ) на ряде твердых катодов (платина, индий, цинк, амальгамированная медь) из водных растворов, содержащих гидролизующиеся катионы (Er^{3+}). Установлено, что в кислой среде при концентрации Er^{3+} $c_{\text{M}^{3+}} = 10^{-4} - 10^{-2}$ г-ион/л на i, E -кривых идентифицируются две волны, первая из которых отвечает разряду ионов H_3O^+ , а высота второй, каталитической волны оказывается примерно пропорциональной $c_{\text{M}^{3+}}$. С другой стороны, в неподкисленных электролитах зависимости тока i от времени t обнаруживают отклик на присутствие Er^{3+} при гораздо меньших концентрациях, начиная уже с $10^{-8} - 10^{-7}$ г-ион/л. Подобное различие в степени проявления КЭВ истолковано нами на основе следующих соображений:

а) При достаточно отрицательных E в рассматриваемых условиях имеет место полимеризация гидролизованых форм аквакомплексов M^{3+}



ведущая к возникновению на поверхности электрода гидроксо-матрицы.

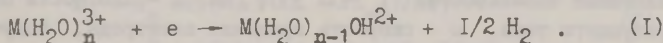
б) Упомянутая матрица становится причиной КЭВ, ускоряя разряд молекул воды по мостиковому механизму



в) Структура, следовательно и электрокаталитические свойства пленки зависят от условий ее синтеза.

При очень малых значениях $c_{M^{3+}}$ поток диффузии неспособен обеспечить подачу катионов Er^{3+} в количестве, достаточном для сшивания мономеров MON^{2+} в гидроксо-сетку, поэтому полимеризации подвергаются, вероятно, ионы M^{3+} и MON^{2+} , уже бывшие электростатически втянутыми в пределы двойного электрического слоя. Толщина возникшей подобным образом пленки в ходе электролиза остается небольшой, поскольку последующее протекание процесса КЭВ обуславливает повышение pH в приэлектродной зоне, что препятствует, вследствие объемного выпадения $M(OH)_3$, участию аквакомплексов M^{3+} в стадии разряда и встраиванию мономеров MON^{2+} в структуру пленки. Тем самым донорами протонов в описанной ситуации оказываются преимущественно молекулы H_2O .

Если концентрация Er^{3+} существенно увеличивается, в процесс полимеризации успевают вовлекаться также и катионы, находящиеся в диффузионном слое. Формирование матричной сетки происходит теперь столь быстро, что преобладающая часть диффундирующих к катоду ионов $M(H_2O)^{3+}$ подвергается разряду на модифицированной поверхности электрода



Возникшие в ходе КЭВ мономеры MON^{2+} , наряду с $M(OH)_3$ представляют материал для построения более рыхлой надстройки, расположенной на первично возникшей двумерной гидроксо-сетке. При дальнейшем увеличении $c_{M^{3+}}$ электровыделение H_2 по схеме (I) становится преобладающим, одновременно имеет место изменение свойств адсорбированной полимерной пленки за счет утолщения надстройки. Последнее может обусловить как ухудшение электрокаталитических характеристик матрицы, так и приобретение пленкой способности к ингибированию протека-

ния ряда других электродных реакций.

Характер зависимости процесса КЭВ от природы металла-подложки определяется величиной водородного перенапряжения и степенью сцепления пленки с поверхностью катода.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО И АНОДНОГО ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ (III) И ЦЕРИЯ (IV) НА ПЛАТИНОВОМ И ИРИДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

В.И.Кравцов, Г.К.Столяров, А.В.Тарелкин

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

Оксиды металлов оказывают значительное влияние на кинетику электродных реакций в системах металл-оксид металл-раствор /1-4/. Примером подобных реакций являются электровосстановление церия (IV) и электроокисление церия (III) на платиновом электроде, покрытом примерно монослоем адсорбированного кислорода /2, 5, 6/.

В настоящей работе рассматриваются стационарные поляризационные кривые на вращающихся дисковых электродах из платины и иридия в растворах 0,5 и 3 М H_2SO_4 , содержащих $Ce(SO_4)_2$ и Ce^{3+} , $CeHSO_4^{2+}$ /5, 7/. Общая концентрация ионов церия составляла 10^{-2} М.

При 25°-50°C потенциал неполяризуемых платинового и иридиевого электродов линейно зависел от $\lg\{[Ce(IV)] / [Ce(III)]\}$ в соответствии с уравнением Нернста. Исходя из линейных зависимостей $i^{-I} - \omega^{-I/2}$, где i - плотность поляризующего тока, ω - скорость вращения электрода, полученных при разных потенциалах электрода E и концентрациях комплексов $Ce(IV)$ (c_0) и $Ce(III)$ (c_R), с помощью уравнения

$$i^{-I} = [zF(k_K c_0 - k_A c_R)]^{-I} [I + I,6Iv^{I/6} (k_K D_0^{2/3} + k_A D_R^{2/3}) \omega^{-I/2}] \quad (I)$$

были рассчитаны константы скорости катодного (k_K) и анодного (k_A) процессов. Коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм D_0 и D_R определяли из хронопотенциограмм. Константы скорости k_K и k_A зависели от концентрации комплексов церия, а их логарифмы изменялись по линейному

закону с изменением потенциала электрода. В таблице приведены средние значения (из 4-10 опытов) коэффициентов переноса α' и β' , определенные из наклонов линейных участков $E, \lg k_k$ и $E, \lg k_a$ вблизи формального потенциала системы $Ce(IV), Ce(III) E^{O'}$ ($\pm 20 - 120$ мВ), а также стандартной константы скорости k_s^0 при $E = E^{O'}$.

Таблица

Каждые коэффициенты переноса катодного (α') и анодного (β') процессов и константа скорости k_s^0 системы электрод/ $Ce(IV), Ce(III)$

Электрод, раствор	t, °C	α'	β'	$\alpha' + \beta'$	$-\lg k_s^0$
Pt, 3 M H_2SO_4	25	0,20±0,01	0,42±0,01	0,62	3,47±0,11
	40	0,21±0,01	0,45±0,01	0,66	3,19±0,10
	50	0,27±0,01	0,49±0,02	0,76	2,99±0,12
Pt, 0,5 M H_2SO_4	50	0,32±0,02	0,16±0,01	0,48	3,44±0,07
Ir, 3 M H_2SO_4	25	0,13±0,02	0,33±0,01	0,46	2,92±0,03
	50	0,26±0,04	0,41±0,03	0,69	2,73±0,09

Как в случае платинового, так и иридиевого электродов $\alpha' + \beta' < 1$, причем с увеличением температуры сумма $\alpha' + \beta'$ возрастает. Считая, как и в работе [3], что энергия активации медленной электрохимической стадии зависит от скачка потенциала между адсорбированными на электроде атомами кислорода и раствором, константы скорости k_k и k_a можно выразить уравнениями

$$k_k = k_s^0 \exp[-\alpha F(\Delta E - \Delta E_{MO})/RT] \quad (2)$$

$$k_a = k_s^0 \exp[(1-\alpha)F(\Delta E - \Delta E_{MO})/RT] \quad ,$$

где ΔE - изменение общего скачка потенциала на границе электрод-раствор ($\Delta E = E - E^{O'}$), $\Delta E_{MO} = E_{MO} - E_{MO}^{O'}$, где E_{MO} и $E_{MO}^{O'}$ - скачки потенциала в оксидном слое при потенциалах электрода соответственно E и $E^{O'}$, α - истинный коэффициент переноса электрохимической стадии. Возможные изменения ψ_1 -потенциала и некулоновских составляющих стандартной свободной энергии адсорбции комплексов $Ce(IV)$ и $Ce(III)$ ради простоты не учитываются.

Из уравнений (2) следует

$$\alpha' = \alpha(I - \partial \Delta E_{\text{МО}} / \partial \Delta E); \quad \beta' = (I - \alpha)(I - \partial \Delta E_{\text{МО}} / \partial \Delta E). \quad (3)$$

Если α' и β' определены при одном и том же E , либо мало отличающихся значениях E , то из уравнения (3) получаем

$$\alpha' + \beta' = I - \partial \Delta E_{\text{МО}} / \partial \Delta E. \quad (4)$$

Увеличение суммы $\alpha' + \beta'$, наблюдаемое с возрастанием температуры может обуславливаться как уменьшением производной $\partial \Delta E_{\text{МО}} / \partial \Delta E$, так и увеличением степени проникновения в слой адсорбированного кислорода сульфат-ионов, непосредственно связанных с поверхностным атомом металлического электрода и ионом церия (III) или церия (IV). В последнем случае будет реализоваться внутрисферный механизм и сумма кажущихся коэффициентов переноса одноэлектронной реакции, определенных при одной и том же потенциале, должна быть равна I. Соотношение (4) при этом неприменимо, поскольку его следует использовать при наличии на поверхности электрода инертного слоя адсорбированного кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Makrides A.C. J.Electrochem.Soc., 1964, v.111, p.392.
2. Kohl P., Schultze J.W. Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1973, B.77, S.953.
3. Galizzioli D., Trasatti S. J.Electroanalyt.Chem., 1973, v.44, p.367.
4. Наумов В.И., Изотова В.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.258.
5. Кравцов В.И., Столяров Г.К. Электрохимия, 1978, т.14, с.396.
6. Кравцов В.И., Столяров Г.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.196.
7. Кравцов В.И., Столяров Г.К., Ижак О.А. Ж. неорг. химии, 1979, т.24, с.3254.

ИЗУЧЕНИЕ МНОГОСТАДИЙНЫХ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
МЕТОДОМ ФАРАДЕЕВСКОГО ИМПЕДАНСА

А.А.Кузнецов, Л.С.Козловская

Днепродзержинский индустриальный институт
им. М.И.Арсеничева

Последовательное применение метода фарадеевского импеданса для определения механизма электродного процесса при допущении априорной независимости тока заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) и тока собственно электродного процесса можно разбить на следующие этапы:

1. Синтез эквивалентной схемы замещения, соответствующей экспериментальным данным в широком интервале частот и расчет ее параметров /1/.

2. Сопоставление выражения для импеданса (адмиттанса), полученной электрической схемы с выражением для импеданса (адмиттанса) той или иной теоретической модели электродного процесса и выбор модели наиболее адекватной реальному процессу.

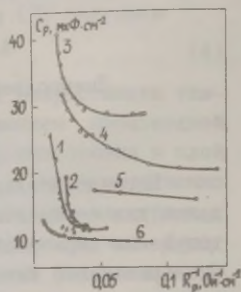
3. Установление связи между элементами эквивалентной схемы и параметрами электродного процесса /1/.

В настоящей работе предприняты попытки: а) решить задачи 1 и 2 этапов при изучении катодного выделения водорода на железном и никелевом электродах из 0,5 М H_2SO_4 ; б) решить задачу 1 этапа при изучении электровосстановления кислорода и перекиси водорода из 0,025 М Na_2SO_4 на вращающемся дисковом железном электроде, свободном от оксидных пленок. Исследовано также влияние 2,7-диметилхинолина (ДМХ) и β -нафтола (β -н) на параметры импеданса железного электрода в 0,5 М H_2SO_4 . При соответствии экспериментальных годографов импеданса простым эквивалентным схемам удобно представлять опытные частотные спектры в координатах $C_p - R_p^{-1} / 2/$.

В этих координатах годографы упрощенных моделей вырождаются либо в точку, либо имеют вид прямой. На рис. представлены частотные спектры импедансов изученных процессов. При определении составляющих импеданса восстановления O_2 и H_2O_2 принимали, что электродный процесс в фоновом растворе протекает независимо от изучаемой реакции. Из рис. следует, что

в чистых растворах годографам импеданса исследованных процессов должны отвечать сложные эквивалентные схемы.

Рис. Годографы импеданса а) электровосстановления $I - O_2$ ($p=I$ атм), 2 - $I,3 \cdot 10^{-4}$ М H_2O_2 на железном ВДЭ из $0,025$ М H_2SO_4 ; б) 3 - выделения H_2 из $0,5$ М H_2SO_4 на никеле; в) 4 - выделения H_2 из $0,5$ М H_2SO_4 на железе с добавками: 5 - $5 \cdot 10^{-4}$ М ДМХ и 6 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М β -нафтола.



Синтез эквивалентных схем замещения проводили графоаналитическим методом путем повторения операции обращения деление по второй форме Кауэра /3/. При таком способе из опытных частотных характеристик активной и реактивной составляющих импеданса в различных комплексных плоскостях последовательно выделяются поперечные и продольные элементы лестничной электрической цепи.

Экспериментальные годографы импеданса выделения H_2 на никеле и железе из $0,5$ М H_2SO_4 отвечают одной и той же электрической схеме, которая идентична схеме, полученной при изучении восстановления H_2 на железе из растворов КОН /4/. Эта схема содержит в одной из ветвей частотно-зависимый элемент - импеданс Варбурга, отражающий протекание на электроде некоторого диффузионного процесса.

Модели импеданса катодного восстановления водорода, учитывающие диффузионные ограничения на какой-либо стадии (стадиях) процесса, можно разбить на две группы. К первой относятся те модели, в которых конечная скорость диффузионного потока наблюдается на одном из основных маршрутов. Вторую группу представляют модели, учитывающие диффузионные ограничения на одном из нескольких параллельных маршрутов на стадии удаления адсорбированных атомов H. При сопоставлении синтезированной эквивалентной схемы с электрическими цепями моделей первой и второй групп сделан вывод, согласно которому экспериментальные данные описываются моделью, принад-

лежащей ко второй группе. В этой модели удаление атомов Н происходит по двум параллельным маршрутам – электрохимической десорбции и рекомбинации. Молизация атомов водорода по одному из этих механизмов происходит на активных центрах, куда атомы Н поставляются путем поверхностной диффузии /5/. В пользу такого вывода свидетельствуют результаты измерений импеданса железного электрода в 0,5 М H_2SO_4 в присутствии ДМХ и β -н. Добавки ДМХ к раствору изменяют механизм выделения водорода и в эквивалентной схеме исчезает частотно-зависимый элемент (рис.). Адсорбционные слои β -н не влияют на вид электрической схемы. Однако с увеличением степени заполнения поверхности электрода молекулами добавки возрастают значения постоянной $W_{\text{г}} \tau_{\text{урга}}$. Последнее можно объяснить торможением процесса поверхностной диффузии атомов Н.

Экспериментальные частотные спектры импедансов электровосстановления O_2 и H_2O удалось реализовать в виде электрических схем, сделав предположение, что в присутствии O_2 и H_2O_2 происходит изменение емкости ДЭС, вследствие адсорбции на электроде частиц, которые не принимают участия в электродном процессе.

Л и т е р а т у р а

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
2. Кузнецов А.А. Электрохимия, 1983, т.19, с.1107.
3. Толстов Ю.Г. Теория линейных электрохимических цепей. М.: Высшая школа, 1978.
4. Шавкунов С.П., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Электрохимия, 1983, т.19, с.706.
5. Кузнецов А.А. Электрохимия, 1984, т.20, с.1310.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ
РАЗРЯДА ИОНОВ Cd^{2+} , Al^{3+} И Cr^{3+}

В.В.Кузнецов, О.В.Федорова, С.С.Кучеренко,
Л.Г.Боженко, Л.М.Скибина, А.И.Николаев

Ростовский государственный университет им. М.А.Суслова
НИИ физической и органической химии

Для теории элементарного акта электродных реакций, а также для решения практических задач по подбору электролитов оптимального состава значительный интерес представляют исследования электрохимического разряда ионов в растворителях с различными диэлектрическими проницаемостями и в их смесях. Электровосстановление ионов кадмия изучали в сульфатно-перхлоратных растворах с концентрацией ДМФА от 0 до 9,1 М. Осциллограммы потенциал-время, снятые по методике работы [1], использовали для расчета переходного времени τ и определения начальной поляризации ΔE_H . Из зависимости ΔE_H от $\lg i$ определяли коэффициенты переноса α и токи обмена i_0 (таблица).

Таблица

Зависимость кинетических параметров реакции
разряда ионов кадмия от содержания ДМФА в
электролите 0,01 М CaSO_4 + 0,1 М LiClO_4

с ДМФА, М	$-\Delta E_H, \text{В}$ ($i=10 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$)	α	$i_0,$ $\frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$	$\tau, \text{с}$ при $i, \text{мА}/\text{см}^2$				
				6	8	10	12	14
0	0,03	0,09	7,3	4,38	2,38	1,38	1,13	0,81
1,3	0,12	0,13	2,7	3,38	1,94	1,32	1,0	0,75
2,6	0,14	0,14	2,1	3,0	1,56	1,30	0,94	0,63
3,9	0,28	0,13	0,56	3,19	1,63	0,87	0,63	0,5
5,2	0,26	0,12	0,94	2,0	1,25	0,75	0,50	0,37
6,5	0,30	0,08	1,41	2,81	1,88	1,18	0,63	0,5
7,8	0,35	0,06	1,84	1,94	1,06	0,56	0,44	0,31
9,1	0,40	0,05	2,1	1,88	1,0	0,50	0,36	0,31

В присутствии ДМФА поляризация достаточно велика и с ростом $c_{\text{ДМФА}}$ возрастает. Линейный характер зависимости ΔE_H от $\lg i$ свидетельствует о том, что, независимо от $c_{\text{ДМФА}}$, в начальные моменты времени определяющей скоростью стадий электродного процесса является реакция разряда-десольватации. С течением времени в приэлектродной зоне происходят концентрационные изменения и процесс описывается уравнением /2/

$$i \cdot t^{1/2} = \frac{1}{2} z F \pi^{1/2} D^{1/2} c_0 \left[1 - \frac{i}{k c_0} e^{-\alpha z F (\Delta E - E_p) / RT} \right], \quad (I)$$

что следует из линейной зависимости величин $i t^{1/2}$ от i и их уменьшения с ростом i при небольших ΔE . По достижении τ величины $i \tau^{1/2}$ для водного электролита не зависят от i , тогда как в случае смешанного растворителя наклон $i \tau^{1/2}$, i -кривых к оси i сохраняется и определяется величиной $c_{\text{ДМФА}}$ (таблица).

Исследование зависимости токов обмена от концентрации ДМФА, характеризующейся наличием минимума при $c_{\text{ДМФА}} = 3,9 \text{ M}$, свидетельствует о двух механизмах электродной реакции (*). Расчет порядков реакций по ДМФА показывает, что при его концентрациях до 4 M происходит разряд ионов Ca^{2+} через пленку адсорбированных на катоде молекул ДМФА, замедляющийся по мере увеличения $c_{\text{ДМФА}}$. О существенной роли адсорбционных явлений на электроде в этих условиях свидетельствует возрастание зависимости величины $i \tau^{1/2}$ от i /3/. При концентрации ДМФА 4-9 M на электроде происходит восстановление комплексного иона, в состав которого входят 3 молекулы ДМФА. Зависимость $i \tau^{1/2}$ от i практически параллельна оси i , что указывает на отсутствие диссоциации комплекса.

Опытные данные находят удовлетворительное объяснение в рамках теории элементарного акта электрохимических реакций /4/

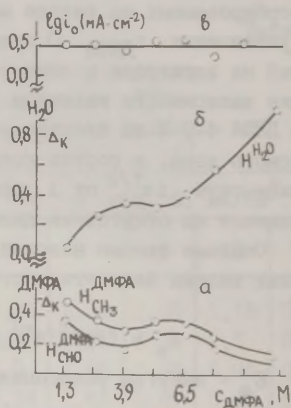
$$E_s = (ne)^2 (a^{-1} - r^{-1}) (\epsilon_0^{-1} - \epsilon_s^{-1}), \quad (2)$$

где E_s - энергия реорганизации растворителя, a - радиус

*) Экстремальный характер i_0 , состав-кривой при электровосстановлении ионов кадмия из иодидных растворов в смеси вода-ДМФА отмечался ранее /2/, однако в отличие от рассмотренной нами системы, при $c_{\text{ДМФА}} = 4 \text{ M}$ на кривой наблюдался максимум.

иона, r – расстояние иона до электрода, ϵ_0 и ϵ_s – соответственно электронная и статическая проницаемости среды; как следствие преобладающего влияния состава растворителя на величину $(a^{-1} - r^{-1})$. При $c_{\text{ДМФА}} < 4$ М ион металла преимущественно сольватируется молекулами воды, тогда как молекулы ДМФА преимущественно адсорбируются на электроде ($a = \text{const}$, r – растет). При $c_{\text{ДМФА}} > 4$ М возрастает степень участия молекул неводного растворителя в формировании сольватной оболочки разряжающегося иона (a – растет, $r = \text{const}$). Одновременно, как это следует из данных импедансных измерений, снижается величина его адсорбции на электроде. Последний факт связывается нами с процессом структурообразования в смешанном растворителе, наиболее интенсивно протекающем при $c_{\text{ДМФА}} = 3,9$ М (рис. а, б). Высказанные предположения нашли определенное подтверждение в опытах по электровосстановлению Cd из водно-диметилформаидной смеси, содержащей салицилаль-анилин (СА). Последний в силу особенностей своего строения способен предпочтительно участвовать в процессах ионной и электродной сольватации. В этих условиях зависимость i_0 от состава растворителя практически отсутствует (рис. в).

Рис. Зависимость величины химического сдвига координации Δ_k в ПМР-спектрах ДМФА (а) и воды (б) в присутствии 10^{-2} М Ca^{2+} и величины $\lg i_0$ (в) в электролите состава: $0,01$ М $\text{CaSO}_4 + 0,1$ М $\text{LiClO}_4 + X$ М ДМФА + 10^{-3} М СА. $T=293$ К. $\Delta_k = \delta_k - \delta_{\text{своб.}}$, где δ_k и $\delta_{\text{своб.}}$ – соответственно химические сдвиги ядер в молекулах свободных компонентов и в комплексах.



Кинетика электровосстановления хрома (III) из хлоридных растворов в формамиде и его смесях с водой, а также алюминия из бромидных растворов в ароматических углеводородах

бензолного ряда, содержащих бромиды щелочных металлов и олова, в значительной степени определяется участием в электродной реакции комплексных частиц, природа и прочность которых являются функцией фактора времени, процессов структурообразования в смешанном растворителе, катионного состава электролита.

Л и т е р а т у р а

1. Федорова О.В. Канд. диссертация. Ростов-на-Дону, 1984.
2. Байбарова Е.Я., Емельяненко Г.А., Куклева Л.А. Укр.хим. ж., 1974, т.40, с.163.
3. Tatwawadi S.V., Bard A.J. J.Analyt.Chem., 1964, v.36, p.2.
4. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. В кн.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. т.5, М.: ВИНТИ, 1978, с.5.

РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА В ПРОЦЕССАХ КОНКУРИРУЮЩЕЙ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ПАССИВНОМ ЖЕЛЕЗЕ

Д.И.Кузнецов, И.А.Валуев, С.В.Олейник

Институт физической химии АН СССР

Известно, что конкуренция анионов раствора при их специфической адсорбции на поверхности окисленного железа изменяет структуру двойного электрического слоя (ДЭС) и в ряде случаев способна привести к его депассивации /1/. На оксидах железа /2/ или на металлах при анодных потенциалах /3/ адсорбция анионов обычно описывается уравнением изотермы Фрейндлиха

$$\Theta = B \cdot c^m, \quad 0 < m < 1. \quad (1)$$

Предположим, что и в этом случае реализуется квадратичная зависимость константы адсорбционного равновесия B от потенциала /4/

$$B = B_m \exp [-\gamma(E - E_m)^2], \quad (2)$$

где E_m - абсцисса точки пересечения прямых $\epsilon = f(E)$ при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$ (ϵ - заряд электрода), B_m - значение константы B при $E = E_m$, γ - некоторая константа, связанная

с величиной предельной адсорбции. Используя величину индукционного времени депассивации τ в качестве критерия скорости взаимодействия анионов раствора с окисленной поверхностью металла I/τ /5/ выведено уравнение, отражающее влияние потенциала электрода на процессы конкурирующей адсорбции активаторов (Hal^-) и пассивирующих (OH^-) анионов

$$I/\tau = K \cdot [\text{Hal}^-]^{m\rho} \cdot [\text{OH}^-]^{-y} \exp \left\{ -\gamma\rho (E - E_m)^2 + \delta FE/RT \right\}. \quad (3)$$

В соответствии с формулой (3) $\lg(I/\tau) = f(E, E_m^2)$, что подтверждено экспериментально в боратном буфере с $\text{pH} = 7,4$, содержащем $0,0015 \text{ M NaCl}$ при $E = 0,2-0,8 \text{ В (н.в.э.)}$

$$\lg(I/\tau) = -3,40 + 4,90 \cdot E - 2,46 \cdot E^2; \quad r=0,98. \quad (4)$$

Конкурирующая адсорбция анионов на окисленном железе рассмотрена в рамках концепции нуклеофильного замещения лигандов в поверхностном комплексе /5/ и определены порядки реакции по компонентам раствора. Порядок реакции по Cl^- изменяется параболически с ростом E , имея максимум при $E \approx 0,6 \text{ В}$, что согласуется с вышеуказанными представлениями. Действительно, логарифмируя выражение (3) и обозначая через A все члены, не содержащие E , получим параболическую зависимость порядка реакции по Hal^- от потенциала

$$\rho = m\rho = \frac{A}{\ln[\text{Hal}^-]} - \frac{\delta FE}{RT \ln[\text{Hal}^-]} + \frac{\gamma\rho (E - E_m)^2}{\ln[\text{Hal}^-]}. \quad (5)$$

Уравнение (5) указывает на существенный вклад электростатической составляющей в процессах конкурирующей адсорбции активирующих анионов на окисленном железе, в отличие от пассивирующих частиц (OH^-), имеющих отрицательный первый порядок, не зависящий от E .

В рамках рассматриваемой модели использовались представления теории абсолютных скоростей реакции о существовании равновесия между исходным состоянием и активированным комплексом. Если сравнение энергии активации $E_{\text{акт}}$ проводить при $E = \text{const}$, эффекты комплексообразования на поверхности металла должны отражаться на скорости электрохимической реакции. Экспериментально установлена зависимость $\lg(I/\tau) = f(I/T)$, имеющая четко выраженный линейный характер, а формально вычисленные значения кажущейся энергии активации $E_{\text{акт}}^*$ процесса при $E = 0,2 \text{ В}$ и $c_{\text{АН}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ закономерно изменяется в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{F}^- < \text{SCN}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCOO}^-$.

В присутствии уже $1,8 \cdot 10^{-3}$ М фенилантринилата натрия (ФАН) и $c_{\text{NaCl}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М чувствительность $\lg(I/\tau)$ к изменению E значительно меньше, чем в отсутствие органического ингибитора

$$\lg(I/\tau) = -2,72 + 0,82E; \quad r = 0,92 \quad (3)$$

Показано, что в ингибированном растворе увеличение E снижает $E_{\text{акт}}^*$ в значительно меньшей степени по сравнению с фоном. При небольших концентрациях ФАН в растворе степень заполнения им поверхности железа невелика и депассивация, обусловленная конкурентной адсорбцией между активаторами и OH^- , не изменяется, о чем свидетельствует слабая зависимость $E_{\text{акт}}^*$ от $c_{\text{ФАН}}$. При $c_{\text{ФАН}} \geq 2 \cdot 10^{-3}$ М нельзя игнорировать специфическую адсорбцию органического аниона и вносимое ей изменение в структуру ДЭС, на что указывает резкий скачок зависимости $E_{\text{акт}}^* = f(c_{\text{ФАН}})$, когда величины $E_{\text{акт}}^* \geq 54$ кДж/моль становятся соизмеримы со значениями энергии активации органических реакций нуклеофильного замещения.

При таких концентрациях ФАН на поверхности железа по данным рентгеноэлектронной спектроскопии адсорбируется не менее монослоя этого ПАВ. Адсорбция ФАН сопровождается дегидратированием поверхности электрода, вследствие чего тормозится окисление железа, что подтверждается кулонометрическими данными. Показано, что адсорбция ФАН приводит к вытеснению с поверхности железа воды, о чем свидетельствует сравнение электронных спектров железа в фоновом растворе и в присутствии ФАН. Исследования поверхности окисленного железа показали, что адсорбция ФАН необратима и слабо зависит от потенциала в диапазоне $E = 0,2-0,5$ В. С этим следует, по-видимому, связывать и независимость порядка реакции депассивации по ФАН ($m = -1$) от потенциала при $E = 0,2-0,6$ В.

Л и т е р а т у р а

1. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Андреев Н.Н. Докл. АН СССР, 1984, т.277, с.906.
2. Seo M., Sato N. Dissolution of hydrous metal oxides in acid environments, Boshoku Gijutsu, 1975, 24, 339.
3. Томилин А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.Л. Электрохимический синтез органических веществ. М.: Наука, 1975, с.71.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с.55.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДсорбЦИИ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ
ПРОДУКТОВ ХЕМОСОРбЦИИ КСИЛОЛОВ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С.А.Кулиев

Институт неорганической и физической химии АН Азерб.ССР

Изучение механизма адсорбции и электроокисления ароматических углеводов на электродах-катализаторах необходимо для понимания характера протекания электрокаталитических процессов с участием ароматических соединений и для решения различных практических задач /1, 2/.

В настоящей работе исследован механизм адсорбции и электроокисления ксилолов на платинированном и гладком платиновом электродах из сернокислых растворов. На платинированных платиновых электродах были изучены кривые сдвига потенциала электрода при контакте его с ксилолами при разомкнутой цепи и было показано, что механизм взаимодействия ксилолов с поверхностью электрода прежде всего определяется начальным значением потенциала электрода и практически не зависит от природы ксилолов. При контакте электрода с ксилолами, на поверхности которого имеется предварительно адсорбированный водород, его потенциал лишь незначительно смещается к положительным значениям, что указывает на протекание на поверхности электрода в малой степени взаимодействия ксилолов с адсорбированным водородом. Этот эффект наиболее ярко выражен для о-ксилола. Наибольшее смещение потенциала электрода в сторону более анодных значений наблюдается при контакте с ксилолами платинового электрода, потенциал которого находится в двойнослойной области, т.е. $E_r = 0,3-0,5$ В. В этом случае потенциал электрода через некоторое время достигает значения $0,65$ В и на поверхности электрода накапливаются продукты хемосорбции ксилолов. При контакте с ксилолами электрода, поверхность которого предварительно окислена ($E_r \geq 1,0$ В), его потенциал незначительно смещается к более катодным значениям. По-видимому, при этом происходит частичное восстановление поверхности электрода за счет вза-

имодействия поверхностных окислов платины с ксилолом.

Максимум адсорбции ксилолов на платине наблюдается при потенциалах $E_r = 0,25-0,50$ В, т.е. в той же области потенциалов, в которой наблюдается максимальная адсорбция различных других ароматических соединений /1, 2/.

Было исследовано электроокисление продуктов хемосорбции ксилолов, которое показало, что электроокисление начинается при потенциалах аноднее 1,0 В. Максимум электроокисления продуктов адсорбции ксилолов лежит при $E_r \approx 1,25$ В. Хемосорбированные продукты полностью удаляются с поверхности платинового электрода при анодной поляризации.

Полученные экспериментальные данные показали, что адсорбция различных ксилолов на поверхности платинового электрода происходит в основном за счет взаимодействия π -электронов бензольного кольца с поверхностными атомами платины.

Л и т е р а т у р а

1. Кулиев С.А., Зулфугаров З.Г., Багоцкий В.С., Казаринов В.Е., Васильев Ю.Б. Электрохимия, 1983, т.19, с.1692.
2. Васильев Ю.Б., Максимов Х.А., Горохова Л.Т. Электрохимия, 1984, т.20, с.973.

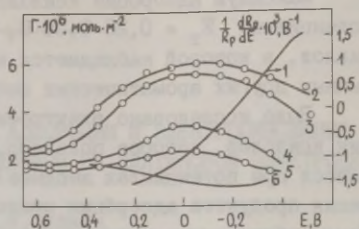
РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ АНИЛИНА, АДСОРБИРУЮЩЕГОСЯ В ДВУХ ОРИЕНТАЦИЯХ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Е.М.Куминов, А.Б.Эршлер

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Ароматические молекулы, образующие комплексы с переносом заряда с электродом (к.п.з.), вызывают появление в спектрах электроотражения (ЭО) пика при энергиях света $h\nu = 2,5-2,8$ эВ. Сигнал, связанный с к.п.з., наблюдался при измерениях ЭО на свинцовом и индиевом электродах при положительных зарядах поверхности и вблизи п.н.з. исчезал, обращаясь в ноль при $E = -0,2 - -0,3$ В относительно п.н.з. /1/.

Рис. 1 - зависимость величины сигнала ЭО при $\hbar\omega = 2,8$ эВ на висмуте в $0,2$ М Na_2SO_4 + $0,035$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 2-5 - расчет адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в $0,05$ М Na_2SO_4 на ртути (точки - эксперимент из работы /3/); концентрации анилина: 2 - $0,005$; 3 - $0,01$; 4 - $0,05$; 5 - $0,1$ М; 6 - расчет адсорбции планарной ориентации в условиях, соответствующих условиям кривой 1. Потенциалы приведены относительно п.н.э. висмута и ртути, соответственно.



Аналогичный результат получен нами в случае адсорбции анилина на висмуте (кривая 1 на рис.). По предположению авторов работы /1/ сигнал в пике пропорционален производной адсорбции молекул в планарной ориентации по потенциалу. Это открывает путь к измерению адсорбции планарно ориентированных молекул в присутствии других частиц, в том числе молекул того же вещества в вертикальной ориентации. Однако необходимо было проверить пропорциональность величины пика ЭО производной $d\Gamma_2/dE$, либо величине Γ_2 .

Обычно полагают, что совместная адсорбция двух ориентаций описывается системой следующих уравнений /2/

$$\begin{cases} V_{1c} = \frac{\theta_1}{I - \theta} e^{-2a_1\theta_1 - 2a_{12}\theta_2} \\ V_{2c} = \frac{\theta_2}{m(I - \theta)^m} e^{-2ma_2\theta_2 - 2ma_{12}\theta_1} \\ \theta = \theta_1 + \theta_2 \end{cases} \quad (1)$$

Индексы 1 и 2 относятся к вертикальной и планарной ориентации, соответственно, число мест, занимаемых молекулой в планарной ориентации - m , вертикальной ориентации приписано число $m = 1$. В первом приближении V_i зависит от потенциала по закону

$$V_i = V_{mi} e^{-r_i(E - E_{mi})^2} \quad (2)$$

Пользуясь данными работы /3/, мы при помощи ПЭКВМ

"Искра 226.6" рассчитали значения параметров системы уравнений (1) для адсорбции анилина на ртути из 0,05 М сульфата натрия при значениях потенциала электрода от +0,2 до -1,0 В (нас.к.э.). Оказалось, что V_1 и V_2 хорошо описываются формулой (2) при следующих значениях параметров: $V_{m1} = 58 \pm 2 \text{ М}^{-1}$, $V_{m2} = 1275 \pm 25 \text{ М}^{-1}$, $E_{m1} = 0,45 \text{ В}$, $E_{m2} = +0,1 \text{ В}$, $\Gamma_2 = 1,95 \pm 0,2 \text{ В}^{-2}$, $\Gamma_{1К} = 6,5 \pm 1 \text{ В}^{-2}$ (катодные потенциалы) и $\Gamma_{1А} = 11 \pm 1 \text{ В}^{-2}$ (анодные потенциалы). Аттракционные постоянные почти не зависят от потенциала и равны $a_1 = 0,85 \pm 0,05$; $a_2 = -1 \pm 0,05$; $a_{12} = 0 \pm 0,05$.

Правильность расчетов мы проверяли сопоставлением с измеренными нами значениями дифференциальной емкости ртутного электрода в растворе 0,5 М сульфата натрия с добавками анилина. Расчет емкости вели по формуле трех параллельных конденсаторов, емкости электрода в присутствии анилина в планарной ориентации была приписана величина 19 мкФ/см^2 , в фоне $C_0 = 28 \text{ мкФ/см}^2$ и при вертикальной ориентации анилина $C_1 = 8 \text{ мкФ/см}^2$.

Проведенные расчеты показали, что планарная ориентация анилина присутствует на электроде при потенциалах, которые на 0,3-0,5 В меньше п.н.э. Производная $d\Gamma_2/dE$ проходит через ноль при потенциалах меньше п.н.э. на 0,2-0,25 В, т.е. там, где обращается в ноль сигнал в спектрах ЭО, связанный с к.п.э. Но при этих условиях Γ_2 еще не обращается в 0, оставаясь на уровне $(0,3-1,0) \times 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. Такой вывод является новым, т.к. ранее всегда предполагалось, что адсорбция молекул в планарной ориентации возможна лишь при положительных и небольших отрицательных зарядах поверхности электрода.

Из наших расчетов можно сделать вывод о том, что сигнал в спектрах ЭО ν , р-металлов в присутствии ароматических молекул обусловлен производной адсорбции планарной ориентации по потенциалу.

Л и т е р а т у р а

1. Фунтиков А.М., Левинсон И.М., Эршлер А.Б. Электрохимия, 1981, т.17, с.474.
2. Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Изв. АН СССР. Серия хим, 1967, №10, с.2171.
3. Коршиков Л.А., Титова В.Б., Безуглый В.Д. В сб. Адсорбция

НЕОДНОРОДНЫЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ РУТЕНИЙ - ТИТАНОВЫХ АНОДОВ

Р.М.Лазоренко-Маневич, Д.Е.Рогинская,
Б.Ш.Галямов, Л.А.Соколова

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

Интерес к электронной структуре поверхности оксидных рутений-титановых анодов (ОРТА) вызван как исключительно высокими электрокаталитическими свойствами этих анодов в реакциях выделения хлора и кислорода, так и рядом особенностей их кислотно-основного поведения и адсорбционных свойств.

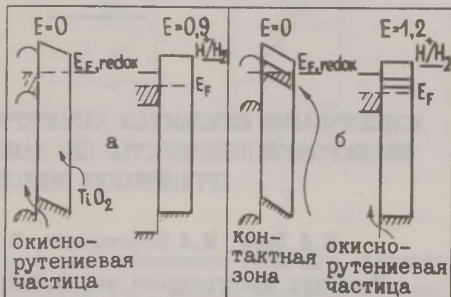
В связи с этим проведено изучение электронной структуры поверхности оксидных рутений-титановых пленок с различным содержанием окиснорутениевой компоненты (0-100 мол.% RuO_2). Согласно электронномикроскопическим и электроннографическим исследованиям, при концентрациях 5 мол.% и выше структура пленок является микрогетерогенной - пленки состоят из микрообластей окиснорутениевого компонента (размерами порядка 10 нм) в матрице TiO_2 . Рентгеновские фотоэлектронные спектры основных уровней $\text{Ti } 2p$, $\text{Ru } 3d$ и $\text{O } 1s$ и валентной зоны свидетельствуют о том, что поверхность этих микрогетерогенных пленок является трехцветной в том смысле, что кроме двух микрообластей - гидратированных окиснорутениевой и окиснитановой на поверхности присутствует и третья, в состав которой входят и рутениевая и титановая компоненты.

Структура спектров электроотражения (ЭО) зависит от состава пленок, прикладываемого электродного потенциала и в значительно меньшей степени - от природы электролита, в котором проводились измерения (0,5 М Na_2SO_4 или 3 М NaCl). Спектры ЭО пленок TiO_2 обусловлены эффектом динамической поляризации решетки, потенциал плоских зон в 0,5 М Na_2SO_4 $E_{\text{плз}} \approx -0,8$ В (н.в.э.). Спектры ЭО пленок RuO_2 имеют структуру, характерную для вырожденных полупроводников и полу-

металлов.

Спектры ЭО микрогетерогенных пленок являются существенно иными и обусловлены суперпозицией трех структур. Одна из них соответствует модулированному электрическим полем оптическому переходу из заполненной (валентной) в частично заполненную зону в гидратированных окиснорутениевых частицах. Две другие отвечают модулированным оптическим переходам в различающихся полупроводниковых микрообластях, одна из которых подобна слабелегированному TiO_2 , а вторая отличается наличием в запрещенной зоне примесной зоны. Эта необычная зона, названная контактной, прорастает через дефектные состояния в окиснотитановой матрице в поле пространственного заряда вокруг окиснорутениевых частиц. Глубина залегания этой зоны определяется составом и дефектностью пленок. Наличие между окиснорутениевой частицей и электролитом тонкого слоя как TiO_2 , так и микрообластей с контактной зоной обуславливает существование двух потенциалов плоских зон (рис.), величина и знак которых отличаются от $E_{ПЗ}$ пленки TiO_2 и определяются в основном пространственным зарядом на границе с окиснорутениевой частицей, но не электролитом.

Рис. Энергетическая диаграмма участков поверхности ОРТА (5+30 мол.% RuO_2) при различных потенциалах: а - участок с $E_{ПЗ}=0,9$ В (н.в.э.), б - микрообласти с контактной зоной, $E_{ПЗ} \geq 1,2$ В.



Обсуждаются корреляции между параметрами такой энергетической диаграммы поверхности ОРТА с одной стороны, и особенностями зависимости от электродного потенциала количества адсорбированных анионов серной и соляной кислот и нернстовским поведением бестокового потенциала на ОРТА, с другой стороны.

Показано, что при потенциалах 0,8–0,9 В, при которых заметно уменьшается количество адсорбированных на ОРТА анионов соляной и серной кислот /1/, значительно ослабляется и

сигнал ЭО, обусловленный модулированными переходами в окиснорутениевых частицах (при $E > 1,2$ В этот сигнал полностью исчезает). При этих же потенциалах наблюдается обращение знака пространственного заряда в приповерхностных окиснотитановых участках и микрообластей с контактной зоной с $E_{пз} = 0,8-0,9$ В и $1,2-1,3$ В, соответственно. Вероятной причиной наблюдающихся особенностей при $E > 0,8$ В является поверхностное окисление гидратированного оксида Ru^{4+} /2/, что приводит к потере металлических свойств у окиснорутениевых частиц, расположенных в приповерхностном слое анода, и, соответственно, к изменению величины и знака пространственного заряда контактирующих с ними полупроводниковых микрообластей.

Л и т е р а т у р а

1. Казаринов В.Е., Андреев В.Н. Электрохимия, 1977, т.13, с.685.
2. Doblhofer K., Metikoš M., Ogumi Z., Gerischer H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B.82, S.1046.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПЕДАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПРИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ДИФфуЗИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

М.Д.Леви, М.А.Воротынцеv, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Анализ равновесных емкостных характеристик электродов с неоднородной поверхностью (в частности, поликристаллических), позволяет описать исследуемую границу металл (Me)/раствор поверхностно-неактивного электролита моделью независимых электродов, если характерный размер граней y^* достаточно велик. Напротив, при размерах граней порядка нескольких десятков Å справедлива модель с единым диффузным слоем /1, 2/. Недостатком рассмотрения подобных систем является то, что при этом невозможно определить порядок величины y^* .

Влияние неоднородности поверхности на импеданс диффузии качественно изучалось в работе /3/. Однако на наш взгляд наиболее полные данные по зависимости импеданса от частоты на неоднородной поверхности могут быть получены для систем с замедленной диффузией органических веществ (частный случай импеданса Фрумкина - Мелик-Гайказяна /4/). Подобную систему можно рассматривать как крайний случай гетерорезистивной системы, для которой сопротивление электролита $R_3 = \text{const}$, а удельная емкость двойного слоя и адсорбционная емкость C_A различны на разных участках вследствие кристаллографической (или химической) неоднородности поверхности /5/.

Определение элементов цепей переменного тока, соответствующих импедансу Фрумкина - Мелик-Гайказяна, с использованием метода комплексной плоскости хорошо разработан для электродов с однородной поверхностью /6, 7/. Эквивалентная цепь переменного тока для этого случая приведена на рис.а.

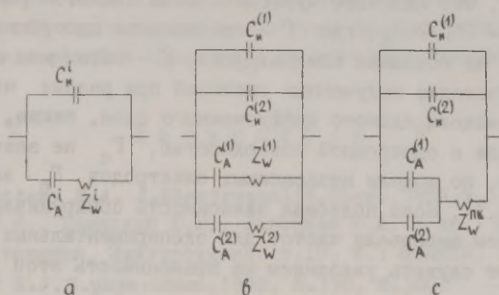


Рис. Эквивалентные цепи переменного тока для электродов с однородной поверхностью (а), модель независимых электродов (б) и модель с единым диффузионным слоем (с). $C_n = (\partial q / \partial E)_\Gamma$ - часть емкости двойного слоя, обусловленная ионами индифферентного электролита; $C_A = (\partial q / \partial \Gamma)_E (\partial \Gamma / \partial E)_c$ - дополнительная емкость, связанная с адсорбцией органических веществ. Z_w - импеданс Варбурга.

Примем теперь, что поверхность электрода неоднородна и через границу раздела Ме/раствор протекает переменный ток малой амплитуды. В этом случае концентрационные изменения распространяются вглубь раствора на расстояния порядка $L = \sqrt{2D/f}$. Логично предположить, что при очень высоких час-

тотах f , при которых $y^* \gg L$, эквивалентную цепь переменного тока можно представить в виде, представленного на рис. б. Соответствующую модель поверхности неоднородного электрода можно также именовать моделью независимых электродов, имея в виду, что диффузия молекул ПАВ к поверхности определяется только адсорбционными характеристиками каждой из граней в отдельности. Напротив, при очень низких частотах $y^* \ll L$ и в этом случае диффузия молекул ПАВ к поверхности будет зависеть от адсорбционных свойств обеих граней (модель на рис. с с единым диффузионным слоем). Критическая частота, соответствующая области перехода от одной модели к другой, определяет порядок размера участка неоднородности $y^* \sim \sqrt{2D/f}$.

Задаваясь типичными для адсорбции спиртов параметрами и полагая разность в п.н.э. граней равной 0,09 В, по специально выведенным соотношениям были рассчитаны составляющие адмиттанса для обеих моделей. Анализ различных способов обработки зависимости составляющих адмиттанса от частоты показывает, что наиболее чувствительным является расчет величин $\Gamma_c = (\partial\Gamma/\partial c)_E$, где Γ - гиббсовская адсорбция ПАВ-частиц, c - их объемная концентрация, E - потенциал электрода, и сопоставление полученных значений при разных частотах f . Так, по модели единого диффузионного слоя, также, как и для электродов с однородной поверхностью, Γ_c не зависит от f . Напротив, по модели независимых электродов Γ_c зависит от f (табл. I). Если подобная зависимость обнаруживается в определенном интервале частот для экспериментальных систем, то это может служить указанием на применимость этой модели *.

Таблица I

Значения Γ_c , рассчитанные по модели независимых электродов при различных частотах f

$f, \text{Гц}$	10	100	1000	3000	$2 \cdot 10^5$
$\Gamma_c \cdot 10^5, \text{см}$	3,14	2,98	2,58	2,32	1,76

*) Необходимо помнить, что качественно аналогичный результат может наблюдаться и на однородной поверхности электрода, если скорость адсорбции контролируется элементарным актом /6, 7/.

Таблица 2

Значения Γ_c Вi-электрода при различных частотах f (по данным А.Алумаа и У.Пальма /8/)

f , Гц	210	1000	4000	8000
$\Gamma_c \cdot 10^5$, см	1,60	1,45	1,36	1,31

В табл.2 приведены рассчитанные А.Алумаа и У.Пальмом величины Γ_c при различных частотах в случае адсорбции *n*-толуидина на поликристаллическом висмуте /8/. Сопоставление данных таблиц 1 и 2 показывает, что в одном и том же интервале частот изменения значений Γ_c приблизительно одинаковы. Если предположить, что при уменьшении частоты от 210 Гц величина Γ_c изменится незначительно, то тогда можно сделать вывод о том, что на поверхности оплавленного Вi-электрода имеются кристаллиты с размером порядка нескольких мкм. Для подтверждения этого вывода необходимы данные импедансометрических измерений в более широком интервале частот.

Л и т е р а т у р а

1. Vorotyntsev M.A. J.Electroanalyt.Chem., 1981, v.123, p.379.
2. Леви М.Д., Дамаскин Б.Б., Багоцкая И.А. В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. т.19, М.: ВИНТИ, 1983, с.3.
3. Vetter K.J. Z.phys.Chem., 1952, В.199, S.300.
4. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.Н. Докл. АН СССР, 1951, т.77, с.855.
5. Укше Е.А. Электрохимические гетерорезистивные системы в переменном токе. Депонировано в ВИНТИ, 1971, № 3220-71.
6. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М: Наука, 1973.
7. Графов Б.М., Укше Е.А. Метод электрохимического импеданса. В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, с.7.
8. Алумаа А., Пальм У. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, Тарту, 1976, вып.378, с.68.

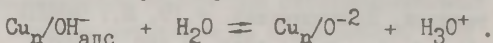
ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ПРОЦЕСС РАЗРЯДА ИОНОВ МЕДИ

Т.И.Лежава, Б.В.Цанава, М.П.Кикабидзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

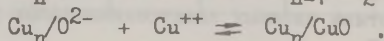
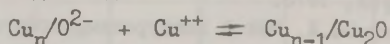
В работах, посвященных вопросам ускорения и торможения электродных процессов в результате адсорбции комплексов, в основном рассмотрены случаи, когда те или иные лиганды образуют с ионами металлов либо адсорбированные электроактивные частицы, либо адсорбционные слои комплексов, которые создают дополнительный энергетический барьер. Однако в литературе мало освещено явление, когда одни и те же вещества или ионы при их низких концентрациях приводят к ускорению разряда ионов металла, а при высоких - к торможению. В работе /1/ было показано, что при электроосаждении меди из сернокислого раствора увеличение концентрации OH^- приводит к ускорению процесса разряда ионов меди в результате образования адсорбированной электроактивной частицы CuOH^+ путем депротонизации акваионов при участии $\text{OH}^-_{\text{адс}}$.

После разряда электроактивной частицы $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ вновь может вступить в реакцию с акваионом. Образование $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ очевидно следует рассматривать как результат диссоциативной адсорбции молекул воды и при увеличении pH $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ подобно молекуле воды может потерять протон



В качестве акцептора протона вместо воды может рассматриваться гидроксоион меди, что не имеет принципиального значения.

Одновременно избыточный заряд, принесенный кислородом воды, может нейтрализоваться ионом меди из раствора с образованием оксидов меди



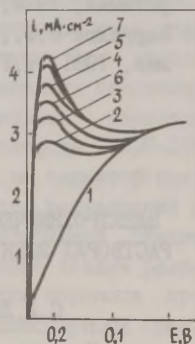
Образование слоев оксидов меди при повышенных значениях приводит к ингибированию процесса электроосаждения меди. Таким образом, увеличение концентрации OH^- сначала вызывает ускорение, а затем торможение процесса разряда ионов меди. Ионы хлора устраняют как эффект ускорения процесса

разряда меди при относительно низких значениях pH, так и ингибирование, возникающее при высоких значениях pH, что, вероятно, обусловлено конкурирующей адсорбцией.

Другим примером ускорения процесса разряда меди при малых концентрациях добавки и ингибирования при ее высоких концентрациях является Cl^- . Характерно, что с увеличением времени выдержки медного электрода в растворе, содержащем 10^{-3}M и более Cl^- , переходное время i, τ -кривой сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться. При этом, максимум τ практически не зависит от концентрации Cl^- , а время достижения максимума уменьшается с ее увеличением. Предполагается, что максимум обусловлен превращением сплошного слоя CuCl , который восстанавливается без торможения, в фазовые островки, восстановление которых затруднено.

Явление ингибирования процесса разряда меди возникает в случае некоторых оксианионов - эффективных стимуляторов электроосаждения меди. Методом хронопотенциометрии по зависимости $i \tau^{1/2}$ от i было показано /2, 3/, что в кислом растворе в присутствии пирофосфата разряду ионов меди предшествует химическая реакция образования электроактивной частицы. Аналогичного мнения придерживаются авторы работы /4/. Однако механизм образования электроактивной частицы окончательно не установлен.

Рис. Потенциодинамические кривые электроосаждения меди из раствора $0,05\text{ M CuSO}_4 + 2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (I) и в присутствии пирофосфата натрия: 2 - 10^{-3} ; 3 - $5 \cdot 10^{-3}$; 4 - 10^{-2} ; 5 - $2,5 \cdot 10^{-2}$; 6 - $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$. 7 - условия кривой 6 + 10^{-6} M Cl^- .



На потенциодинамических i, E -кривых с увеличением концентрации пирофосфата вначале наблюдается увеличение пиковых значений тока i_p , что указывает на ускорение процесса. Однако дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению i_p , что, вероятно, обусловлено полислойной адсорбцией нерастворимого пирофосфата меди. Таким образом, суперпозиция двух

противоположных тенденций - стимулирования и ингибирования процесса приводит к максимуму на кривой зависимости $i_{\text{п}}$ от $c_{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$. Следовательно, численное совпадение кратности уменьшения константы скорости, рассчитанной по наклону хронопотенциограммы, с кратностью увеличения концентрации кислоты не может служить основанием для утверждения механизма образования электроактивной частицы путем депротонизации $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ /4/.

Малые концентрации Cl^- устраняют эффект ингибирования, вызванный большой концентрацией $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, что указывает на подавление процесса образования полисоедов пирофосфата в результате конкурирующей адсорбции. Из приведенного видно, что ускорение процесса вызывается малыми концентрациями тех анионов, которые в определенных условиях могут образовать нерастворимые соединения.

Л и т е р а т у р а

1. Лежава Т.И., Меладзе К.Г. Электрохимия, 1978, т.14, с.1651.
2. Лежава Т.И. VII Всесоюзное совещание по полярографии, тезисы докладов. М.: Наука, 1978, с.95.
3. Лежава Т.И., Цанавя Б.В., Хенниг Х., Батраков В.В. Электрохимия, 1978, т.14, с.1820.
4. Варгалюк В.Ф., Пикельный А.Я., Лошкарев Д.М. Электрохимия, 1981, т.17, с.447.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

С.А.Лилин, Е.М.Румянцев, А.Д.Бочаров

Институт химии неводных растворов АН СССР

Целесообразность использования неводных и водно-органических растворов электролитов для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов и сплавов показана в работе /1/. Однако широкое применение метода ЭХРО в промышленности тормозится из-за отсутствия данных систематических

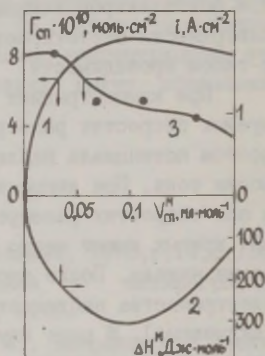
исследований анодного поведения металлов и сплавов в этих средах.

В данном сообщении приводятся результаты потенциодинамических исследований высокоскоростного анодного растворения никеля с помощью вращающегося дискового электрода. В качестве спиртовой компоненты использовались *n*- и изо-пропиловый спирты. Концентрация соли выбиралась из условий достаточной электропроводности и сохранения гомогенности водно-спиртового раствора электролита и составляла 1,2–14,2%. При всех условиях проведения анодной ионизации никеля методом фотоэлектрополяризации [2] показано присутствие на его поверхности нестехиометрической полупроводниковой пленки с *p*-типом проводимости.

При концентрациях NaCl 1,25 и 2,5% при всех используемых скоростях развертки потенциала от 0,05 до 0,5 В/с с ростом потенциала наблюдается монотонное увеличение плотности тока. При концентрациях NaCl 5% и более (до 14,2%) и при скоростях развертки 0,05 и 0,1 В/с на поляризационных кривых имеют место участки, свидетельствующие о пассивации никеля. После прохождения определенного количества электричества наблюдается скачкообразное увеличение тока (активация). В ряде случаев в момент активации наблюдается отделение от электрода пассивирующей пленки. При скорости развертки потенциала, равной 0,5 В/с, описанные выше пассивационно-активационные переходы отсутствуют. Это доказывает тот факт, что скорость процесса образования пассивирующей пленки существенно меньше процесса анодной ионизации никеля. Скорость вращения исследуемого электрода (1500–5000 об/мин) в большинстве случаев мало влияет на характер поляризационных кривых и величины токов процесса растворения никеля. Поэтому можно предположить, что лимитирующей стадией процесса ионизации никеля является собственно стадия разряда атомов никеля, а не диффузионные процессы переноса продуктов ионизации или активных частиц, способствующих растворению металла. Данный вывод подтверждается и результатами, полученными с помощью температурно-кинетического метода — изменением наклона зависимостей $\ln i$ от T^{-1} (где i — плотность анодного тока) с потенциалом, при котором проводилась ионизация никеля. Однако величины эффективной энергии активации, рассчитанные по наклонам зависимостей $\ln i$ от T^{-1} , аномально малы для процесса, протекающего в кинетической области (они составляют 12–28 кДж/моль). Объяснить дан-

ное противоречие можно допустив, что процесс анодного высокоскоростного растворения никеля лимитируется диффузией, но не в растворе электролита, а в твердой фазе, в объеме поверхностной пленки. При анодной поляризации происходит модификация пленки, свойства которой зависят от природы и концентрации раствора. Как следует из рис., имеет место корреляция между величинами поверхностного избытка спирта $\Gamma_{\text{сп}}$ и i , что свидетельствует о влиянии адсорбции молекул спирта на свойства пленок.

Рис. Зависимости относительной поверхностной концентрации $\Gamma_{\text{сп}}$ н-пропанола (1), энтальпии смешения ΔH^M (2) и величины анодной плотности тока i процесса ионизации никеля (3) от состава водно-спиртового раствора. Зависимости $\Gamma_{\text{сп}}$ и ΔH^M от состава раствора заимствованы из [3].



Для выяснения механизма процесса высокоскоростного анодного растворения никеля были определены порядки реакции ионизации по хлорид-аниону в растворах $(0,86-X) \text{ M NaCl} + X \text{ M C}_2\text{H}_5\text{COONa}$. Показано, что с ростом потенциала от 1 В до 7 В величина порядка реакции меняется от 1,3 до 0,2. По-видимому, после формирования поверхностной пленки (выше 3-4 В) влияние хлорид-анионов на исследуемый процесс существенно уменьшается.

Л и т е р а т у р а

1. Румянцев Е.М., Лилин С.А. Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1984, т.29, с.80.
2. Опе Е.К., Розенфельд И.Л. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. т.7. М.:ВИНИТИ, 1978, с.III.

З. Головин В.А., Гусева Л.Т., Икрянникова Г.И. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. УІ. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.83.

ВЛИЯНИЕ ЦИНКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ СО РТУТЬЮ

В.Р. Лоодмаа, А.А. Тьюр

Тартуский государственный университет

Сплавы алюминия со ртутью и цинком применяются в качестве коррозионных протекторов и анодного материала химических источников тока /1/. Добавки ртути и цинка понижают склонность алюминия к пассивации и перемещают значение потенциала пробоя сплава к более отрицательным величинам /2/. В резервных и водоактивируемых элементах обычно применяются растворы хлористого натрия, которые не содержат солей цинка, а электролиты сухих элементов, как правило, содержат $ZnCl_2$. В связи с тем представляет интерес выяснить роль ионов цинка на электрохимическое поведение исследуемых сплавов. Наши предыдущие данные показывают, что эффективными ингибиторами как неполяризованного, так и анодно-поляризованного сплава алюминия в хлоридных растворах являются борная кислота и этанол /3/. В ходе эксперимента данной работы использовались растворы с этими ингибиторами.

В настоящей работе исследовались следующие сплавы алюминия:

1. Al + 0,2% Hg + 6% Mg
2. Al + 0,2% Hg + 1% Zn + 5% Mg .

Измерения проводились в растворах следующего состава:

- | | | |
|-----|--|-------------|
| I | 15% NH_4Cl + 5% $ZnCl_2$ + 2% H_3BO_3 | (pH = 4,4); |
| II | 15% NH_4Cl + 5% $ZnCl_2$ + 2% H_3BO_3 + 20% C_2H_5OH | (pH = 4,3); |
| III | 15% NH_4Cl + 5% NaCl + 2% H_3BO_3 | (pH = 3,8); |
| IV | 15% NH_4Cl + 5% NaCl + 2% H_3BO_3 + 20% C_2H_5OH | (pH = 3,8). |

Определялись значения скорости коррозии и потенциалов неполяризованных и анодно-поляризованных образцов. Значения

отрицательного разностного эффекта (ОРЭ) определялись вольт-мометрическим методом по количеству выделявшегося при анодной поляризации водорода. Результаты опытов приведены в таблице, где E_0 - потенциал неполяризованного электрода и v_{H_2} - скорость коррозии неполяризованного электрода. Значения потенциалов приведены в вольтах по отношению к насыщенному каломельному электроду, значения скоростей коррозии выражены в $см^3$ выделявшегося водорода на 1 см^2 поверхности в течение часа.

Таблица

Зависимость скорости коррозии от составов сплава и раствора

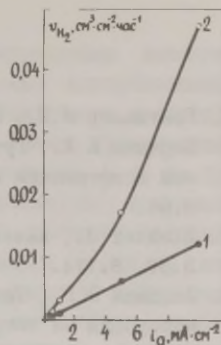
Раствор	Сплав	E_0 , В	v_{H_2} , $см^3 \cdot см^{-2} \cdot час^{-1}$
I	I	-1,068	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	2	-1,071	$4,5 \cdot 10^{-5}$
II	I	-1,063	$2,4 \cdot 10^{-5}$
	2	-1,073	$2,6 \cdot 10^{-5}$
III	I	-1,456	$1,9 \cdot 10^{-1}$
	2	-1,368	$5,6 \cdot 10^{-2}$
IV	I	-1,548	$6,8 \cdot 10^{-2}$
	2	-1,451	$3,6 \cdot 10^{-2}$

В связи с высокой скоростью коррозии исследуемых сплавов в растворах без содержания $ZnCl_2$, а также в связи с тем, что такие системы ранее исследованы [3, 4], в данной работе электрохимическое поведение сплавов при анодной поляризации исследовалось только в растворах I и II. Полученная зависимость v_{H_2} от плотности анодного тока приведена на рисунке. Поляризация электродов при этом была незначительной - при плотности анодного тока $10\text{ мА} \cdot см^{-2}$ значение потенциала не смещалось положительнее $-1,040\text{ В}$.

Из приведенных данных выясняется, что электрохимические свойства исследованных Al-Hg и Al-Hg-Zn сплавов сильно зависят от состава раствора. В растворах, содержащих 5% $ZnCl_2$, значения потенциалов были на 0,4-0,5 В менее отрицательными и скорости коррозии на 2-3 порядка ниже, чем в растворах, где хлорид цинка был заменен хлоридом натрия. Влияние цинка в составе сплава, однако, незначительно - только

в растворах III и IV в случае цинксодержащего сплава наблюдается понижение скорости коррозии в 2-3 раза и смещение E_0 на 0,1 В положительнее, чем соответствующие величины для Al-Hg сплава.

Рис. Зависимости скорости выделения водорода от плотности анодного тока для сплавов Al-Hg (1) и Al-Hg-Zn (2) в растворе 15% NH_4Cl + 5% $ZnCl_2$ + 2% H_3BO_3 + 20% C_2H_5OH .



Следовательно, ионы цинка в растворе и добавка цинка в сплаве оказывают различное влияние на электрохимические свойства сплава алюминия со ртутью. Так как цинк менее активен, чем алюминий и растворяется в ртути лучше [5], можно предположить некоторое контактное осаждение цинка из раствора на поверхности сплава. Об этом свидетельствуют и значения потенциалов сплавов в цинксодержащих растворах, которые являются близкими к значению потенциала цинкового электрода и амальгамы цинка.

Зависимость электрохимических свойств исследуемых сплавов от содержания ионов цинка в растворе и практическая независимость от pH раствора подтверждаются результатами опытов в 0,25 М растворе хлорида цинка и 0,5 М растворе хлорида натрия. Значения E_0 сплавов 1 и 2 в 0,25 М растворе $ZnCl_2$ (pH = 5,8) были соответственно -1,066 и 1,080 В, в 0,5 М растворе NaCl (pH = 6,25) -1,676 и -1,424 В.

Концентрация цинка на поверхности электродов, по-видимому, мало зависит от примеси цинка в сплаве.

Некоторое повышение ОРЭ цинксодержащего сплава и подавление ингибирующего действия этанола, по всей вероятности

связано с неравномерным распределением цинка в сплаве. Накопление цинка в межкристаллитную область может повышать коррозионную активность сплава, что ранее установлено в случае сплавов алюминия с цинком и марганцем /2, 6/. Диффузия ртути в алюминий протекает относительно быстро, что приводит к образованию гомогенного Al-Hg сплава и коррозии кристаллических зерен не только с поверхности /7/.

Л и т е р а т у р а

1. Гонтмахер Н.И., Григорьев В.П., Нечаева О.Н., Иванов Е.Г., Беркман Е.А., Гутерман В.Е. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. т. I. М.: ВИНТИ, 1982, с.64.
2. Richter J., Kaesche H. Werkstoffe und Korrosion, 1981, В.32, S.174.
3. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А., Скромуль А.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.223.
4. Иванов Е.Г., Беркман Е.А., Петрова Г.М. В кн.: Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1980, вып.14, с.75.
5. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966.
6. Kulušić B., Karšulin M. 32nd Meeting of International Society of Electrochemistry, Dubrovnik, Cavtat, 1981. Extended Abstracts, 1981, v.2, p.1051.
7. Al-Saffar A.H., Ashworth V., Grant W.A., Procter R.P.K. Corrosion Science, 1978, v.18, p.687.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Н.Лубнин, Т.Р.Агладзе, О.О.Денисова

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

Применение методов электронной спектроскопии позволяет получить информацию о строении и составе адсорбированных слоев на молекулярном уровне, которая практически недоступна при использовании в исследованиях одних только традиционных, например, емкостных и радиометрических методов. В то же время, при приложении результатов спектроскопических исследований к электрохимическим и коррозионным системам возникает вопрос о том, в какой мере выводы, сделанные на основе анализа электронных спектров поверхностных слоев в ультравысоком вакууме, могут быть отнесены к соответствующим реальным заряженным границам раздела фаз металл/жидкость. В настоящее время наметились две тенденции в спектроскопии металлов применительно к гетерогенным электрохимическим системам. В одних работах предпринимаются попытки исследовать спектры двойного электрического слоя, синтезированного непосредственно в ультравысоком вакууме путем стимулированной электрическим полем раздельной адсорбции на поверхности металла компонентов электролита - молекул растворителя, отрицательно и положительно заряженных ионов /1/. В других работах /2,3/ развивается подход, основанный на изучении электронных спектров поверхностных слоев, образованных после контакта электрода с жидкой фазой. При этом для переноса металлического образца из электрохимической ячейки в исследовательскую камеру спектрометра без контакта с атмосферой используют двухкамерные спектрометры, тонкослойные ячейки и другую сложную аппаратуру.

В настоящей работе исследовано взаимодействие диметилсульфоксида (ДМСО) с поверхностью 3d- и 4p-металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Bi, Pt, Au) методом Оже-спектроскопии с использованием методики получения электронных спектров адсорбированных слоев, образующихся при контакте металлов с жидкой фазой. Сущность методики заключается в следующем. Пластинку металла с площадью рабочей поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$ помещали в ампулу из тонкого стекла, которую в атмосфере инертного газа за-

полняли исследуемой жидкостью. По достижении адсорбционного равновесия между металлом и жидкой фазой жидкость удаляли путем откачки. После этого ампулу отпаивали и помещали в камеру Оже-спектрометра, снабженную устройством для раскалывания ампул. При достижении давления в камере спектрометра порядка $6 \cdot 10^{-10}$ тор ампулу раскалывали и затем регистрировали оже-спектры.

Из анализа оже-спектров, полученных на Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Bi с использованием описанной методики, следует, что на поверхности этих металлов регистрируются спектры основных элементов молекулы ДМСО - серы, кислорода и углерода. Отношения атомных концентраций S:O и C:O в поверхностных слоях составляют соответственно 0,9 и 1,8, что близко к атомным отношениям этих элементов в молекуле $(CH_3)_2SO$. Толщины адсорбированных слоев не зависят от природы металла и в среднем составляют 0,5-0,7 нм, что приблизительно соответствует толщине мономолекулярного слоя ДМСО - 0,48 нм /4/. Природа металла оказывает заметное влияние лишь на энергетическое положение $KL_{2,3}L_{2,3}$ оже-линии кислорода. Энергии этих оже-линий, измеренные на поверхности различных металлов, представлены в таблице.

Таблица

Зависимость энергии оже-линий кислорода и величин перенесенного заряда от природы металла

Металл	Спецификация, марка	Энергия оже-линии кислорода, эВ	Величина перенесенного заряда
Mn	Электролит., 99,9 %	514,6±0,3	0,28
Fe	Конц. с < 0,005 %	514,5±0,3	0,26
Co	KI, 99 %	514,0±0,3	0,20
Ni	HO	513,8±0,3	0,19
Ga	000	513,4±0,3	0,12
Bi	000	513,1±0,3	0,02

Оценка нижней границы энергии адсорбции ДМСО на основе анализа масс-спектров термодесорбированных частиц с поверхности исследованных металлов составляет $80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, величину, которая согласуется с предположением о химической природе взаимодействия металла с ДМСО. На основе анализа совокупности опытных и литературных данных высказано предположение о том, что в изученных системах образуются поверхностные комплексы с переносом заряда. Координация в этих комплексах,

по-видимому, осуществляется посредством донорно-акцепторного взаимодействия кислородного атома ДМСО с поверхностными атомами металла. Этот вывод подтверждается данными измерения угловых зависимостей распределения компонентов молекулы ДМСО в адсорбционном слое и сопоставления электронных спектров адсорбированных слоев и соответствующих кристаллических комплексов Me-ДМСО.

Результаты количественной оценки величины перенесенного заряда, проведенной с использованием подхода, основанного на учете отношений интенсивностей оже-линий кислорода серии KLL, приведены в таблице. Видно, что прочность химической связи в изученных хемосорбированных системах возрастает при переходе от *sp*-металлов к *Zd*-металлам, а в пределах последних - от Ni и Co к Mn и Fe.

Существенно более сложным является взаимодействие ДМСО с Pt и Au. Анализ электронных спектров этих систем приводит к выводу о значительном влиянии способа подготовки поверхности на характер хемосорбционного взаимодействия металла с ДМСО.

Л и т е р а т у р а

1. Saas J.K., Bauge K., Döhl R., Piltz E., Unwin R. Ber. Bunseng. Phys. Chem., 1984, v.88, p.354.
2. Colb D.M., Rath D.L., Wille R., Hansen W.N. Ber. Bunseng. Phys. Chem., 1983, v.87, p.1108.
3. Clavier J., Chauvineau J. J. Electroanalyt. Chem., 1979, v. 100, p.461.
4. Martin D., Houthall H.G. Dimethylsulfoxide, Berlin: Acad. Verlag, 1971.

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ ОБНОВЛЯЕМОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Л.Ю. Лукьянычева, О.А. Петрий

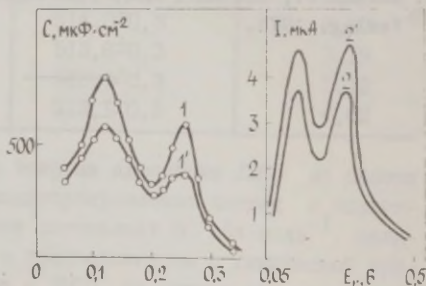
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Для получения воспроизводимых данных на платиновых электродах обычно применяют предварительную электрохимическую подготовку с помощью прямоугольных импульсов либо с помощью треугольной развертки потенциала. При этом происходит попеременное окисление – восстановление поверхности, а также возможны десорбция и окисление адсорбированных на электроде загрязнений. Кроме того, показано, что длительная электрохимическая предобработка может приводить к возникновению поверхности, на которой преимущественно представлена одна из граней /1/.

Представляло интерес использовать для приготовления активной и воспроизводимой поверхности методику обновления электрода срезанием под слоем раствора при заданном потенциале /2/, которая была с успехом применена на Au /2/, Ag /3/, Fe /4/ в водных растворах и на Pt и Pd в апротонных средах /5,6/.

Измерения импеданса проводили в 0,5 М H_2SO_4 . Электродом служил торец платиновой проволоки с истинной площадью $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Составляющие импеданса были измерены при фиксированной частоте 210 Гц и задаваемых потенциалах путем усреднения результатов, как минимум, 4–5 измерений, которые воспроизводились в пределах 5 %.

Рис. Емкостные и потенциодинамические кривые на обновляемом (1, 1', 2) и на активированном (2') Pt-электроде.



После обновления поверхности наблюдается резкое возрастание, а затем снижение емкости со временем. Значения ем-

кости, фиксированные через 3 и 15 секунд после начала среза, представлены на рисунке соответственно кривыми I и I'. Как видно из рисунка, на срезанной поверхности удается получить кривые, характерные для анодно-катодно активированной Pt с четко выраженными водородными максимумами. Снижение емкости может быть связано с адсорбцией загрязнений из раствора, которая облегчается вследствие возникающего при движении ножа конвективного переноса. Для измерения потенциодинамических кривых срезание электрода производили при потенциале 50 мВ и далее записывали кривую при линейной развертке потенциала в анодную сторону со скоростью $1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. На рисунке потенциодинамическая кривая на обновляемом электроде (2) показана в сравнении с кривой (2'), полученной при треугольной развертке потенциала от 50 мВ до 1,4 В. Кривая (2) по форме полностью аналогична кривой (2'). Таким образом, показано, что анодно-катодная активация не является обязательной для приготовления активных платиновых электродов в водных растворах электролитов.

Л и т е р а т у р а

1. Cervino R.M., Triaca W.E., Arvia A.J. J. Electroanalyt. Chem., 1985, v.182, p.51.
2. Бек Р.Ю., Лаврова Т.А. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1971, вып.6, с.102.
3. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю., Маслий А.И. Электрохимия, 1973, т.9, с.1515.
4. Рыбалка А.Е., Лейкис Д.И., Зелинский А.Г. Электрохимия, 1976, т.12, с.1340.
5. Петрий О.А., Хомченко И.Г. Электрохимия, 1978, т.14, с.1435.
6. Алексеева Е.Ю., Сафонов В.А., Петрий О.А. Электрохимия, 1984, т.20, с.945.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ НА ВОССТАНОВЛЕННОЙ ПЛАТИНЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

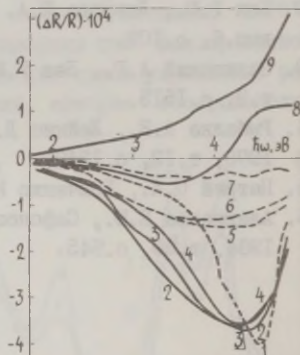
В.И. Лукьянычева, Л.А. Фокина
Р.М. Лазоренко-Маневич, Н.А. Шумилова

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР

Вакуумно-электрохимическим методом в сочетании с методом модуляционной спектроскопии изучено в 0,1 М КОН адсорбционное поведение воды на границе платина/водный раствор электролита на поверхности электрода, термически восстановленного и предельно освобожденного от кислорода путем обезгаживания в ультравакууме порядка 10^{-10} тор.

Отличительной особенностью спектров электроотражения (ЭО) в растворе КОН по отношению к кислому раствору [1,2] является наличие двух отрицательных пиков в спектре ЭО, соответствующих двум формам адсорбированной воды при энергии фотонов 3,5 эВ и 4,5 эВ (рис.). Показано, что модуляция адсорбции воды в этих условиях протекает при более положительных потенциалах по сравнению с кислым раствором. Пик при 4,5 эВ, отве-

Рис. Спектры ЭО платины в 0,1 М КОН при частоте модуляции 21 Гц, амплитуде 70 мВ. Кривые 1-7 сняты на термически восстановленной и обезгаженной в ультравакууме платине при потенциалах E_r : 1 - 0,0; 2 - 0,1; 3 - 0,2; 4 - 0,3; 5 - 0,4; 6 - 0,5; 7 - 0,6 В. Кривые 8 и 9 сняты на окисленной при $E_r = 1,3$ В Pt: 8 - 1,3 В; 9 - 0,0 В.



чающий относительно слабо адсорбированной воде, появляется при $E < 0,3$ В (кривые 1-4) и особенно интенсивен на восстановленной платине. Пик при 3,5 эВ, отвечающий более прочно адсорбированной воде, появляется при $E > 0,05$ В, при окислении платины снижается и на окисленной платине наблюдается только

при потенциалах двойнослойной и кислородной областей (кривые 1-8). Полученные данные свидетельствуют о том, что на более окисленной поверхности, которая имеет место в щелочном растворе, по сравнению с кислым раствором, наблюдается ослабление связи адсорбированных молекул воды с поверхностью, что коррелирует с увеличением электрохимической активности электрода.

При анодном окислении платинового электрода при потенциале 1,3 В в спектрах наблюдается инверсия плазменного ЭО в водородной области потенциалов. Спектр ЭО окисленной платины в щелочном растворе также, как в кислом, полностью совпадает со спектром ЭО катодно-анодной платины по литературным данным (кривая 9).

Л и т е р а т у р а

1. Лазоренко-Маневич Р.М., Лукьянчуева В.И., Фокина Л.А., Шумилова Н.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов. Изд. Тартуского ун-та, 1981, с. 213.
2. Лукьянчуева В.И., Евко В.М., Фокина Л.А., Шумилова Н.А. Шестая всесоюзная конференция по электрохимии. Тезисы докладов. М., 1982, т.2, с.127.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА, ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА И БУТИЛАЦЕТАТА НА МОДЕЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ ВИСМУТА

Э.И.Луст, У.В.Палым

Тартуский государственный университет

В данной работе адсорбция циклогексанола (ЦГ), третичного бутилового спирта (ТБС) и бутилацетата (БА) исследовалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E на модельных поликристаллических (ПК) электродах висмута в растворе $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в интервале концентраций $c_{\text{ЦГ}} = 3 \cdot 10^{-4} - 0,2 \text{ M}$, $c_{\text{ТБС}} = 2 \cdot 10^{-2} - 2,0 \text{ M}$ и $c_{\text{БА}} = 1 \cdot 10^{-4} -$

0,03 М при $T=295$ К. Методика очистки веществ и проведения измерений описана ранее /1/. Использованные модельные ПК электроды были изготовлены комбинацией различных граней монокристалла висмута и они имели клинообразный профиль. Измерения проводились на электрохимически полированных двугранных электродах, типы которых охарактеризованы в таблице.

Таблица

Типы использованных ПК электродов и адсорбционные параметры ЦГ, ТБС и БА на гранях монокристалла висмута

Адсорбат	Комбинация граней	X_I	a_1^0	a_2^0	$V_1^0, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$	$V_2^0, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$	V_1^0/V_2^0
ЦГ	(01 $\bar{1}$)+(111)	0,2-0,8	1,45	1,80	70	20	3,5
	(01 $\bar{1}$)+(1 $\bar{0}$ 1)	0,3-0,7	1,45	1,65	70	43	1,63
ТБС	(01 $\bar{1}$)+(111)	0,2-0,6	0,85	1,53	5,1	2,6	1,95
БА	(01 $\bar{1}$)+(111)	0,2-0,8	1,05	1,53	149	40	3,72

В таблице X_I - доли грани (01 $\bar{1}$) и (111) или ($\bar{1}$ 01); a_1^0 , a_2^0 - адсорбционная постоянная для грани (01 $\bar{1}$) и (111); V_1^0 и V_2^0 - значения константы адсорбционного равновесия грани (01 $\bar{1}$) и (111) или ($\bar{1}$ 01) при заряде $q=0$.

Экспериментальные адсорбционные изотермы были рассчитаны по модели параллельных конденсаторов

$$\theta_{ПК} = (C_{ПК}^0 - C_{ПК}^c) / (C_{ПК}^0 - C_{ПК}^c), \quad (1)$$

где $C_{ПК}^0$ и $C_{ПК}^c$ являются емкостями ПК электрода при потенциале максимальной адсорбции E_M в растворах без добавки и с добавкой органического вещества. Предельная емкость ПК электрода $C_{ПК}^c$ при $\theta_{ПК}=1$ найдена экстраполяцией кривой зависимости $I/C_{ПК}$ от I/c при $E=E_M$ на $I/c=0$. Отметим, что потенциалы максимальной адсорбции ЦГ, ТБС и БА на гранях (111), (01 $\bar{1}$) и ($\bar{1}$ 01) отличаются мало и составляют 0,78-0,75; 0,80-0,75 и 0,80-0,85 В, соответственно. Это обстоятельство позволяет пренебречь дополнительной емкостью и применить экспериментальные $C_{ПК}$, E -кривые для расчета общей степени заполнения ПК поверхности $\theta_{ПК}$ при $E_M = \text{const}$.

Для анализа экспериментальных и рассчитанных по уравнениям /2/

$$V_1 c = \theta_1 / (1 - \theta_1) \exp(-2a_1 \theta_1) \quad (2)$$

$$\Theta_{\text{ПК}}(E) = \sum_1 X_1 \Theta_1(E) \quad (3)$$

изотерм адсорбции (V_1 и a_1 - константа адсорбционного равновесия и аттракционная постоянная для грани 1; Θ_1 и X_1 - степень заполнения и доля поверхности, занятая гранью 1) целесообразно применить выпрямляющие координаты зависимости $\ln[\Theta_{\text{ПК}}/(1-\Theta_{\text{ПК}})c]$ от $\Theta_{\text{ПК}}$. У модельных ПК электродов экспериментальные изотермы состоят из двух линейных областей и они находятся между парциальными изотермами для граней (OII) и (III) или (IOI) (рис.1). На изотермах наблюдается загиб, начало которого зависит от величины соотношения X_1/X_2 . Чем больше отношение X_1/X_2 , тем выше $\Theta_{\text{ПК}}$, при которой начинается задержка. Длина задержки на изотермах зависит от разницы адсорбционной активности адсорбата на гранях модельного электрода, характеристикой которой можно считать соотношение значений константы адсорбционного равновесия V_1^0/V_2^0 для граней (OII) к (III). Согласно данным таблицы и рис.1, с ростом отношения V_1^0/V_2^0 при переходе от ТБС к ЦГ длина загиба на изотермах возрастает. Отметим, что и в случае адсорбции одного конкретного соединения на разных модельных электродах по мере роста энергетической неоднородности ПК электрода, характеристикой которой можно считать соотношение V_1^0/V_2^0 для граней (OII) к (III) или к (IOI), длина загиба на изотерме возрастает.

Согласно уравнению (2), значение $\ln[\Theta_{\text{ПК}}/(1-\Theta_{\text{ПК}})c]$ при $\Theta_{\text{ПК}}=0$ позволяет определить эффективное значение константы адсорбционного равновесия V' . Величины V'_1 , найденные из начальной линейной области изотерм, увеличиваются с ростом доли X_1 и зависимости V'_1 от X_1 для ЦГ, ТБС и БА являются линейными. По мере уменьшения соотношения V_1^0/V_2^0 при переходе от БА к ТБС зависимость V'_1 от доли X_1 уменьшается. Эффективные значения a'_1 , найденные из наклона начальной линейной области экспериментальных изотерм, в отличие от рассчитанных a'_1 , относительно мало зависят от X_1 и почти совпадают со значениями a_1^0 для активной грани (OII). Эффективные значения константы адсорбционного равновесия V''_{II} , найденные из второй линейной области изотерм, не зависят от X_1 , однако численное значение V''_{II} несколько выше, чем V_2^0 для грани (III).

Экспериментальные изотермы для ЦГ, ТБС и БА на модельных ПК электродах при $\Theta_{\text{ПК}} \leq 0,10$ нелинейны и искривляются в направлении пониженных значений $\ln[\Theta_{\text{ПК}}/(1-\Theta_{\text{ПК}})c]$. При $\Theta_{\text{ПК}} > 0,15$ значения $\ln[\Theta_{\text{ПК}}/(1-\Theta_{\text{ПК}})c]$ несколько выше, чем теоретиче-

ски рассчитанные. Совпадение опытной и рассчитанной изотерм можно добиться только с учетом поправок, описывающих влияние границы раздела между монокристаллическими областями на поверхности электрода. Согласно расчетам, значения аттракционной постоянной a'_3 и константы адсорбционного равновесия V'_3 для области вершины модельного электрода должны превышать соответствующие параметры для граней модельного электрода, а доля граничной области $0,01 < X_3 < 0,05$. Наибольшее отклонение начального участка от линейности наблюдается в случае адсорбции БА, наименьшее отклонение при адсорбции ТЭС. Следовательно, с уменьшением соотношения V'_1/V'_2 отклонение начального участка изотермы от линейности уменьшается.

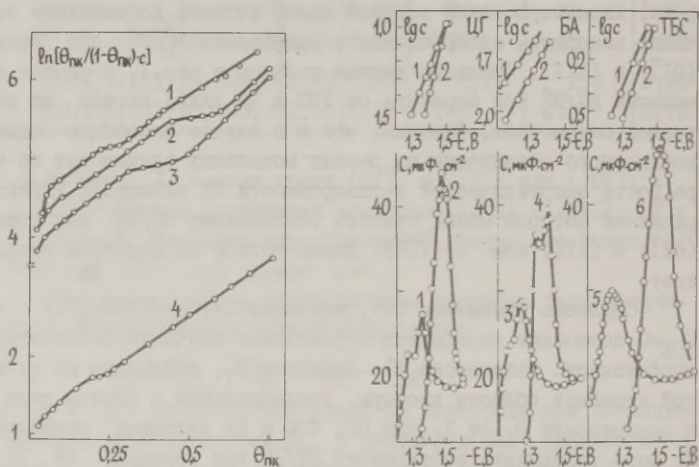


Рис.1. Изотермы адсорбции на комбинированных электродах висмута: 1 - БА на $0,3(OI\bar{I})+0,7(III)$; 2,3 - ЦГ на $0,7(OI\bar{I})+0,3(III)$ и $0,3(OI\bar{I})+0,7(III)$; 4 - ТЭС на $0,3(OI\bar{I})+0,7(III)$.

Рис.2. Зависимость потенциала адсорбционно-десорбционных максимумов от логарифма концентрации ЦГ, БА и ТЭС на гранях монокристалла висмута: 1 - (III) и 2 - $(OI\bar{I})$. Кривые дифференциальной емкости модельного ПК электрода $0,5(OI\bar{I})+0,5(III)$ в $0,05$ М растворах Na_2SO_4 с добавками адсорбата: ЦГ - 1 - $0,03$; 2 - $0,1$ М; БА - 3 - $0,01$; 4 - $0,03$ М; ТЭС - 5 - $0,5$; 6 - $1,5$ М.

Характер энергетической неоднородности твердого электрода проявляется и в форме максимумов адсорбции-десорбции С, Е-кривых. Как известно, предпосылкой расщепления максимумов является сильная аттракция между молекулами адсорбата, наблюдаемая при адсорбции БА и ЦГ на гранях монокристалла висмута.

Однако согласно данным рис.2, при низкой дисперсии потенциалов нулевого заряда отдельных граней ($\Delta E_{q=0} \leq 0,08$ В) наряду с аттракционной постоянной существуют дополнительные характеристики, определяющие расщепление максимумов. Информацию о возможности расщепления максимумов передает взаимное расположение и относительный ход кривых зависимости потенциалов максимумов $E^{\text{макс}}$ от логарифма концентрации адсорбата на отдельных гранях модельного ПК электрода. На основе количественного изучения адсорбции ЦГ, БА и ТЭС установлено, что расщепление максимумов выражено тем отчетливее, чем больше разница потенциалов максимумов $\Delta E^{\text{макс}}$ (при $c_{\text{адс}} = \text{const}$) для отдельных граней ПК электрода. Поскольку разные соединения отличаются расположением и ходом $\lg c, E^{\text{макс}}$ -кривых (рис.2), то понятно, почему в случае одних соединений расщепление максимумов явно выражено при умеренных концентрациях (ЦГ), в случае других - при высоких (БА), а у алифатических спиртов пики вообще не расщепляются.

Расщепление максимумов определяется разницей свободной энергии адсорбции $\Delta(-\Delta G_A^{\Theta, E})$ при потенциале максимумов для отдельных граней. Согласно уравнению

$$-\Delta G_A^{\Theta, E} = RT \ln(55,5 V_0) - \frac{\int \int C_0 dE dE + C' E (E_M - E/2)}{\Gamma_M} + 2a\theta RT \quad (4)$$

наблюдаемое соотношение параметров Γ_M, E_N и a при адсорбции ЦГ, БА и ТЭС на гранях (III) и (OII) модельного электрода препятствует расщеплению максимумов, поскольку повышенные значения названных параметров для менее активной грани (III) уменьшают разницу свободной энергии адсорбции, приводящую к подавлению расщепления пиков на С, Е-кривых для поликристаллического и модельного ПК электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Палым У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с.873.
2. Frumkin A. Z.phys.Chem., 1925, Bd.116, S.466.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ
НА МОДЕЛЬНОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВИСМУТА

Э.И.Дуст, М.А.Салве, У.В.Палым

Тартуский государственный университет

В данной работе методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E исследовалось строение двойного электрического слоя на модельной поликристаллической поверхности (ПК) висмута в растворах KF и Na_2SO_4 . Значения E приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас.к.э.). Методика очистки веществ и проведения измерений описана ранее /1/. Исследуемые модельные ПК электроды изготовлены комбинацией граней $(01\bar{1})$, (111) или $(\bar{1}0\bar{1})$ монокристалла висмута и измерения проводились на электрохимически полированных двугранных электродах, типы которых охарактеризованы в таблице I, где $\Delta E_{q=0}$ - разность п.н.э. граней, $C_{\Gamma,1}^{q=0}$ и $C_{\Gamma,2}^{q=0}$ являются емкостями плотного слоя граней электродов типа I и II при заряде $q=0$, соответственно.

Таблица I

Типы исследованных модельных поликристаллических электродов

Тип электрода	Комбинация граней	Доля грани $(01\bar{1})$, X_I	$\Delta E_{q=0}$, мВ	$C_{\Gamma,1}^{q=0}$, мкФ·см ⁻²	$C_{\Gamma,2}^{q=0}$, мкФ·см ⁻²
I	$(01\bar{1})+(111)$	0,3-0,7	80	24,2	25,1
II	$(01\bar{1})+(\bar{1}0\bar{1})$	0,3-0,5	15	24,2	26,2

На рис., а приведены экспериментальные $C_{ПК}^{экс}$, E -кривые для электрода, поверхность которого состоит из грани $(01\bar{1})$ ($X_I=0,5 \pm 0,05$) и грани (111) ($X_2=0,5 \pm 0,05$). Поскольку поверхность ПК электрода эквипотенциальна /2,3/, то $C_{ПК}$ получается суммированием C, E -кривых отдельных граней

$$C_{ПК}(E) = \sum_i X_i C_i(E). \quad (I)$$

По модели поверхности электрода с независимыми диффузными слоями /2,3/, строение двойного электрического слоя на каждой грани i ПК поверхности может быть смоделировано дву-

мя последовательно соединенными конденсаторами с емкостями плотного $C_{Г,i}$ и диффузного $C_{Д,i}$ слоев. Суммарная емкость $C_{ПК}$ при заданном потенциале электрода выражается соотношением

$$C_{ПК} = \sum_i X_i \frac{C_{Г,i} C_{Д,i}}{C_{Г,i} + C_{Д,i}} \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) C_i , $C_{Г,i}$ и $C_{Д,i}$ отнесены к единице истинной поверхности, а $C_{ПК}$ к единице видимой поверхности электрода. На основе уравнений (1) или (2) и C, E -кривых для граней (011) и (111) или (101) монокристалла висмута найдены $C_{ПК}^{расч}$, E -кривые для электродов обоих типов, изображенные на рисунке а. Согласно рисункам, $C_{ПК}^{экс}$, E - и $C_{ПК}^{расч}$, E -кривые почти совпадают, что говорит в пользу применимости модели электрода с независимыми диффузными слоями модельных ПК электродов, а также того, что $C_{ПК}^{экс}$, E -кривая модельной ПК поверхности висмута может быть представлена в виде суммы C, E -кривых отдельных граней монокристалла висмута.

Учитывая этого, нами моделировано $C_{ПК}, E$ -кривые для каплевидного висмутového электрода (КВВ), на поверхность которого в основном выходят несколько (3-4) хороших выраженных

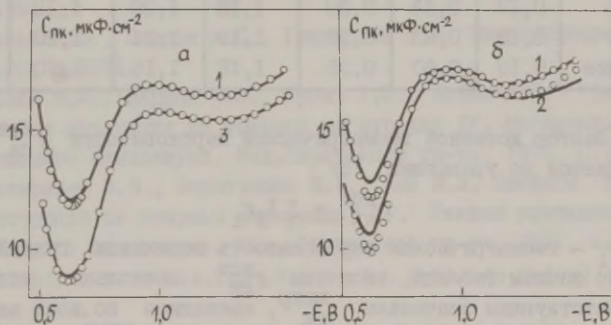


Рис. $C_{ПК}, E$ -кривые комбинированного электрода 0,5(O11)+0,5(111) (а) и каплевидного висмутového электрода (б) при $c_{Кл}$: 1 - 0,01; 2 - 0,005; 3 - 0,003 М. Точки - эксперимент; сплошная линия - расчет по уравнению (2).

граней монокристалла /4/. Учитывая вклады четырех основных граней (111), (001), (101) и (011), приведенные в таблице 2, коэффициенты выхода X_i определены из условия наименьшего среднеквадратичного отклонения экспериментально измеренных $C_{ПК}(E)$ и $\sum_i X_i C_i(E)$.

Согласно данным расчета, наблюдается весьма хорошее согласие между значениями X_i при различных c_{KF} , а также незначительное абсолютное среднеквадратичное отклонение (Δ ср. кв.) в значениях емкости (от 0,25 до 0,46 мкФ·см⁻²) при изменении c_{KF} от 0,01 до 0,001 М. В пользу этого говорит факт, что теоретические $C_{ПК}^{расч}$, Е-кривые, рассчитанные соответственно по уравнению (1) или (2) с использованием оптимальных значений X_i , неплохо воспроизводят экспериментальную С,Е-кривую для КВВ электрода, в частности, потенциал минимума и его форму.

Таблица 2

Значения выходов граней и коэффициентов шероховатости для различных висмутовых электродов

Концентрация KF, М	Значения выхода X_i			Кoeff. шероховатости			$f_{ПК}^K$
	(III)	(OOI)	(IOI)	$f_{ПК}^{ист}$	$f_{ПК}^{макр}$	$f_{КВВ}^{макр}$	
0,01	0,12	0,57	0,31	1,04	1,06	1,02	1,02
0,005	0,14	0,56	0,30	1,09	1,13	1,06	1,03
0,002	0,17	0,63	0,20	1,15	1,20	1,12	1,04
0,001	0,18	0,63	0,19	1,19	1,24	1,20	1,04
среднее	0,15	0,60	0,25	1,16	1,16	1,10	1,03

Фактор истинной геометрической шероховатости $f_{ПК}^{ист}$ определяется по уравнению /5/

$$f_{ПК}^{ист} = \sum_i X_i f_i \quad (3)$$

где f_i - геометрическая шероховатость отдельных граней. Согласно данным таблицы, величины $f_{ПК}^{ист}$ несколько уступают соответствующим значениям $f_{ПК}^{макр}$, связанное по всей вероятности, с тем, что в случае ПК поверхности $f_{ПК}^{макр}$ является произведением коэффициентов шероховатости $f_{ПК}^{ист}$ и кристаллографической неоднородности $f_{ПК}^K$ /2,6,7/.

Для анализа зависимости $f_{ПК}^{макр}$ и $f_{ПК}^K$ от степени анизотропии потенциалов нулевого заряда отдельных граней были выбраны парциальные С,Е-кривые, где для условных граней II, III и IV потенциалы нулевого заряда сдвинуты соответственно 30, 50 и 100 мВ в анодную сторону относительно п.н.з. грани (III) монокристалла висмута, и их форма принята такой же, как экспериментально получена на грани (III) в растворах KF.

Величина фактора $f_{ПК}^K$ возрастает с ростом разности п.н.з. отдельных граней модельного электрода ($X_I = \text{const}$), а зависи-

мость f^K от c_{KF} является незначительной. Появление третьей и четвертой граней на поверхности модельного ПК электрода приводит к снижению величины f^K при неизменном значении разности п.н.з. (между крайними гранями) и f^K приближается к f^K_{KVB} .

На основе проведенного анализа отметим, что полученные для поликристаллической поверхности и модельного ПК электродов типа висмута значения параметров двойного слоя являются кажущимися и использование уравнения Грэма для определения зависимости $C_{Г,ПК}$ от $q_{ПК}$, а также $I/C_{ПК}$ от I/C_D необосновано, так как обе грани модельного ПК электрода имеют собственные независимые плотные и диффузные слои.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Цярная М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т.13, с.873.
2. Valette G., Hamelin A. J.Electroanalyt.Chem., 1973, v.45, p.301.
3. Пальм У.В., Цярная М.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1973, т.13, с.1074.
4. Эрлих Ю.И., Цярная М.П., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Изд.Тартуского ун-та, 1975, с.342.
5. Казаринов В.Е., Воротынцева М.А., Кац М.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов все-союзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1981, с.146.
6. Frumkin A.N. J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 1967, v. 15, p.61.
7. Bagotskaya I.A., Damaskin B.B., Levi M.D. J.Electroanalyt. Chem., 1980, v.115, p.189.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ПОРЯДОК РЕАКЦИИ
И РОЛЬ АДСОРБЦИИ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Н.А.Майорова

Институт электрохимии им.А.Н.Фрумкина АН СССР

Исследования механизма и кинетики электровосстановления диоксида углерода, выполненные различными методами на ртутном и других электродах, выявили существенное влияние природы материала электрода на процесс восстановления /1,2/. Полученные экспериментальные данные позволили высказать предположение об участии в процессе восстановления адсорбированных частиц, которыми могут быть как исходные молекулы CO_2 , так и промежуточно образующиеся радикалы /3/. Данные preparative электролиза растворов диоксида углерода показали, что при восстановлении CO_2 в водных растворах в качестве основного продукта образуется муравьиная /1,4/, а в неводных растворах щавелевая кислота /5/.

В данной работе методами фотоэмиссии и стационарных поляризационных кривых было исследовано электровосстановление диоксида углерода на свинцовом, оловянном и индиевом электродах в водных и ацетонитрильных растворах. Методика измерений не отличалась от описанной в работе /6/.

Были измерены зависимости фототока и темнового тока от потенциала электрода в растворах, насыщенных CO_2 . Зависимости фототоков от потенциала в водных /6/ и ацетонитрильных растворах качественно одинаковы, отличаясь лишь тем, что в неводном растворе они сдвинуты в сторону более отрицательных значений потенциала примерно на 200 мВ. Введение в раствор катионов тетрабутиламмония приводит к спрямлению зависимости и приближению ее к закону $5/2$ как в водных, так и в неводных растворах.

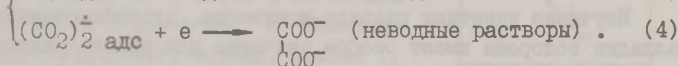
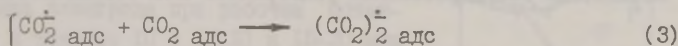
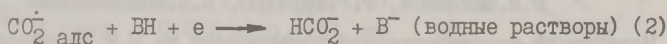
Поляризационные кривые восстановления CO_2 имеют 2 тафелевских участка - первый с наклоном 120-140 мВ для водных и 140-180 мВ для ацетонитрильных растворов и второй более пологий участок. Поляризационная кривая при переходе от индия к свинцу сдвигается почти на 700 мВ в водном растворе и 300 мВ в ацетонитриле в сторону более отрицательных значений потенциала. Излом на поляризационной кривой и наличие двух

участков могут указывать на наличие двух последовательных стадий процесса электровосстановления с различной зависимостью скорости от потенциала и на смену лимитирующей стадии при сдвиге потенциала к более отрицательным значениям.

Порядок реакции восстановления CO_2 , определенный из зависимости темнового тока от парциального давления CO_2 , для водных растворов оказался меньше единицы (0,6–0,8 для всех исследованных металлов) и приближался к ней с ростом катодного значения потенциала. В ацетонитриле порядок реакции больше единицы (1,3 для свинца и 1,8 для олова и индия) и уменьшается с ростом катодного значения потенциала.

Зависимость фототока от концентрации акцептора (CO_2) для водных и неводных растворов описывается уравнением фотодиффузионных токов, согласно которому фототоки пропорциональны корню квадратному из концентрации CO_2 . Наличие такой зависимости, а также пропорциональность фототока на исследованных металлах интенсивности освещения указывает на отсутствие гомогенных реакций второго порядка с участием анион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$, образующихся при захвате эмиттированных электронов молекулами CO_2 .

Полученные экспериментальные данные показывают, что механизм электровосстановления CO_2 на металлах со средним и высоким перенапряжением выделения водорода может быть описан следующими уравнениями реакций:



На первом тафелевском участке поляризационной кривой восстановления CO_2 замедленной стадией является переход второго электрона (реакция 2 для водных растворов и 4 для неводных), т.е. стадия дальнейшего превращения анион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$, образующихся в предшествующей быстрой стадии переноса электрона. На втором участке поляризационной кривой лимитирующим становится переход первого электрона к адсорбированной молекуле CO_2 .

Учет влияния потенциала электрода на адсорбцию CO_2 и промежуточных анион-радикалов и учет сил взаимного отталки-

вания последних позволяют объяснить особенности электровосстановления диоксида углерода в водных и неводных растворах.

Л и т е р а т у р а

1. Ryu J., Andersen T.N., Eyring H. J.Phys.Chem., 1972, v.76, p.3278.
2. Осетрова Н.В., Захарян А.В., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. В кн.: Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 220.
3. Aylmer-Kelly A.W., Bewick A., Cantrill P.R., Tuxford A.M. Faraday Discuss.Chem.Soc., 1974, v.56, p.96.
4. Ito K., Murata T. Bull. Nagoya Inst.Technol., 1975, v.27, p.369.
5. Amatore C., Savéant J.M. J.Am.Chem.Soc., 1981, v. 103, p.5021.
6. Хазова О.А., Ротенберг З.А., Васильев Ю.Б. Электрохимия, 1982, т.18, с.624.

РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЯ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА НА ГЛАДКОМ ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю.М.Максимов, Р.У.Брунерс, Б.И.Подловченко

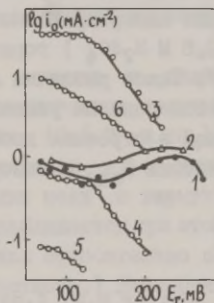
Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Изучение кинетики разряда-ионизации адсорбированного на палладии водорода имеет особое значение для целенаправленного воздействия на процессы, протекающие с участием $H_{адс}$ на рд электродах-катализаторах. Однако, имеющиеся в литературе (см. например /1,2/) данные по кинетическому поведению $H_{адс}$ на рд немногочисленны и довольно противоречивы, что в значительной мере связано с трудностями оценки влияния растворенного водорода, получения хорошо воспроизводимых состояний поверхности и определения ее истинной площади.

В настоящей работе импедансным и гальваностатическим методами изучено кинетическое поведение адсорбированного водорода на гладком Pd-электроде в $0,5 M H_2SO_4$, $1 M HCl$, $1 M HBr$ и $5 \cdot 10^{-4} M CaSO_4 + 0,5 M H_2SO_4$. В качестве рабочего электрода

использовалась Pd проволока \varnothing 0,1 мм и длиной 1,5 см, впаянная в стеклянный капилляр. Расчет истинной поверхности осуществлялся по кислородному участку потенциодинамической кривой (до потенциала 1,27 В) в предположении, что на 1 см² поверхности на посадку $O_{адс}$ затрачивается 420 мкКл, и из значения емкости двойного слоя в области потенциалов 0,3–0,6 В, принимая удельную емкость равной 20 мкФ·см⁻² /3/. Режимы предобработки электрода при измерениях в 0,5 М Н₂SO₄ заключались в наложении последовательных прямоугольных импульсов E_T в 1,1 и 0,07 В в течение 1 с. Измерения проводились после выдержки электрода при рабочем потенциале в течение 10 с или 15 мин. В растворах HCl и HBr анодная поляризация осуществлялась не выше 0,6 В, вследствие растворения Pd при более анодных потенциалах. Перед измерениями в растворах, содержащих ионы Cl^- , Br^- и Cd^{2+} , электрод выдерживался при рабочем потенциале 15–20 мин. Импедансные измерения проводились с помощью измерителя комплексных сопротивлений ИКС-5, а гальваностатические – с помощью хронопотенциометра, работающего по схеме с параллельным включением пассивного источника тока и регулятора напряжения.

Рис. Зависимость плотности тока обмена разряда-ионизации адсорбированного на гладком палладии водорода в 0,5 М Н₂SO₄ (1–3), 1 М HCl (4), 1 М HBr (5) и $5 \cdot 10^{-4}$ М CaSO₄ + 0,5 М Н₂SO₄ (6) при выдержке электрода при рабочем потенциале в течение 10 с (1,2) и 15–20 мин (3–6). Кривая 2 измерена с помощью гальваностатического метода, кривые 1, 3–6 с помощью импедансного метода.



Получены зависимости тока обмена реакции разряда-ионизации $H_{адс}$ от потенциала электрода в 0,5 М Н₂SO₄ в области α -фазы при малых временах выдержки электрода при рабочем потенциале с использованием двух методов (рис., кривые 1 и 2). Как видно, оба метода дают близкие значения токов обмена. Сравнительно слабая зависимость тока обмена от потенциала может быть качественно объяснена с точки зрения теории замедленного разряда для реакции $H_{адс} \rightleftharpoons H^+ + e$ на поверх-

ности, обладающей равномерной энергетической неоднородностью. Некоторые изменения тока обмена с потенциалом могут быть связаны с отклонением от равномерной неоднородности, а также с влиянием Ψ_1 -потенциала.

При длительной выдержке электрода при рабочем потенциале наблюдалось увеличение токов обмена в 0,5 М H_2SO_4 в 50 раз (рис., кривая 3) при больших заполнениях поверхности водородом ($E_r = 0,07-0,12$ В). Однако значения токов обмена в условиях различной выдержки рабочего потенциала становятся близкими при $E_r = 0,22$ В, то есть при тех значениях E_r , где концентрация растворенного водорода в палладии незначительна. Можно предположить, что длительное выдерживание электрода в области значительных для α -фазы концентраций водорода приводит к перестройке поверхностного слоя палладия, вызывающей увеличение его активности.

Как видно из рис. (кривые 3, 4 и 5) в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ ток обмена уменьшается, что можно объяснить специфической адсорбцией анионов, возрастающей в этом ряду /6/ и приводящей к блокировке поверхности электрода. В результате сильной специфической адсорбции катионов Ca^{2+} /7/ также происходит подавление скорости процесса разряда-ионизации адсорбированного водорода. Полученные значения токов обмена разряда-ионизации адсорбированного водорода на Pd электроде ($\sim 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в 0,5 М H_2SO_4) гораздо ниже, чем в тех же условиях на Pt /7/. Такое различие в кинетическом поведении адсорбированного водорода на указанных металлах, по-видимому, связано с разницей в строении двойного электрического слоя и во взаимодействии $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхностью Pt и Pd.

Л и т е р а т у р а

1. Breiter M.W. Z.phys.Chem., N.F., 1978, Bd.112, S.183.
2. Holleck Y.L., Flanagan T. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 3064.
3. Ikezawa Y., Nakamura S., Mituya A., Toda Y. J.Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1980, v. 28, p.199.
4. Breiter M.W. J.Electroanalyt.Chem., 1977, v.81, p.275.
5. Frumkin A.N., Adv.Electrochem. and Electrochem. Engineering, Ed.P.Delahay, N.Y., Intersci.Publ.Co, 1963, v.3, p.340.
6. Сокольскийкий Д.В., Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д., ДАН СССР, 1965, т.162, с.814.

7. Петрий О.А., Фрумкин А.Н., Сафонов В.А., Шигорев И.Г. Электрохимия, 1971, т.7. с.1352.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ
И ЗОЛОТЕ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Г.Н.Мансуров, А.С.Блувштейн, О.А.Петрий, И.П.Гладких,
И.М.Ганжина, Н.Г.Мурыгина, Н.Д.Свердлова

Московский областной педагогический институт им.Н.К.Крупской
Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

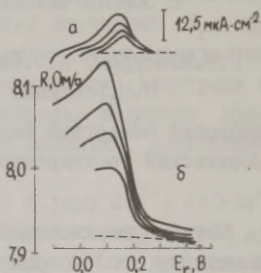
Метод поверхностной проводимости является чувствительным методом исследования адсорбции *in situ*, характеризующим состояние металлической обкладки двойного электрического слоя. Адсорбция катионов на пленках металлов платиновой группы характеризуется в основном эффектом поля /1/ или передачей валентных электронов адсорбата в зону проводимости металла /2/, а на пленках золота – эффектом рассеяния электронов проводимости /3/.

Адсорбция субмонослоев серебра, меди, висмута и индия приводит к увеличению сопротивления R тонкопленочных золотых электродов по сравнению с R в растворе фона ($0,5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$). Осаждение фазового слоя серебра и меди уменьшает R , а висмута – не изменяет R . R, E_r – кривые десорбции меди и висмута носят сложный характер, а на i, E_r – кривых наблюдается при этом два и три пика соответственно (E_r – потенциал относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.) Десорбция индия проявляется в виде одного пика тока на i, E_r – кривой и резкого уменьшения R на R, E_r – кривой (рис.). Изменение потенциала адсорбции индия от $0,05$ до $-0,10 \text{ В}$ не изменяет прочность его связи с поверхностью электрода, а приводит к увеличению степени заполнения, т.к. зависимости изменения проводимости электрода $\Delta \mathcal{J}$ от заряда Q имеют одинаковый наклон при различных потенциалах адсорбции. R, E_r – кривая в области адсорбции индия состоит из двух участков – заряжения двойного слоя, где происходит увеличение R со сдвигом E_r в анодную сторону, и десорбции индия. В области заряжения двойного слоя наблюдается линейность между током заряжения и величи-

ной ($\Delta R / \Delta E_r$), что соответствует эффекту поля.

Временная зависимость ΔR в ходе адсорбции In (III) на тонкопленочном Au-электроде линейна в координатах $\Delta R - \lg t$ (t - время) для средних t , что соответствует применимости уравнения Рогинского-Зельдовича к данному процессу. Константа скорости адсорбции экспоненциально убывает с анодным значением потенциала адсорбции.

Рис. 1. E_r -кривые (а) и R, E_r -кривые (б) тонкопленочного золотого электрода в $0,002M \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,5 M \text{H}_2\text{SO}_4$. $\tau_{\text{адс}} = 300 \text{ с}$. Скорость развертки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. --- ход кривых в $0,5 M \text{H}_2\text{SO}_4$.



Адсорбция катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ и Cu^{2+} на тонких пленках Pt, Rh и Pd ведет к снижению сопротивления, тогда как при адсорбции Vl^{3+} и Tl^+ сопротивление пленок увеличивается. Уменьшение сопротивления при адсорбции Zn^{2+} и Cd^{2+} можно связать со сдвигом потенциала нулевого заряда в положительную сторону и, следовательно, с уменьшением величины свободного заряда электрода. При адсорбции атомов меди и серебра следует учитывать, вероятно, и увеличение количества свободных электронов в пленке вследствие перехода валентных электронов атомов в зону проводимости. Вышеперечисленные эффекты не позволяют объяснить наблюдаемое на опыте возрастание сопротивления при адсорбции Tl^+ и Vl^{3+} .

При переходе от монослойных к полислойным покрытиям можно наблюдать еще один эффект, влияющий на изменение сопротивления резистивного электрода - эффект увеличения толщины проводящего слоя. Кривые зависимости приращения проводимости ΔR Pt-, Pd- и Rh-электродов от заряда Q , пропорционального количеству адсорбированного серебра, характеризуются двумя линейными участками, связываемыми с адсорбцией моно- и полислоев серебра, причем для полислойных покрытий эффект изменения толщины слоя проводимости становится определяющим.

Результаты потенциодинамических, резистометрических и электронно-микроскопических измерений показывают, что осаждение серебра на металлах платиновой группы при потенциалах меньших 0,7 В происходит по островковому механизму, причем осаждение фазовых слоев предшествует окончательному завершению формирования монослоя.

При адсорбции органических соединений (бензойная кислота, феноксисукусная кислота и ее хлорзамещенные, *n*-амиловый спирт и бициклические спирты терпенового ряда) в кислых растворах в интервале потенциалов от 0,05 до 1,5 В сопротивление тонких пленок Pt и Au возрастает. С увеличением времени адсорбции и количества циклов анодно-катодной поляризации растет величина приращения сопротивления и степень необратимости процесса.

На резистометрических кривых, построенных по разности между удельным сопротивлением тонкопленочных Au-электродов в растворе 0,05 М H_2SO_4 и в 0,05 М H_2SO_4 с добавкой органических веществ в концентрации 10^{-5} – 10^{-2} М, вблизи потенциала нулевого свободного заряда наблюдается максимум. При адсорбции феноксисукусных кислот и бициклических спиртов на платине при $E_r = 1,1$ В наблюдается четко выраженный минимум, связанный, по-видимому, с частичным вытеснением адсорбированного кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Мансуров Г.Н., Петрий О.А., Гладких И.П., Суранова М.А., Сафонов В.А. ДАН СССР, 1977, т.236, с.153.
2. Сафонов В.А., Лапа А.С., Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия, 1980, т.16, с.439.
3. Rath D.L. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.150, p.521.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Г.А.Мартынов, Р.Р.Салем

Институт физической химии АН СССР

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

Свободные электроны металла, выходя за пределы его поверхности, способны образовывать двойной электрический слой и отличающийся от нуля макроскопический заряд q /1,2/. Поверхностный заряд q и скачок потенциала ψ определяют практически все поверхностные свойства границы раздела металл/вакуум (поверхностное натяжение, работу выхода, термоэмиссионные свойства и др.).

Очевидно, что подобный механизм формирования двойного слоя должен иметь место и на границе раздела металл-раствор. Однако эти представления недостаточно широко используются для интерпретации поверхностных явлений в электрохимии. Между тем именно электрохимия дает множество экспериментальных фактов, указывающих на необходимость обобщения теории, развитой для исследования поверхностных свойств границы металл/вакуум, на случай границы металл/раствор. Этому вопросу посвящено данное сообщение.

Анализ многочисленных экспериментальных данных проведен на основе теоретических положений, развитых в работах /3-5/. Показано, что:

1. Разность потенциалов между двумя металлами не зависит ни от температуры, ни от природы разделяющей их (и находящейся с ними в контакте) среды и определяется разностью работ выхода электрона из этих металлов.

2. Все конденсированные вещества заряжены положительно относительно вакуума, так, что $\psi_M > \psi_S > 0$.

3. Поверхностное натяжение жидкого металла и потенциал его незаряженной поверхности $\psi_{т.н.з.}$ связаны между собой линейным соотношением, в котором коэффициент пропорциональности Q_0 (собственный заряд металла) определяется только природой металла и не зависит от природы контактирующей с ним фазы (раствора, расплава).

4. Изменение поверхностного натяжения границы металл/раствор σ_M^S и поверхностного натяжения границы раствор/воз-

дук σ_s^v (в случае изменения состава бинарных жидких растворителей) также связаны линейным соотношением, в котором коэффициент пропорциональности k_s зависит только от природы растворителя и не зависит от природы металла.

5. Существует корреляционная связь поверхностного натяжения σ_M^s с обратной величиной квадрата показателя преломления n_D^2 , контактирующего с металлом раствора.

6. Мольное поверхностное натяжение жидких металлов $\bar{\sigma}_M^s$ (поверхностное натяжение, отнесенное к молю контактирующей с металлом среды) находится в линейной связи с мольным объемом V_M^s , контактирующей с ним жидкости (раствора, расплава).

7. Емкость плотной части двойного слоя в т.н.з. $C_e^0 = K_e^0$ определяется в основном природой металла и слабо зависит от природы растворителя и поверхностно-инактивного электролита.

8. Вид и характер электрокапиллярных $\sigma_M^s = \sigma(\psi)$, зарядовых $q = q(\psi)$ и емкостных кривых $C_e = C(\psi)$ и $K_e = K(\psi)$ во многом определяется структурой растворителя, состояние которого можно характеризовать температурным фактором θ и коэффициентом самодиффузии растворителя D . Чем меньше θ и D , тем выше "горбы" емкостных кривых.

9. Смещение потенциала т.н.з., появление "горбов" емкости, изменение величин емкости и другие эффекты, связанные с изменением природы электролита, коррелируют с поляризуемостью ионов α_s .

Л и т е р а т у р а

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979, т. I, 399 с.
2. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Темроков А.И., Дедков Г.В. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982, 159 с.
3. Martynov G.A., Salem R.R. Electrical Double Layer at a Metal-Dilute Electrolyte Solution Interface. Heidelberg, N.-Y., Berlin, Springer Verlag, 1983,
4. Мартынов Г.А., Салем Р.Р. Электрохимия, 1983, т.19, с.1060.
5. Martynov G.A., Salem R.R. Can.J.Chem., 1984, v.62, p.1145

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ КУБИЧЕСКОЙ И ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ГРАНЕЙ СЕРЕБРА

А.И.Маслий, В.Бостанов, Е.Будевский, Т.Витанов, О.Н.Сидельникова

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

Центральная лаборатория электрохимических источников тока БАН

Интерпретация импеданса бездислокационных граней серебра в работах /1,2/ с помощью трехэлементной схемы (R_{OM} , $C_{дс}$, $R_{П}$) не согласуется с конечной величиной адсорбционной емкости ($C_{ад}=10-20 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$), оцененной позднее /3/. В данной работе приводятся результаты новых измерений на тех же гранях при минимальном влиянии линии затекания /4/ и более подробном анализе составляющих импеданса.

Методика. Бездислокационные грани, полностью занимающие поперечное сечение капилляра (диаметр $167 \pm 2 \text{ мкм}$), получались по методу /5/. Частотные зависимости импеданса граней под запорным катодным напряжением измерялись мостом переменного тока Р-568 ($A=0,8 \text{ мВ}$). Результаты измерения в области высоких частот обрабатывались путем построения зависимостей в соответствии со следующими уравнениями, справедливыми как для трех, так и для четырехэлементной (с учетом $C_{ад}$) схем:

$$R = R_{OM} + R_{П}/y - (t/y) \cdot C^{-I}, \quad (1)$$

$$R = R_{OM} + (I/C_{дс}t) [(y/t)^2 + \omega^2]^{-I}, \quad (2)$$

$$C^{-I} = C_{дс} - (y/C_{дс}t^2) [(y/t)^2 + \omega^2]^{-I}, \quad (3)$$

где $t = R_{П}C_{дс}$, $y = I + C_{дс}/C_{ад}$.

В области применимости эквивалентных схем зависимости (1)–(3) линейны. Параметры схем определялись из отрезков и наклонов линейных участков (1)–(3) машинным методом с помощью программы, реализованной на ЭВМ НР-9845А.

Экспериментальные результаты. Для обеих граней линейность зависимостей (1)–(3) соблюдалась лишь в ограниченном диапазоне частот (от 100 до 30–40 кГц). Отклонения при низких частотах могут быть связаны либо с параллельной работой линии затекания /6/, либо с усложнением эквивалентной схемы за счет поверхностной диффузии адатомов /7/. В пределах линейных участков найдено, что во всех случаях поведение граней

непротиворечиво описывается четырех-, а не трехэлементной схемой, т.е. адсорбционная емкость вносит заметный вклад в импеданс и может быть определена. Сравнительные данные для обеих граней при запорных напряжениях, близких к порогу двухмерного зародышеобразования, приведены в таблице.

Таблица

Электрохимические параметры бездислокационных кубической и октаэдрической граней серебра в свежем растворе 6 М AgNO_3 ($t=45^\circ\text{C}$)

Тип грани	$U_{\text{зап}}, \text{ мВ}$	$C_{\text{дс}}, \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$	$R_{\Pi}, \text{ ом}\cdot\text{см}^2$	$C_{\text{ад}}, \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$
(100)	-4	40,1	0,155	68,9
(111)	-9	22,4	3,14	2,0

Обращает на себя внимание существенное различие свойств граней: для октаэдрической грани емкость двойного слоя почти в 2 раза, а ток обмена и равновесная концентрация адатомов более чем на порядок меньше, чем для кубической. Отметим также, что полученные нами параметры кубической грани заметно отличаются от найденных в работе /1/ ($R_{\Pi}=0,59 \text{ ом}\cdot\text{см}^2$, $C_{\text{дс}}=30 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$, $C_{\text{ад}}$ не определялась).

Для нахождения энергетических характеристик импедансные измерения на бездислокационных гранях проведены при различных температурах (от 55 до 20°C) и фиксированном запорном напряжении.

Для кубической грани аррениусовские зависимости $\ln R_{\text{ом}}$, $\ln R_{\Pi}$ и $\ln C_{\text{ад}}$ от обратной температуры линейны и позволяют определить следующие значения эффективных энергий активации процессов миграции ионов серебра $E_{\text{д}}=10,9\pm 0,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и переноса заряда при разряде ионов серебра с образованием адатомов $E_{\Pi}=46,0\pm 1,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а также эффективное значение энтальпии образования адатомов $E_{\text{ад}}=29\pm 5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Сам факт хорошего выполнения аррениусовских зависимостей свидетельствует о том, что линия затекания, ширина которой должна была бы возрастать с понижением температуры за счет разности коэффициентов расширения серебра и стекла, не оказывает существенного влияния на импеданс граней, по крайней мере, в области высоких частот. Интересно отметить, что полученные значения E_{Π} и $E_{\text{ад}}$ для бездислокационной грани незначительно отличаются от данных для грани с винтовыми дислокациями /8/ ($E_{\Pi}=33,5\pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E_{\text{ад}}=21\pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

По-видимому, отсутствие ступеней роста существенно не изменяет энергетику процесса разряда ионов серебра с образованием адатомов. В случае октаэдрической грани воспроизводимость температурных зависимостей параметров заметно хуже. Соответствующие энергетические характеристики равны ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) $E_{\text{д}}=10\pm 1$; $E_{\text{п}}=27\pm 3$; $E_{\text{ад}}=43\pm 8$.

В заключение выражаем благодарность сотрудникам ЦЛЕХИТ БАН М.Матовой и В.Обретенову за помощь в подготовке экспериментов и написании обрабатывающей программы, к.х.н. А.Попову и к.т.н. З.Стойнову за полезное обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Витанов Т., Севастьянов Э.С., Бостанов В., Будевский Е. Электрохимия, 1969, т.5, с.451.
2. Витанов Т., Попов А. Электрохимия, 1974, т.10, с.1372.
3. Vitanov T., Popov A., Budevski E. J. Electrochem. Soc., 1974, v.121, p.207.
4. Витанов Т., Севастьянов Э.С., Стойнов З., Будевский Е. Электрохимия, 1969, т.5, с.238.
5. Будевский Е., Бостанов В., Витанов Т., Стойнов З., Коцева А., Каишев Р. Электрохимия, 1967, т.3, с.856.
6. Лейкис Д.И., Севастьянов Э.С., Кноц Л.Л. Ж. физ. химии, 1964, т.38, с.1633.
7. Masly A.I., Pirogov V. Ja. J. Electroanal. Chem., 1978, v.86, p.53.
8. Маслий А.И., Сидельникова О.Н., Николаев Г.В., Пирогов Б.Я. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии, т.1, 1982, М., с.270.

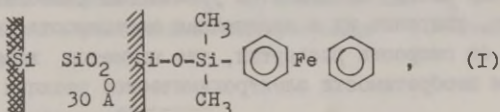
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ-АКТИВНОЙ
ХЕМОСОРБЦИОННОЙ МЕТКИ НА КРЕМНИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.А.Мещряков, В.С.Банников, Ю.Г.Фролов,
О.В.Кузьмин, Г.А.Усова

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

Введение электрохимически-активной группы в состав молекулы, химически прививаемой к поверхности твердого электрода, позволяет определить с высокой точностью (~0,01 % мономолекулярного слоя) поверхностную концентрацию такой электрохимически-активной хемосорбционной метки (ЭХМ) и исследовать ее физико-химические свойства на поверхности электрода.

В данной работе исследованы фото-электрохимические свойства системы (I)

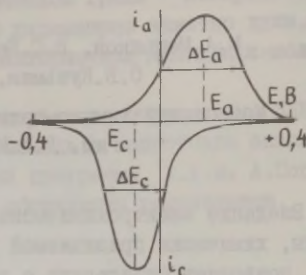


полученной монослойной хемосорбцией ЭХМ на электрохимически полированной поверхности грани (100) монокристаллического кремния *n*-типа с удельным поверхностным сопротивлением 4,5 Ом.см. Измерения проводили во фторопластовой трехэлектродной ячейке с прижимным кремниевым электродом, платиновым противозэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Для возбуждения дырочной проводимости в *n*-кремнии, поверхность контакта модифицированный кремний/электролит освещали гелий-неоновым лазером. Поверхностную концентрацию метки определяли интегрированием катодного пика потенциодинамической кривой, общий вид которой приведен на рис.

Исследование стабильности привитой метки в нейтральном и окисленном состоянии при pH=1-10 показало, что в нейтральном состоянии метка стабильна в течении часов в указанном интервале pH, в то время как окисленная форма ее стабильна только при pH=2-4, а при увеличении pH быстро разрушается. Добавление комплексообразователей для Fe³⁺ (K₃[Fe(CN)₆], KSCN, (COOH)₂) ускоряет распад окисленной формы метки во всем интервале pH, следовательно стабильность метки определяется

стабильностью катиона феррицина, а не связи Si-O-Si.

Рис. Потенциодинамические кривые, полученные на системе (I) в растворе 0,1 М NaClO₄ при pH=3,0. $\nu=0,2$ В·с⁻¹, $E_0=10$ мВт·см⁻².



Исследовано влияние скорости развертки потенциала на положение и форму пиков окисления и восстановления метки (таблица). При увеличении скорости развертки в диапазоне потенциалов, достаточном для полного окисления и восстановления метки, наблюдается увеличение разности потенциалов пиков, уширение их и нелинейная зависимость величины пиков тока от скорости развертки, что является характерным признаком необратимости электрохимической реакции

Таблица

Влияние скорости развертки потенциала на закономерности окисления и восстановления метки

ν , мВ·с ⁻¹	i_c , мА·см ⁻²	i_a , мА·см ⁻²	E_a , мВ	E_c , мВ	$E_a - E_c$, мВ	$\Gamma \cdot 10^{14}$, молек·см ⁻²
I	0,0895	0,077	150	125	25	0,70
10	0,845	0,585	185	130	112	0,70
100	6,15	4,45	222	165	260	0,70
1000	35,5	29,0	315	250	530	0,69

Отсутствие стадий диффузии, адсорбции и десорбции реагента и продуктов электрохимической реакции на поверхности электрода, позволило объяснить необратимость замедлением стадии переноса электрона через границу раздела, обусловленную наличием окисной пленки на поверхности кремниевого электрода. На модифицированных электродах с минимальной толщи-

ной окисной пленки ($\sim 1-2 \text{ \AA}$ по данным электронной оже-спектроскопии) исследовать параметры переноса электрона не удалось, так как в водных электролитах идет интенсивный рост окисной пленки, маскирующий обратимый перенос электрона с метки. Циклирование в диапазоне потенциалов $-0,4-+0,4 \text{ В}$ показало, что наряду с окислением кремния происходит сдвиг пиков окисления и восстановления метки в сторону положительных потенциалов. При токах окисления кремния $I < 0,1 i_a$ метки перенос электрона обратим ($i_c = i_a = kv$, $\Delta E_a = \Delta E_c = \text{const}$), однако дальнейшее окисление приводит к появлению барьера для переноса электрона.

При увеличении интенсивности освещения электрода в диапазоне $0,1-40 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ происходит сдвиг E_a и E_c в сторону отрицательных потенциалов, уменьшение ΔE_a и ΔE_c , увеличение i_a и i_c при постоянной поверхностной концентрации метки. Сдвиг E_a и E_c обусловлен возрастанием поверхностной фото-ЭДС на границе раздела модифицированный кремний/электролит. Уменьшение E_a , E_c и увеличение i_a и i_c обусловлено, вероятно, увеличением концентрации фотогенерируемых носителей.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ

М.В.Миркин, А.П.Нилов, М.К.Наурызбаев

Казахский государственный университет им.С.М.Кирова

Как известно, зависимости диффузионных потоков электроактивных частиц у поверхности электрода от времени и поверхностных концентраций получают путем решения системы дифференциальных уравнений в частных производных

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{\text{ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}(x, t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_{\text{R}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 c_{\text{R}}(x, t)}{\partial x^2} \end{cases} \quad (1)$$

с начальными условиями

$$t = 0, x \geq 0, c_{\text{ox}}(x, 0) = c_{\text{ox}}^0; c_{\text{R}}(x, 0) = c_{\text{R}}^0. \quad (2)$$

Решение задачи (1,2) имеет вид

$$\begin{cases} f_{\text{ox}}(t) = -\sqrt{\frac{D_{\text{ox}}}{\pi}} \int_0^t \frac{dc_{\text{ox}}(\tau)}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \\ f_{\text{R}}(t) = \sqrt{\frac{D_{\text{R}}}{\pi}} \int_0^t \frac{dc_{\text{R}}(\tau)}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \end{cases}, \quad (3)$$

где $f_{\text{ox}}(t)$, $f_{\text{R}}(t)$ – диффузионные потоки окисленной и восстановленной форм деполяризатора у поверхности электрода, остальные обозначения общеприняты.

Для получения зависимостей ток-потенциал-время в известных работах используются следующие краевые условия. Первое из них

$$i_{\text{R}} = nFf_{\text{ox}}(t) = nFf_{\text{R}}(t), \quad (4)$$

где

$$i_{\text{R}} = nFK_S [c_{\text{ox}} e^{-\alpha(E-E^0)nF/RT} - c_{\text{R}} e^{(1-\alpha)(E-E^0)nF/RT}],$$

плотность тока разряда, устанавливает равенство измеряемого тока и диффузионных токов окисленной и восстановленной форм, т.е. условие стационарности процесса. В качестве второго краевого условия используется уравнение Нернста для обрат-

мых процессов или кинетическое уравнение - для необратимых.

Очевидно, что условие (4) является приближенным. Если бы за любой промежуток времени на электроде разряжалось столько частиц, сколько подводится к нему в результате диффузии, то величины c_{Ox} и c_R оставались бы постоянными и равными объемным концентрациям c_{Ox}^0 и c_R^0 . Изменение поверхностных концентраций во времени свидетельствует о неравенстве тока разряда и диффузионного подвода. Различие между ними наиболее заметно сразу после наложения потенциала на электрод, когда c_{Ox} и c_R быстро изменяются. Со временем происходит постепенное выравнивание токов разряда и диффузии (рис.).

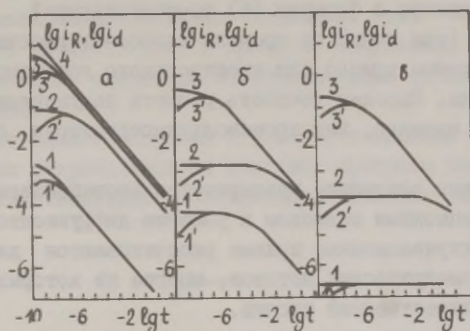


Рис. Зависимости токов разряда (1, 2, 3) и диффузии (1', 2', 3') от времени для обратимого (а), квазиобратимого (б) и необратимого (в) электродного процесса. Кривые соответствуют потенциалам: начала подъема волны (1), полуволны (2) и области предельного тока (3). Кривая 4а - зависимость тока от времени, рассчитанная по классическому уравнению для тех же условий, что и кривая 3а.

Второе крайнее условие также является приближенным. Например, в случае $c_R^0=0$ уравнение Нернста в начальный момент времени заведомо не выполняется.

Вместо указанных выше условий мы использовали уравнения

$$\begin{cases} \frac{dc_{Ox}(t)}{dt} = -\frac{1}{nF\delta} (i_R - nFf_{Ox}(t)) \\ \frac{dc_R(t)}{dt} = \frac{1}{nF\delta} (i_R - nFf_R(t)) \end{cases} \quad (5)$$

Соотношения (5) отражают тот факт, что изменение c_{ox} и c_{R} в достаточно тонком слое δ вблизи поверхности электрода обусловлено разностью между током разряда и диффузионными токами деполаризатора. Из (3) и (5) следует система интегральных уравнений

$$c_{\text{ox}}(t) = c_{\text{ox}}^0 - \frac{1}{\delta} \left[\frac{1}{nF} \int_0^t i_{\text{R}}(\tau) d\tau - \frac{2c_{\text{ox}}^0 \sqrt{D_{\text{ox}} t}}{\sqrt{\pi}} + \sqrt{\frac{D_{\text{ox}}}{\pi}} \int_0^t \frac{c_{\text{ox}}(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right]$$

$$c_{\text{R}}(t) = c_{\text{R}}^0 + \frac{1}{\delta} \left[\frac{1}{nF} \int_0^t i_{\text{R}}(\tau) d\tau + \frac{2c_{\text{R}}^0 \sqrt{D_{\text{R}} t}}{\sqrt{\pi}} - \sqrt{\frac{D_{\text{R}}}{\pi}} \int_0^t \frac{c_{\text{R}}(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right] \quad (6)$$

Подстановка в формулы (6) соответствующей зависимости потенциала (или тока) от времени позволяет рассчитать на ЭВМ поляризационные кривые для произвольного вольтамперметрического метода. Высокая точность расчета подтверждена на примере таких методов, как хроновольтамперметрия, полярография и др.

Очевидны следующие преимущества нестационарной модели перед традиционным подходом к решению диффузионной задачи:

1. Поляризационные кривые рассчитываются для различных вольтамперметрических методов, многие из которых не имеют строгой количественной теории.

2. Обратимые, квазиобратимые и необратимые вольтамперграммы на электродах различной природы рассчитываются единообразно как непрерывные функции кинетических параметров.

3. Отличие (5) от классических краевых условий наиболее существенно при малых t (рис.), важных для теории релаксационных методов.

4. Расчет поверхностных концентраций в процессе электрохимической реакции позволяет легко разделять перенапряжения диффузии и перехода.

Указанные особенности определяют применимость нестационарной модели к исследованию кинетики электродных процессов на твердых электродах. С ее помощью может быть изучено влияние адсорбции ПАОВ на форму поляризационных кривых. Оно может быть описано при помощи изменения параметров K_{a} и α , а также величины ψ_{a} — потенциала, которая вводится в уравнения (6). В этих уравнениях может быть учтена степень заполнения поверхности ПАОВ с использованием той или иной изотермы адсорбции.

Величина фарадеевского тока i_{R} как в случае обратимых,

так и необратимых процессов рассчитывается по кинетическому уравнению. Это позволяет предложить новые методики расчета кинетических параметров быстрых и квазиобратимых электродных реакций.

Для электродных процессов, осложненных предшествующими и последующими химическими реакциями, также могут быть получены соотношения типа (3) путем решения соответствующей диффузионной задачи. Комбинируя их с уравнениями (5) можно получить систему уравнений, аналогичных (6), позволяющих исследовать кинетику и механизм указанных процессов.

Для широкого класса электродных процессов измеряемый ток выражается суммой фарадеевского и емкостного токов. В рамках предложенной модели возможно отделение тока заряжения, расчет емкости двойного слоя и проверка полученных величин путем сопоставления расчетных поляризационных кривых с экспериментальными.

На основе единого подхода к расчету и анализу поляризационных кривых разрабатывается комплекс программ для ЭВМ, позволяющий автоматизировать исследования кинетики электродных процессов.

АДСОРБЦИЯ КАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ НА АНОДНОПОЛЯРИЗОВАННОЙ ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

Л.А.Миркинц, А.Л.Сибирев

ГИИИ лакокрасочной промышленности

Нанесение защитных органических покрытий на металлы методом электроосаждения нашло в последние годы широкое промышленное применение и является в настоящее время наиболее крупнотоннажным процессом органической электрохимии. Согласно общепринятому механизму анодного осаждения пленок из растворов карбоксил-содержащих олигомеров, выделение органической фазы на поверхности электрода происходит в результате образования нерастворимой "кислой" формы полиэлектrolита при пониженных в приэлектродном слое (по сравнению с объемом раствора) значениях pH. Градиент pH возникает в результате реакции выделения кислорода (РВК) /I/. Адсорбционные явления с

участием органических молекул (ионов) в рассматриваемой схеме игнорируются. Несмотря на то, что возможность адсорбции олигомеров прогнозировалась ранее /2/, ее экспериментальные доказательства до сих пор отсутствовали.

В работе проведено сравнительное исследование адсорбционного поведения ряда водорастворимых (ВР) моно- и олигомерных карбоксилатов, в том числе используемых в промышленных системах (резидрол, $M=1100-1200$ и др.), комплексом электрохимических методов (катодных и анодных импульсных, стационарных поляризационных измерений).

Установлена значительная адсорбируемость органических олигомерных карбоксилатов на платиновом аноде в широком диапазоне потенциалов $E = 1,0-3,0$ В, который соответствует технологическим режимам электроосаждения покрытий. Выявлен ряд общих и специфических адсорбционных закономерностей. Адсорбция ВР-карбоксилатов характеризуется высокими скоростями, полэкстремальной зависимостью от потенциала, сопровождается вытеснением части хемосорбированного кислорода (ХК). Зависимости степени заполнения (θ) от времени и концентрации карбоксилатов соответствует модели энергетически неоднородной поверхности. Влияние адсорбата на РВК не исчерпывается эффектом блокирования поверхности. При весьма малых концентрациях олигомера $c \leq 10^{-4}$ М в интервале потенциалов $E_n = 1,2-1,9$ В наблюдается эффект стимулирования посадки ХК и, параллельно, заметная деполаризация электрода. Зависимость коэффициента ингибирования от степени заполнения в широком диапазоне величин θ удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальной функцией.

Наблюдаемые закономерности подобны таковым для высших монокарбоксилатов, в частности, олеиновой кислоты. Они вносят значительные коррективы в представления о механизме электроосаждения органических покрытий и, по-видимому, определяют существенные отличия в свойствах (в частности, адгезионных) пленок, получаемых этим методом по сравнению с традиционными.

Л и т е р а т у р а

1. Beck F. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Publ. Corp., v.2, 1981, p.537.
2. Mirkind L.A. XII Kongress FATIPEK, BRD, Verl. Chemie GmbH, 1974, S.607.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРВОЙ БЫСТРОЙ СТАДИИ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ
И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ АДСОРБЦИИ АЦЕТОНИТРИЛА МЕТОДОМ
ЕМКОСТНЫХ КРИВЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ
ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РЕВЕРСИРОВАНИИ ТОКА

А.И.Молодов, И.Д.Гамбург, С.А.Эстебесов, В.В.Лосев
Научно-исследовательский физико-химический институт
им.Л.Я.Карпова

Исследование кинетики реакции $M \rightleftharpoons M^+ + e$ и влияние на нее компонентов раствора представляет существенный интерес, так как она сопровождается переносом частиц металла через границу раздела фаз и лежит в основе собственно процессов анодного растворения, электрокристаллизации и коррозии как одновалентных, так и стадийно ионизирующихся многовалентных металлов /1/. Нами изучалась кинетика анодного процесса реакции



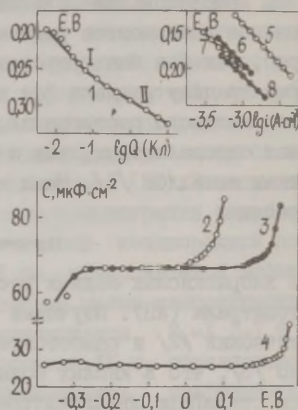
в хлорнокислых водных растворах и влияние на нее добавок ацетонитрила (АН). Изучение выбранной системы имеет также практический /2/ и самостоятельный интерес, поскольку установлено /3/, что в кислых водных растворах ионизация меди является стадийным двухэлектронным процессом, включающим наряду с обратимой реакцией (I) более медленную реакцию $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e$, а в АН при анодной поляризации протекает только реакция (I) /1,4/. Последнее обусловлено высокой энергией сольватации ионов Cu /4,5/. Так как в водных растворах солей меди скорость реакции (I) велика и ее не удается изучить импульсным гальваностатическим методом /6/, то использовался разработанный ранее метод /7/, позволяющий находить емкость C металла и его кинетические параметры путем обработки C, E -кривых, полученных из E, t -кривых, зарегистрированных в широкой области потенциалов E при импульсном реверсировании тока поляризации с катодного на анодный в растворах, не содержащих ионы меди.

Из рисунка (кривая I) видно, что в растворах с небольшими добавками АН (до $3 \cdot 10^{-2}$ М) в стационарных условиях на кривой зависимости бестокового потенциала меди, измеренного после ее анодного растворения, от количества электричества Q , пошедшего на растворение меди, имеются два линейных участка I и II с наклонами, равными соответственно 59 ± 4 и 29 ± 2 мВ.

Величины наклонов свидетельствуют, что в области участка I потенциалоопределяющей является реакция (I), а в области II - суммарная реакция $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$. Очевидно, в начальный период времени растворения медь ионизируется только до ионов Cu^+ , которые стабилизируются молекулами АН. В дальнейшем, когда большая часть молекул АН оказывается связанной в сольватные оболочки ионов Cu^+ , ионизация меди происходит до Cu^{2+} .

Из рисунка также видно, что для электрода из поликристаллической меди емкостная кривая 2, полученная для растворов

Рис. I - зависимость бес-
токового потенциала меди от
количества пропущенного элек-
тричества Q при анодном раст-
ворении меди в $0,1 \text{ M NaClO}_4 +$
 $+ 3 \cdot 10^{-2} \text{ M АН} + 10^{-2} \text{ M HClO}_4$;
2-4-емкостные кривые на твер-
дой меди /2,3/ и на $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
амальгаме меди при плотности
тока в импульсе $0,01 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ /2/
и $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ /3/ в 1 M HClO_4 ;
5-8 - анодные поляризационные
кривые для амальгамы /7,8/ и
твердой меди /5,6/ в 1 M HClO_4
в отсутствие АН /5,8/ и в при-
сутствии $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ M АН}$ /7/ и
 $9,7 \cdot 10^{-3} \text{ M АН}$ /6/.



без АН, в интервале E от $-0,2$ до 0 В (н.в.э.) имеет участок практически постоянной емкости. При $E = -0,01 \text{ В}$ емкость возрастает. Поскольку E начала возрастания, C сдвигается в положительную сторону до $0,16 \text{ В}$ при увеличении анодной плотности тока в импульсе до $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (кривая 3), а участок постоянной емкости расширяется до $0,16 \text{ В}$, следовательно, увеличение C при сдвиге E в положительную сторону не связано с изменением заряда поверхности, а обусловлено появлением фарадеевской псевдоемкости ΔC , связанной с ионизацией меди. Из найденных величин ΔC была рассчитана нестационарная анодная поляризационная кривая (АПК) анодного процесса реакции (I) - кривая 5, наклон которой равен $\sim 120 \text{ мВ}$ ($\beta = 0,5$) /7/.

Добавка АН приводит к сдвигу АПК (кривая 6) в сторону меньших плотностей тока, что указывает на торможение процес-

са ионизации Cu до Cu^+ .

В то же время, в случае амальгамного медного электрода добавка $4,1 \cdot 10^{-3}$ М АН практически не сказывается на положении АПК (кривые 7 и 8 совпадают), т.е. АН не влияет на скорость анодного процесса реакции (I).

Такое различное действие АН на положение АПК для меди и ее амальгамы позволяет предположить, что торможение анодного процесса (I) в случае твердой меди при добавке АН вызвано, по-видимому, адсорбцией АН на поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Молодов А.И., Эстебесов С.А. Электрохимия, 1983, т. 19, с.176.
2. MacLeod I.D., Parker A.J., Singh P.J J. Solution. Chem., 1981, v.10, p.757.
3. Молодов А.И., Лосев В.В. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971, т.7, с.65.
4. Эстебесов С.А., Молодов А.И., Колотыркин Я.М. Электрохимия, 1981, т.17, с.1890.
5. Kolthoff I.M., Coetzee J.F. J.Am.Chem.Soc., 1957, v.79, p.1852.
6. Mattson E., Bockris J.O'M. Trans.Faraday Soc., 1959, v.55, p.1586.
7. Гамбург И.Д., Молодов А.И. Электрохимия, 1984, т.20, с.1283.

О ВОЗМОЖНОСТИ УЧАСТИЯ ДОНОРА ПРОТОНА В ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Н.Некрасов, С.М.Перегудова, Л.П.Юрьева

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Согласно существующим в электрохимии органических соединений представлениям, присоединение протона либо предшествует стадии переноса электрона, либо следует за ней /1/. Однако наличие глубокой аналогии между реакциями катодного

восстановления многих органических веществ, сопровождающимися разрывом внутримолекулярных связей и присоединением протонов, а также неорганических анионов второй группы, элементарный акт процесса восстановления которых включает одновременный перенос протона и электрона /2/, указывает на возможность реализации подобного механизма также в случае электровосстановления некоторых органических веществ.

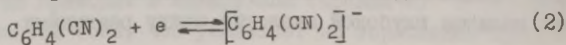
С целью поиска реакций, включающих замедленную стадию одновременного присоединения электрона и протона к молекуле или иону органического вещества, в настоящей работе с помощью методов вращающегося дискового и вращающегося дискового электрода с кольцом исследован процесс катодного восстановления фталонитрила (ФН) $C_6H_4(CN)_2$ в растворах ДМСО.

Кинетическое уравнение для рассматриваемого случая катодного восстановления вещества А с участием в элементарном акте донора протона (ДП) может быть представлено в следующем виде /2,3/

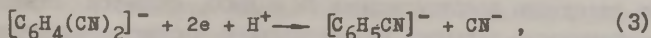
$$\bar{i} = n\bar{F}k c_A c_{ДП} \exp \left[\frac{(1-\alpha) \sum_i g_{ox} + \sum_i g_{red}}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{(\alpha n - z_A - z_{ДП}) F \psi_1}{RT} \right] \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right), \quad (1)$$

где \bar{i} – плотность тока катодной реакции, \bar{F} – наблюдаемая константа скорости процесса, c_A и z_A , $c_{ДП}$ и $z_{ДП}$ – концентрации и зарядовые числа разряжающегося вещества А и ДП, соответственно; g_{ox} и g_{red} – стандартные энергии адсорбции исходных веществ и продуктов реакции. Остальные обозначения имеют общепринятый в электрохимии смысл. Согласно этому уравнению, скорость процесса при $E = const$ пропорциональна концентрациям исходного вещества и ДП, но не зависит от концентрации сопряженного ДП основания. Характер зависимости плотности тока от ионной силы раствора (и, следовательно, от значения ψ_1 – потенциала) определяется величиной и знаком суммарного заряда частиц А и ДП.

На рис. представлены поляризационные кривые электровосстановления ФН на дисковом электроде из амальгамированного золота в растворах ДМСО с двумя различными концентрациями соли фона. На кривых наблюдаются две волны, первая из которых (А) является одноэлектронной и соответствует обратимому процессу образования анион-радикалов (АР) исходного соединения

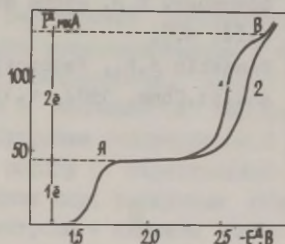


АР фиксируется на кольцевом электроде со 100 % выходом, что свидетельствует об отсутствии реакции их протонирования, предшествующей переносу второго электрона. В области потенциалов волны В осуществляется суммарный процесс



оба продукта которого также регистрируются на кольце. Величина наклона волны В равна 0,10–0,11 В и сдвиг потенциала полуволны в положительную сторону с ростом концентрации соли фена однозначно указывают на необратимость стадии переноса электрона при осуществлении реакции (3). Добавки в раствор в качестве ДП воды, малонового эфира, метилгидрохинона не влияют на реакцию (2), но приводят к ускорению процесса (3), увеличивающемуся по мере роста c_D .

Рис. Поляризационные кривые катодного восстановления ФН при $c_{ФН} = 2 \cdot 10^{-4}$ М на дисковом электроде в 0,2 М (1) и 0,02 М (2) растворах $(C_4H_9)_4NBF_4^-$ в ДМСО при $\omega = 2400$ об·мин⁻¹.



Влияние ДП на скорость необратимого электродного процесса может быть связано либо с протонированием разряжающейся частицы, предшествующем стадии замедленного разряда, либо с участием ДП непосредственно в элементарном акте. Поскольку предельный ток волны В имеет диффузионную природу, то реакция протонирования не может быть медленной. Критерием, позволяющим сделать выбор между двумя упомянутыми механизмами, может служить характер воздействия на скорость процесса сопряженного ДП основания /3/. Его введение в раствор снижает скорость реакции, если присоединению электрона предшествует стадия быстрого протонирования, но не сказывается на ней в случае участия ДП в элементарном акте переноса электрона.

Было установлено, что введение в раствор ДМСО, содержащий 5 об % воды, сопряженного воде основания – ионов гидроксила, не приводит к торможению процесса, что противоречит ме-

ханизму процесса, включающему стадию предшествующего протонирования разряжающейся частицы. Полученные данные находятся в согласии с кинетическим уравнением (I) и позволяют сделать вывод о том, что стадией, лимитирующей скорость процесса катодного восстановления ФН в ДМСО, является стадия одновременного переноса на реагирующую частицу электрона и протона. Таким образом, в работе впервые доказана возможность участия ДП в элементарном акте переноса электрона при электровосстановлении органических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Майрановский С.Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966, 282 с.
2. Федорович Н.В. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979, т.14, с.5.
3. Damaskin B.V., Fedorovich N.V., Sarbash F.S. J. Electroanal. Chem, 1982, v.135, p.181.

ЭФФЕКТЫ СОАДСОРБЦИИ ПАОВ РАЗЛИЧНОЙ ИОНОГЕННОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

А.Ф.Нестеренко, Е.В.Мурашевич, Н.Г.Бахтияров,
Л.Ф.Афанасьева, И.А.Мельниченко, М.А.Ложкарев

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

При изучении адсорбции ПАОВ было установлено, что в ряде случаев совместное введение органических веществ приводит к усилению адсорбируемости компонентов /I/. Одним из вариантов при этом является совместная адсорбция ПАОВ различной ионогенности. Нами были исследованы методами измерения зависимости емкости ДЭС С от потенциала Е, а также кинетическими методами комбинации тетраэтиламмония с β -нафтолом и сульфокислотой $C_9H_{19}SO_3H$. Как в том, так и в другом случае на С,Е-зависимостях имеется горб, расположенный вблизи потенциалов нулевого заряда и разграничивающий области пре-

имущественной адсорбции тетраэтиламмония и второго компонента. Возникновение горба емкости при определенных концентрациях должно быть связано с заменой в адсорбционном слое одного из соадсорбатов другим. Следует отметить, что максимум емкости соответствует равным парциальным степеням заполнения и наблюдается при достижении общей степени заполнения $\Theta \geq 0,5$, что является одним из условий конкурирующей адсорбции ПАОВ. Наряду с возникновением горба на С,Е-кривых при совместной адсорбции наблюдается расширение области адсорбции каждого компонента, т.е. смещение анодного и катодного сорбционных пиков соответственно в положительную и отрицательную область потенциалов. Кроме того, сопоставление полученных зависимостей с парциальными степенями заполнения позволяет говорить о наличии компонента, преимущественно адсорбирующегося при положительных зарядах поверхности, в области более отрицательных потенциалов, чем потенциал перестройки адсорбционного слоя и наоборот. В случае адсорбции тетраэтиламмония и сульфокислоты описанные закономерности сохраняются, однако пик перестройки не столь явно выражен и наблюдается вырождение его с увеличением суммарной концентрации соадсорбатов. В данном варианте можно предполагать наряду с перестройкой адсорбционного слоя образование ионных пар, различным образом ориентированных к поверхности электрода - анионом кислоты в области положительных зарядов и катионом тетраэтиламмония при отрицательных потенциалах. Значительная положительная величина аттракционного взаимодействия между молекулами соадсорбатов также дает основание говорить о возможности усиления адсорбируемости в этой системе. На местоположение и высоту пика перестройки определенное влияние оказывает также изменение температуры. Различный характер температурной зависимости коэффициентов В и а отдельных компонентов и смеси приводит к изменению соотношения в адсорбционном слое ПАОВ с различной температурной устойчивостью, т.е. с ростом температуры увеличивается интервал адсорбции компонента, более устойчивого к температурным воздействиям. Таким образом, при изменении температуры пик перестройки определяется температурной стабильностью комбинированного адсорбционного слоя.

Исследование процессов электровосстановления кадмия и цинка в присутствии отдельно взятых ПАОВ и их комбинаций проводилось полярографическим и кулоностатическим методами. При выделении кадмия адсорбция β -нафтола приводит к смещению потенциала полуволны на 0,3 В, в то время, как тетраэтилаmmo-

ний и сульфокислота практически не влияют на эту величину. Однако, в отличие от сульфокислоты, введение в раствор тетраэтиламмония приводит к появлению на полярограммах предельных кинетических токов. При адсорбции комбинированных добавок описанные эффекты усиливаются — тетраэтиламмоний в сочетании с β -нафтолом приводит к смещению потенциала полуволны на 0,7 В, а с сульфокислотой — к снижению предельного кинетического тока больше, чем вдвое. Закономерности, полученные при электровосстановлении цинка при адсорбции данных ПАОВ близки к описанным.

Таким образом, введение комбинации ПАОВ приводит к тому, что за счет установленного взаимного усиления адсорбции компонентов происходит существенное расширение диапазона потенциалов, в котором степень заполнения поверхности электрода добавкой близка к I. Наиболее характерен этот эффект при соадсорбции веществ, имеющих различные потенциалы максимальной адсорбции, что обеспечивает условие полного заполнения электрода в широком интервале потенциалов.

Л и т е р а т у р а

И. Лошкарев М.А., Бойченко Л.М., Нестеренко А.Ф. Укр. хим. журнал, 1970, т.36, с.616.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Е.А.Нечаев, В.П.Куприн, А.А.Демин, С.А.Панасенко
Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф.Э.Дзержинского

Ранее было установлено, что органические вещества, имеющие определенный потенциал ионизации I, обладают повышенной адсорбционной активностью на металлах /I/. Например, максимальную адсорбционную активность на ртути проявляют соединения, у которых $I=8,8$ эВ. При отклонении потенциалов ионизации от этого значения в большую или меньшую сторону адсорбируемость органических веществ падает. Аналогичные за-

кономерности были получены также на висмуте, олове, кадмии, серебре и цинке.

В работе /1/ было предложено назвать потенциалы ионизации, при которых на том или ином адсорбенте проявляется максимальная адсорбционная активность, резонансными I_p . Для металлов были найдены следующие значения резонансных потенциалов - $I_p^{Bi}=7,8$, $I_p^{Zn}=9,4$, $I_p^{Cd}=7,5$, $I_p^{Ag}=9,0$, $I_p^{Sn}=7,8$ (эВ).

Теоретическое рассмотрение явления избирательной адсорбции веществ с определенными потенциалами ионизации /2/ позволило прийти к выводу, что при определенном соотношении энергетических уровней адсорбата и адсорбента происходит перекрывание волновых функций электронов и возникает химическая связь, по своей природе подобная ковалентной. Физическая сущность этого явления, по-видимому, такая же, как и при взаимодействии свободной пары электронов гетероатома с π -электронами ароматического кольца. Как показали многочисленные исследования, проведенные методом фотоэлектронной спектроскопии, делокализация свободной пары электронов гетероатома в ароматических соединениях происходит только в том случае, если связывающие и несвязывающие орбитали близки по энергии и подобны по симметрии. В противном случае свободная пара электронов локализуется у гетероатома и не участвует в образовании общей электронной системы.

В настоящей работе предпринята попытка найти значения I_p для других металлов. Проведенные измерения показали, что закономерности, обнаруженные ранее, сохраняются и при адсорбции на хrome, меди и железе. Из водных растворов на поверхности хрома с повышенной адсорбционной активностью обладают органические соединения, имеющие потенциалы ионизации $7,9 \pm 0,1$ эВ. Значения I_p для меди и железа составляют соответственно 7,2 и 8,0 эВ.

Следует отметить, что на зависимости адсорбции органических соединений от их потенциалов ионизации на указанных металлах появляются и другие максимумы при потенциалах ионизации, соответствующих I_p оксидов.

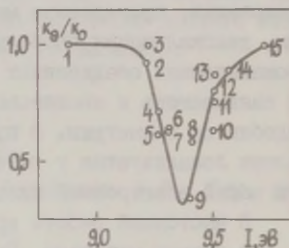
Обнаруженные закономерности позволили эффективно решить ряд таких практически важных задач, как выбор блескообразующих добавок к электролитам хромирования, подбор компонентов моющих растворов для изделий из латуни и стали, выбор ингибиторов коррозии латуни.

Адсорбционные исследования показали, что строение молекул, природа и число заместителей имеют подчиненное значение

и сказываются на поверхностно-активных свойствах адсорбата главным образом постольку, поскольку изменяют энергию молекулярных орбиталей. С этой точки зрения не должно быть принципиального отличия и в поведении ионогенных веществ.

Для проверки этого предположения нами изучено влияние катиноактивных, анионоактивных и неионогенных органических соединений на кинетику разряда ионов цинка из сернокислых электролитов на поликристаллическом цинковом электроде. Измерения проводились кулоностатическим методом с помощью универсальной релаксационной установки. Найденные значения констант скоростей процесса разряда ионов цинка в присутствии различных добавок сравнивались с потенциалами ионизации этих добавок. Значения I высокомолекулярных соединений определялись по адсорбции на оксидах с известным I_p .

Рис. Зависимость относительной константы скорости разряда ионов цинка от потенциала ионизации органических добавок, введенных в электролит цинкования в концентрации 10^{-3} М. 1. анисовый альдегид, 2. препарат ОС-20, 3. фурфурол, 4. синтанол АЦСЭ-20, 5. синтанол АЦСЭ-12, 6. салициловый альдегид, 7. феноксол ВИС-15, 8. тетрабутиламмоний бромистый, 9. синтанол ДС-10, 10. бензальдегид, 11. соль ацелированной аминокислоты, 12. полиэтиленгликоль, 13. лаурилсульфат натрия, 14. диспергатор НФ, 15. бензойная кислота.



На рисунке приведена обобщенная зависимость степени ингибирования катодного процесса от потенциала ионизации ряда блескообразователей и высокомолекулярных ПАВ. Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от природы, размера и заряда молекулы органического соединения их адсорбция, а, следовательно, и тормозящее действие определяется электронным строением, характеристикой которого является первый потенциал ионизации.

Л и т е р а т у р а

Г. А. Нечаев Е. А. Автореферат докт. диссертации, М., МГУ, 1979.

АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ И СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
ПЕРЕМЕННОТОКОВЫМ МЕТОДОМ

С.П.Новицкий, И.И.Буренков, А.А.Волошин
В.И.Кензин, О.А.Юрьев

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

Использование переменного тока для изучения кинетики и механизма электродных процессов, а также тонкой структуры двойного электрического слоя является общеизвестным /1/. Определенным ограничением в применении этого метода является отсутствие аппаратуры, в значительной мере удовлетворяющей следующим требованиям электрохимического эксперимента:

- широкий диапазон рабочих частот (от 10^{-3} до 10^7 Гц);
- широкий диапазон измеряемых импедансов (от 10^{-2} до 10^7 Ом);

- достаточно высокое быстродействие измерительного процесса. В области низких и инфранизких частот время измерения не должно превышать одного-двух периодов гармонического воздействующего сигнала;

- сравнительно высокая точность измерений - относительная погрешность измерения основной составляющей измеряемого импеданса не более единиц процентов;

- возможность проведения импедансных измерений как в равновесных условиях, так и при задании на определенном участке электрохимической системы требуемого режима поляризации.

Необходимость обеспечения равновесных условий требует, чтобы измерительная аппаратура имела высокие входное и выходное сопротивления; по крайней мере потребляемый или протекающий через электрохимическую систему ток не вызывал бы изменения равновесного потенциала более, чем на 1 мВ.

Одновременное измерение импеданса и поляризация электрохимической ячейки требуют принятия специальных мер развяз-

ки цепи поляризации от цепи измерения импеданса, исключающих их взаимное влияние на устойчивость этих цепей к возмущению и на точность регулирования и измерения.

Естественно, создать аппаратуру, полностью удовлетворяющую указанным требованиям, чрезвычайно трудно. Ни мосты с ручным уравниванием /2/, ни аппаратура, выпускаемая фирмой Соляртрон /3/ не удовлетворяют большинству из указанных требований. Авторам данной работы в некоторой мере удалось преодолеть эти трудности. Разработанная нами переменноточковая аппаратура для электрохимических исследований состоит из трех функционально законченных приборов - импедансметров Х-206, Х-207, Х-208. Эти приборы имеют соответственно диапазоны рабочих частот 0,02-200 кГц, 10^{-3} - 10^3 Гц и 0,1-10,0 мГц и обеспечивают измерение импеданса в интервале от 1 до 10^6 Ом при погрешности измерения основной составляющей импеданса не более 3%. Время измерения искомых параметров электрохимической системы (действительной и мнимой составляющих импеданса, значений тока поляризации и потенциала рабочего электрода) на частотах от 20 Гц и выше составляет 40 мс, на частотах ниже 20 Гц - не более одного периода гармонического воздействующего сигнала.

В состав приборов входят также задатчики линейно-изменяющегося напряжения (0 - $\pm 2,5$ В со скоростями разверток от 0,03 до 100 мВ·с⁻¹) и потенциостаты (тока поляризации 0 - ± 20 мА, погрешность регулирования потенциала ± 1 мВ), состыкованные с цепью измерения импеданса. Кроме того измерители Х-207 и Х-208 имеют встроенные программноуправляемые генераторы гармонических колебаний.

Разработанные приборы успешно используются в практике электрохимических исследований /4-7/.

Л и т е р а т у р а

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока, М.: Наука, 1973, 128 с.
2. Будницкая Е.А., Лейкис Д.И., Севастьянов Э.С., Щурпач А.И. Электрохимия, 1966, т.2, с.501.
3. Armstrong R.D., Bell M.F., Metcalfe A.A.J. *Electroanalyt. Chem.*, 1977, v.77, p.287.
4. Новицкий С.П., Буренков И.И., Кензин В.И., Зелинский А.Г., Лейкис Д.И. Электрохимия, 1978, т.14, с.270.

5. Рогожников Н.А., Бек Р.Ю. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии, М., 1982, т.2, с.84.
6. Бек Р.Ю. Изв. СО АН СССР, сер.хим., 1976, т.2, с.118.
7. Маслий А.И., Пирогов Б.Я., Толочко Б.П., Буренков И.И. Изв. СО АН СССР, сер.хим., 1980, т.5, с.44.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА $\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+} + e$, $\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e$
НА ГРАНЯХ КРИСТАЛЛА МЕДИ И ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

И.М.Новосельский, Н.И.Максимюк, Г.В.Коржин

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

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

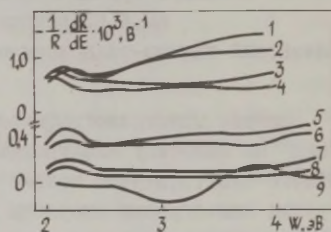
Влияние кристаллографической неоднородности поверхности hkl на кинетику электрохимических реакций, это свойство двойного слоя, присущее только твердым металлам. Актуальность изучения анизотропии скорости разряда-ионизации металла вытекает из отсутствия теории, способной объяснить наблюдаемые на гранях небольшие разности равновесных потенциалов (3-30 мВ), тафельских наклонов и отношения скоростей разряда-ионизации (20-200 %).

Используя феноменологическую теорию при известных значениях химического потенциала десорбирующегося атома $\mu_{\text{Cu}, hkl}^0$ и потенциала $\psi_{1, hkl}$, можно вывести выражение скорости ионизации для неравновесных кристаллических поверхностей, то есть таких, на которых быстро устанавливается электрохимическое равновесие и медленно объемно-механическое /1/. При этом необходимо располагать значениями не только для идеальных граней, но и ступеней роста и других структур.

Для установления анизотропии $\psi_{1, hkl}$ -потенциала изначально надо располагать данными о потенциалах нулевого заряда граней. В работе /2/ емкостным методом были установлены п.н.з. граней (III), (100) и (110) монокристалла меди. Однако позднее в работе /3/ высказывалось предположение о том, что эти потенциалы, возможно, относятся к окисленной поверхности. Поэтому мы исследовали спектры электроотражения граней (рис.) Сравнение их со спектрами в работе /4/ показывает, что кри-

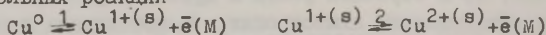
вые 1-8 относятся к спектру чистой поверхности и только кривая 9 - к окисленной. Следовательно п.н.з. граней, приведенные для pH 5-6 [2], относятся к неокисленной поверхности, на которой, вероятно, молекулы воды хемосорбированы, поскольку п.н.з. лежат вблизи равновесного потенциала реакции образования закиси меди. Два состояния растворителя - хемосорбированные и нехемосорбированные молекулы H₂O очевидно и приводят к двум значениям п.н.з. на меди - вблизи 0 [3] и -0,7 [3] В по н.в.э. Поэтому при аппроксимации экспериментальных вольт-амперограмм граней (III), (100) и (110) к теоретическим первые корректировали на потенциалы $\psi_{1,hkl}$ с учетом значений п.н.з. граней по [2].

Рис. Зависимость спектров электроотражения от типа грани, pH раствора 0,1 М NaF и потенциала поляризации. Кривые 1-4 - грань (110), pH 6; 5-9 - грань (100), pH 9,6. Потенциал в В (н.в.э.): 0,1 (1), 0 (2), -0,2 (3), -0,6 (4), 0 (5), -0,1 (6), -0,2 (7), -0,4 (8), -0,6 (9).



Токи разряда и ионизации меди регистрировали через 10 мкс после включения импульса потенциала длительностью 20 мкс (раствор 0,005 М Cu(ClO₄)₂ + 0,135 М NaClO₄). Наблюдались анодные (а) и катодные (к) тафельские участки в области $\eta^{a,k} > 0,08$ В. Устойчиво наблюдалась зависимость вольт-амперограмм от hkl. Так при $\eta^{a,k} = 0,15$ В наблюдали $j^a_{(110)}/j^a_{(100)} = 4$ и $j^k_{(110)}/j^k_{(100)} = 2,5$. Тафельский наклон $b^a_{(100)} > b^a_{(110)}$.

Аппроксимация кривых зависимости $j^{a,k}$ от $\eta^{a,k}$ кинетикой последовательных реакций



по Феттеру показала, что токи обмена стадий 1 и 2 зависят от hkl: $j_{O1(III)} = 1,07$; $j_{O1(100)} = 0,48$; $j_{O1(110)} = 0,67$ и $j_{O2(III)} = 0,33$; $j_{O2(100)} = 0,15$; $j_{O2(110)} = 0,61$ А·м⁻² с точностью 9%.

Данный ряд токов обмена объясняется кинетикой обмена атомов металла, находящихся в моноатомных ступеньках на гранях. Энергия атома в ступеньке на грани (100) выше, чем в ступеньках на других гранях. Это видно из следующего. Выражения токов обмена имеют вид

$$J_{01} = K_1^+ [Cu^{2+(p)}]^{0,5(1-\alpha_1)} [Cu^0]^{0,5(1-\alpha_1)} \cdot \exp[(1-\alpha_1)(0,5\mu_{Cu}^0 - F\psi_1)/RT],$$

$$J_{02} = K_2^+ [Cu^{2+(p)}]^{1-0,5\alpha_2} [Cu^0]^{0,5\alpha_2} \cdot \exp[(\alpha_2 0,5\mu_{Cu}^0 - F\psi_1)/RT],$$

где от hkl зависят μ_{Cu}^0 , ψ_1 и $\alpha/5$. Основной вклад в токи вносит потенциал μ_{Cu}^0 . Его значение рассчитывалось по формуле

$$\mu_{Cu}^0 = \sum_{i=1}^4 n_i z_i \bar{E}_i / 5,$$

где i - номер координационной сферы (ближайшие атомы металла на грани и под ней), \bar{E}_i - энергия единичной связи, вычисляемая в отсутствие всех других атомов кроме i , z_i - число атомов в сфере, n_i - вес единичной связи при суперпозиции связей сфер i . Энергия \bar{E}_i в ридбергах вычислялась по формуле приближенной квантовой теории когезии металлов /6/

$$\bar{E}_i = r_{0i}/r_{si}^3 - 3/r_{si} + 1,2/r_{si} + 2,21/r_{si}^2 + 0,114 - 0,033 \ln r_{si} - 0,000 r_{si},$$

где r_{si} - радиус сферы i ячейки Вигнера-Зейтца. При вычислении n_i использовалось соотношение Полинга $\sum n_i z_i = \sum z_i$ и условие $n_1/n_2 = \bar{E}_1/\bar{E}_2 \dots n_3/n_4 = \bar{E}_3/\bar{E}_4$. Вычислены значения энергии атома в ступеньках $\mu_{(100)}^0 = -0,524$; $\mu_{(111)}^0 = \mu_{(110)}^0 = -0,513$ Ry. Для идеальных граней $\mu_{(100)}^0 = -0,751$ и $\mu_{(111)}^0 = -0,666$ Ry. Для одиночных атомов на идеальных гранях $\mu_{(100)}^0 = -0,297$; $\mu_{(110)}^0 = -0,393$ и $\mu_{(111)}^0 = -0,362$ Ry. Энергетика такова, что минимум энергии принадлежит атому в ступеньке. Эти ряды для идеальных граней необычны и являются следствием учета взаимодействия атома не только с первыми, но и последующими ближайшими атомами на грани и под гранью. Если же учитывать взаимодействие только между первыми ближайшими атомами, то следует из формул привычный ряд $\mu_{(110)}^0 > \mu_{(100)}^0 > \mu_{(111)}^0$. Полученные энергии атома в ступеньках на гранях количественно объясняют ряды $J_{01(111)} > J_{01(100)}$ и $J_{02(111)} > J_{02(100)}$.

Л и т е р а т у р а

1. Новосельский И.М. Электрохимия, 1981, т.18, с.1790.
2. Новосельский И.М., Максимюк Н.И., Егоров Л.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпо-

- зиума. Изд. Тартуского ун-та, 1972, с. 195; 1978, с. 148.
3. Хенниг Х., Батраков В.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 259.
 4. Акимов А.Г., Астафьев Н.Г., Розенфельд И.Л. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1493.
 5. Mieluch I., Olszewsky S. Electrochim. Acta, 1966, v. 11, p. 1709.
 6. Brooks H. Nuovo Chimento, 1958, v. 2, p. 165.

АНАЛИЗ КРИВОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДА
С НЕРАВНОМЕРНО НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
В РАСТВОРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

У.Э.Паст, Н.А.Некрасова, А.Р.Алумаа, У.В.Палы

Тартуский государственный университет

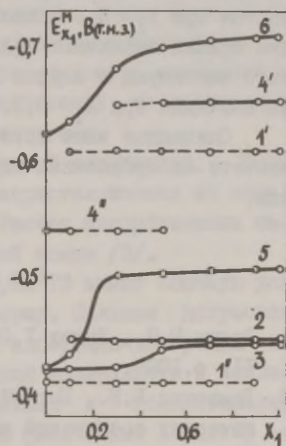
Для зависимости дифференциальной емкости C от потенциала E на неравномерно неоднородной поверхности характерно расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов $/I/$. Проявление этого эффекта в случае низкой дисперсии точки нулевого заряда определяется различием адсорбционных параметров на отдельных гранях монокристалла, выходящих на поверхности поликристаллического электрода. В связи с большим количеством экспериментальных данных по адсорбции органических соединений на поликристаллических электродах представляет интерес теоретически проанализировать различные комбинации адсорбционных параметров для отдельных однородных участков поверхности.

В настоящей работе приводятся результаты расчета теоретических C, E -кривых для основных случаев неравномерной неоднородности поверхности электрода. При расчетах предполагалось, что на каждом однородном участке поверхности электрода адсорбция подчиняется уравнению изотермы Фрумкина и уравнению C, E -кривой в присутствии органического соединения без учета зависимости аттракционной постоянной a от E $/2/$. Общая емкость была найдена как сумма парциальных.

Основой при выяснении проявления разного рода неравномерной энергетической неоднородности на экспериментальных C, E -кривых являются расчеты для двухчастковых электродов. Установлено, что форма адсорбционно-десорбционного миниму-

ма на С,Е-кривой существенно зависит от поверхностной активности преобладающего участка поверхности. Расщеплению благоприятствует преобладание менее активного участка на поверхности электрода, причем наиболее четко проявляется этот эффект у электродов с долей менее активного участка $X_2 \sim 0,7$. Неравномерная неоднородность в случае преобладания более активного участка на поверхности выражается на С,Е-кривых в виде задержки или невысокого дополнительного максимума, по высоте значительно уступающего основному. При этом эти эффекты проявляются лишь при близких к I общем заполнении поверхности органическим веществом при потенциале максимальной адсорбции ($\theta_{\text{общ}} > 0,9$). Два случая неравномерной неоднородности характеризует следующий пример. Если при преобладании менее активного участка ($X_2=0,7$) и $a=1,5$ четко выраженное расщепление наблюдается уже при соотношении констант адсорбционного равновесия $V_1/V_2=1,5$, то при преобладании более активного участка ($X_1=0,7$) и $a=1,5$ - при $V_1/V_2 \sim 3$. Высота раздвоенного максимума, соответствующего более активному участку поверхности, при $X_1 > X_2$ и $a_1=a_2$ всегда превосходит высоту максимума для менее активного участка поверхности. Одинаковая высота раздвоенных максимумов указывает на преобладание менее активного участка на поверхности электрода.

Рис. Зависимость $E_{X_1}^M$ адсорбционно-десорбционного максимума С,Е-кривых для двухчастковых электродов от доли более активного участка на поверхности электрода при следующих значениях адсорбционных параметров: 1' - $a_1=a_2=1,8$; $V_1c=1,0$; $V_2c=0,33$; 2 - $a_1=a_2=1,8$; $V_1c=0,4$; $V_2c=0,13$; 3 - $a_1=a_2=1,8$; $V_1c=0,39$; $V_2c=0,35$; 4' - $a_1=a_2=1,5$; $V_1c=1,8$; $V_2c=0,9$; 4'' - $a_1=a_2=1,5$; $V_1c=0,7$; $V_2c=0,47$; 5 - $a_1=a_2=1,5$; $V_1c=0,7$; $V_2c=0,47$; 6 - $a_1=a_2=1,0$; $V_1c=4$; $V_2c=2$. При всех расчетах $C_0=20$ мкФ·см⁻², $C_1^I=C_2^I=5$ мкФ·см⁻², $A=1,2$ мкДж·см⁻², $E_N^I=E_N^2=0,2$ В.



Как следует из рисунка, значения потенциалов $E_{X_1}^M, I$ и

$E_{X_1}^{M,2}$ раздвоенных максимумов (прямые 1', 1'' и 4', 4'') независимо от a , V_1/V_2 и X_I совпадают с точностью 1-3 мВ с потенциалами $E_{X_1}^M=0$ и $E_{X_1}^M=1,0$ максимумов на C, E -кривых для соответствующих однородных электродов. Таким образом, значения $E_{X_1}^{M,1}$ и $E_{X_1}^{M,2}$ могут быть использованы для расчета V_1 и V_2 , а также $\Gamma_{M,1}$ и $\Gamma_{M,2}$ для отдельных участков поверхности по уравнениям модели двух параллельных конденсаторов /2/. В случае отсутствия эффекта расщепления максимума на C, E -кривой, что связано либо с низким заполнением менее активного участка поверхности (кривая 2), либо с относительно низким значением соотношения V_1/V_2 (кривые 3 и 5) или a (кривая 6). $E_{X_1}^M$ в широкой области X_I определяется десорбцией адсорбата с более активного участка поверхности. Как следует из рисунка, отличные от $E_{X_1}^M=1,0$ потенциалы максимума наблюдаются при $X_I < 0,3-0,5$, а к $E_{X_1}^M=0$ близкие значения только при $X_I \approx 0,1$.

Расчет V по зависимости $E_{X_1}^M$ нерасщепленного максимума от $\lg c$ на основе модели двух параллельных конденсаторов для энергетически однородной поверхности /2/ приводит к значению, которое либо совпадает со значением V_1 для более активного участка (прямая 2), либо значительно превосходит, особенно при $X_I=0,3-0,7$ (кривые 3, 5 и 6), эффективное значение, получаемое из изотермы адсорбции при потенциале максимальной адсорбции. В случае расчета Γ_M из этой же зависимости получаются при $X_I < 0,5$ несколько заниженные значения. Существенные ошибки возникают при расчете a из ширины нерасщепленного максимума в случае $X_I < 0,7-0,9$, причем наиболее заниженные значения при $X_I \sim 0,3$.

Описанные выше источники ошибок следует иметь в виду при расчете адсорбционных параметров для неоднородной поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э., Пальм У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с.1009.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с.92, 126.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ

У.Э.Паст, А.Р.Алумаа

Тартуский государственный университет

Из серусодержащих органических соединений на электродах подробно изучена адсорбция тиомочевины (ТМ) /1/ и ее дериватов /2/. Адсорбции этой группы соединений характерно сильное взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью электрода. Представляет значительный интерес расширить изучение адсорбции также на другие серусодержащие органические соединения, в частности, на гетероциклические. В настоящей работе изучена адсорбция тифена (ТФ) и тидифениламина (ТДФА).

Адсорбция ТФ и ТДФА изучалась из 0,1 М водных растворов NaF, а также из 0,1 М бутанольных растворов LiClO₄ (ТДФА, антрацен) методом измерения зависимости дифференциальной емкости С каплявидного поликристаллического висмутового электрода от потенциала E с помощью импедансного моста Р-502I при температуре 25°C и частоте 210 Гц /3/. Оплавленный висмутовый электрод применялся в настоящей работе для исследования влияния структуры органического соединения на его адсорбционное поведение как электрод с более широкой областью идеальной поляризуемости и лучшей воспроизводимостью по сравнению с электрополированной поверхностью монокристалла. В качестве аналогов изученных соединений, не содержащих серу, рассматривались бензол /4/ и антрацен.

Примененный ТФ очищался двукратной перегонкой, ТДФА дважды возгонялся, антрацен был перекристаллизован из спирта и бензола, и наконец, возогнан. Расчет адсорбционных параметров был проведен по общепринятой схеме /5/.

Кривые емкости в водных растворах ТФ имеют обычную для адсорбции органических соединений форму. Сильная депрессия емкости при п.н.з., узкие максимумы адсорбции-десорбции на отрицательно и положительно заряженной поверхности и сливание С, E-кривых при высоких отрицательных и положительных зарядах указывают на преимущественно физический характер адсорбции ТФ на висмуте. В этом отношении адсорбционное поведение ТФ резко отличается от ТМ /1/ и близко к его аромати-

ческому аналогу бензолу /4/, не содержащему серу в молекуле.

Таблица

Адсорбционные параметры ТФ и ТДФА
при потенциале максимальной адсорбции

Адсорбат	$C_{\text{нас}}$ МОЛЬ Л	C' МКФ СМ ²	а	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, МОЛЬ СМ ²	$\Gamma_M^{\text{теор}} \cdot 10^{10}$, МОЛЬ · СМ ⁻²		E_D , В	$-\Delta G_A^\circ$, КДж МОЛЬ
					ПЛОСКО	ВЕРТ.		
ТФ*	0,019	5,4	1,6	8,5	6,0	9,7	0	20,5
Бензол*	0,022	2,5	1,6	8,0	4,9	9,2	0,08	17,2
ТДФА**	0,11	21,6	-1,3	2,3	-	-	-0,23	27,3
Антрацен*	$9,0 \cdot 10^{-3}$	15,8	-1,7	2,0	2,6	-	-0,09	28,5
ТДФА*	$2,5 \cdot 10^{-6}$	8,1	-0,5	3,5	-	-	-	50,5
Нафталин /6/ *	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,3	0,8	6,1	3,4	7,6	-0,03	30,9

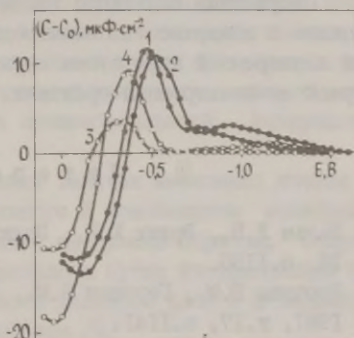
* адсорбция из водной среды при т.н.з.; ** адсорбция из н-бутанола при высоких положительных зарядах.

Как следует из таблицы, описанная аналогия в общем определяется вертикальной ориентацией молекул бензола и ТФ в адсорбционном слое. Такой ориентации характерны высокие, близкие к теоретическим значения предельной адсорбции Γ_M , высокие положительные значения аттракционной постоянной а и низкие величины емкости C' при предельном заполнении. Диполи ТФ в адсорбционном слое ориентированы атомом серы в сторону металла, этой ориентации соответствует положительный скачок адсорбционного потенциала. Атом серы в молекуле ТФ является σ -электроноакцептором и π -электронодонором, причем второй эффект сказывается сильнее, в результате чего атом серы является носителем положительного заряда (дипольный момент молекулы ТФ 0,52 Д) /7/. Положительный адсорбционный скачок потенциала при адсорбции ТФ, как и в случае ряда других ароматических соединений /6/ компенсируется отрицательным составляющим адсорбционного потенциала, возникающим в результате π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода. По сравнению с бензолом у молекул ТФ это взаимодействие выражено значительно сильнее. Так, если при адсорбции бензола на висмуте /4/ п.н.з. смещается в положительную сторону (вытеснение хемосорбированных молекул воды), то при низ-

ких заполнениях поверхности висмута молекулами ТФ наблюдается даже небольшой отрицательный адсорбционный скачок (-20 мВ). На большую адсорбционную активность ТФ по сравнению с бензолом при их близкой растворимости в воде указывают также значения энергии адсорбции $-\Delta G_A^\circ$ в таблице.

К выводу об отсутствии заметного химического взаимодействия атома серы в гетероциклической молекуле и с поверхностью электрода приводит также сравнение адсорбционного поведения ТДФА и ароматических углеводородов. Взаимодействие молекул ТДФА в адсорбционном слое с поверхностью электрода сводится в основном к π -электронной интеракции ароматических циклов, активированных двумя полярными группами. Судя по значениям $-\Delta G_A^\circ$ и α для водной среды это взаимодействие заметно сильнее, чем у нафталина /6/, однако существенно уступает взаимодействию молекул ТМ с поверхностью висмута /1/.

Рис. Кривые дифференциальной емкости в координатах зависимости $(C-C_0)$ от E для 0,1 М н-бутанольных растворов $LiClO_4$ с добавками ТДФА, М: 1 - $0,02$; 2 - $0,11$ и антрацена, М: 3 - $5 \cdot 10^{-4}$; 4 - $9 \cdot 10^{-3}$.



Характерным для адсорбции ТДФА из бутанола, как и для адсорбции ароматических углеводородов из спиртов /8/ является наличие двух областей адсорбции (рис.). Сопоставление хода $(C-C_0)$, E - и Θ, E -кривых при адсорбции ТДФА и антрацена открывает ряд различий в их адсорбционном поведении. На отрицательно заряженной поверхности, где адсорбция в основном происходит за счет вытеснения молекул адсорбата из объема раствора, адсорбционный эффект ТДФА из-за большей растворимости превосходит эффект антрацена. В то время десорбция молекул ТДФА при увеличении отрицательного потенциала происходит заметно быстрее, чем молекул антрацена. Этот результат указывает на ориентацию диполей ТДФА на отрицательно заряженной

поверхности с отрицательным полюсом в сторону металла. Такая ориентация, по-видимому, способствует также включению химического взаимодействия молекул ТДФА с поверхностью электрода при более отрицательных потенциалах по сравнению с антраценом. Таким образом, две области адсорбции-десорбции молекул ТДФА частично перекрываются без образования между ними промежуточной области адсорбции, как это наблюдается в случае антрацена. Так как аналогичный эффект наблюдается у α -нафта-ла /9/, то включение химического взаимодействия молекул ТДФА при более отрицательных потенциалах, по-видимому, не связан с непосредственным взаимодействием атома сера в гетероцикле ТДФА с поверхностью электрода. Как следует из рисунка, область адсорбции ТДФА при высоких положительных зарядах сдвинута, по сравнению с антраценом, в отрицательную сторону, что указывает на уменьшение энергии адсорбции при переходе от антрацена к ТДФА как молекуле неплоской конфигурации (таблица).

Отсутствие заметного взаимодействия атома серы в гетероцикле с поверхностью электрода обусловлено участием свободной электронной пары атома серы в образовании общей молекулярной π -электронной орбитали.

Л и т е р а т у р а

1. Палым У.В., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. Электрохимия, 1974, т. 10, с.1180.
2. Процкая Е.М., Герович В.М., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1981, т.17, с.1141.
3. Пуллеритс Р.Я., Палым У.В., Паст В.Э. Электрохимия, 1968, т.4, с.728.
4. Алумаа А.Р., Палым У.В. Электрохимия, 1972, т.8, с.471.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с.126.
6. Алумаа А.Р., Палым У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1871.
7. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978, с.132.
8. Алумаа А.Р., Палым У.В. Электрохимия, 1981, т.17, с.1413.
9. Алумаа А.Р., Юридо Э.К., Салумаа Т.П., Палым У.В. Электрохимия, 1984, т.20, с.1516.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ЗОЛОТЕ
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСА

В.Н.Лаутов, Р.Ю.Бек

Новосибирский электротехнический институт

Адсорбция ионов серебра на чужеродной подложке изучена методом импеданса. Зависимости активного $R_{\text{я}}$ и реактивного $X_{\text{я}}$ компонентов импеданса ячейки были сняты в диапазоне частот от 20 Гц до 200 кГц. Исследования проводились в растворе $0,01-0,08 \text{ M AgClO}_4 + 2 \text{ M HClO}_4$ при потенциалах, расположенных положительнее равновесного потенциала серебра. Величина отклонения потенциала η от равновесного потенциала составляла $0,01-0,26 \text{ В}$. Исследуемая поверхность представляла собой торец золотой проволоки, запрессованной во фторопластовую оболочку. Исследования проводились в ячейке с устройством, позволяющим обновлять поверхность электрода непосредственно в растворе путем среза микронного слоя с торца проволоки с помощью рубинового ножа. Это позволяло проводить каждое отдельное измерение импеданса на свежесобранной поверхности /1/.

Переход от экспериментальных величин импеданса ячейки к величинам активного R и реактивного X компонентов импеданса электродной реакции осуществлялся следующим образом. Сопротивление электролита $R_{\text{э}}$ определялось путем экстраполяции $R_{\text{я}}$ на $\omega \rightarrow \infty$, где $\omega = 2\pi f$. Емкость двойного слоя C и величины $R_{\text{а}}$ и X рассчитывались по уравнениям /2/

$$C \rightarrow X_{\text{я}} / \omega (R_{\text{а}}^2 + X_{\text{я}}^2) \quad , \quad (1)$$

где $R_{\text{а}} = R_{\text{я}} - R_{\text{э}}$ ($f = 150-200 \text{ кГц}$),

$$R = R_{\text{а}} / A \quad , \quad (2)$$

$$X = [X_{\text{я}} - \omega C (R_{\text{а}}^2 + X_{\text{я}}^2)] / A \quad , \quad (3)$$

$$A = 1 - 2\omega X_{\text{я}} C + (\omega C)^2 (R_{\text{а}}^2 + X_{\text{я}}^2) \quad . \quad (4)$$

На зависимости активного компонента R от частоты ω наблюдается перегиб в области средних частот и линейные участки в координатах R от X в области низких и высоких частот, $x = 1/\sqrt{\omega}$. На зависимости реактивного компонента X от частоты

наблюдаются максимум и минимум в области средних частот и линейные участки в координатах $(X\sqrt{\omega}, x)$ в области низких и высоких частот. На низких частотах по величине $X > R$. Ранее /3,4/ было показано, что такая форма частотных зависимостей соответствует процессу адсорбции с двумя адсорбционными состояниями. Импеданс электродной реакции z является функцией семи частотнонезависимых групп Γ_1

$$z = \frac{1 + (1-j)\Gamma_2/x - j\Gamma_4/x^2 - (1+j)\Gamma_6/x^3 - \Gamma_7/x^4}{\Gamma_1 + (1-j)\Gamma_3/x - j\Gamma_5/x^2},$$

$$j = \sqrt{-1} \quad (5)$$

Расчет величины групп Γ_1 производится по уравнениям для низких частот

$$X\sqrt{\omega} = (\Gamma_5\Gamma_6 + \Gamma_3\Gamma_7) / \Gamma_5^2 + \Gamma_7 / \Gamma_5 \sqrt{\omega}, \quad (6)$$

$$R = (\Gamma_4\Gamma_5 - \Gamma_1\Gamma_7) / \Gamma_5^2 + (\Gamma_5\Gamma_6 - \Gamma_3\Gamma_7) / \Gamma_5^2 \sqrt{\omega}, \quad (7)$$

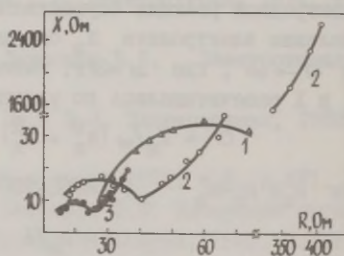
а на высоких частотах

$$X\sqrt{\omega} = (\Gamma_1\Gamma_2 - \Gamma_3) / \Gamma_1^2 + (\Gamma_1\Gamma_4 - \Gamma_5) / \Gamma_1^2 \sqrt{\omega}, \quad (8)$$

$$R = 1 / \Gamma_1 + (\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_3) / \Gamma_1^2 \sqrt{\omega}. \quad (9)$$

Отдельные X, R -зависимости приведены на рисунке. Максимум и

Рис. Зависимость реактивного компонента импеданса X от активного R при $\eta = 0,04$ В (1,2) и $0,02$ В (3). Концентрация Ag^+ в растворе равна $0,01$ М (1) и $0,08$ М (2,3).



минимум хорошо выражены при $\eta = 0,01-0,04$ В. В случае $\eta \geq 0,08$ В резкий рост величины X приводит к монотонной зависимости. Емкость адсорбции C_a рассчитана по уравнению /3/

$$C_a = \Gamma_5 / \Gamma_7. \quad (10)$$

С уменьшением отклонения потенциала электрода η от равновесного значения емкость адсорбции увеличивается. Так, в случае концентрации ионов серебра в растворе, равной $0,08$ М,

C_a увеличивается от 200 до 800 мкФ·см⁻² при уменьшении η с 0,26 до 0,04 В. Емкость двойного слоя также увеличивается с 27 до 40 мкФ·см⁻².

Л и т е р а т у р а

1. Бек Р.Ю., Маслий А.И., Паутов В.Н. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, т.6, с.19.
2. Паутов В.Н. Канд. диссертация, Новосибирск, 1974.
3. Паутов В.Н. Деп. в ВИНТИ, №4230-77 Деп.
4. Паутов В.Н. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Изд.Тартуского ун-та, 1978, с.188.

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

О.А.Петрий

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

В последние годы все шире разворачиваются исследования адсорбционных и электрохимических свойств новых электродных материалов, что позволяет наметить пути решения различных прикладных задач и стимулирует дальнейшее развитие фундаментальной электрохимии.

Детальное изучение выделения водорода из кислых растворов на гладких стехиометрических карбидах WC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 (Г.А.Цирлина, О.А.Петрий) показало, что на поляризационных кривых наблюдаются два тафельских участка с наклонами 60–80 мВ при низких перенапряжениях η и 100–115 мВ при более высоких η . Специфически адсорбирующиеся ионы (Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Tl^+ , $(C_4H_9)N^+$) практически не влияют на скорость процесса. Величина $(\partial\eta/\partial pH)_1$ на первом участке меньше, чем на втором, причем различие сильнее выражено в растворах без солевых добавок. Отсутствие влияния специфически адсорбирующихся ионов на катодное выделение водорода объясняется высокой гидрофильностью карбидных материалов. Для истолкова-

ния хода поляризационных кривых и влияния pH раствора на η проведены модельные расчеты на ЭВМ для механизма безактивационной электрохимической десорбции на однородной поверхности (схема А) и механизма медленного разряда или медленной электрохимической десорбции на равномерно-неоднородной поверхности (схема Б). Схема А не позволяет объяснить экспериментальные данные, расчеты по схеме Б дают качественное согласие с опытом.

Сопоставление скоростей выделения водорода на материалах из WС и углероддефицитном WС_{0,9}, имеющих близкую структуру, показывает, что понижение поверхностной концентрации углерода (углеродный дефицит) в определенных пределах приводит к ускорению электродного процесса, вероятно, вследствие повышения адсорбционной способности атомов вольфрама при частичном разрушении связей вольфрам-углерод.

В электрохимическом поведении карбидов вольфрама при анодной поляризации определяющую роль играет формирование на их поверхности сложных структур типа поливольфраматов и присутствие в поверхностном слое атомов вольфрама в различных степенях окисления.

Среди большого класса интерметаллидов, электрохимическое поведение которых изучено лишь в небольшой степени, особый интерес вызывают интерметаллиды типа LaNi₅, CeNi₃, TiV и др., сорбирующие большие количества водорода. Изучена электрохимическими методами термодинамика растворения водорода и электрокаталитическая активность интерметаллидов CeNi₃ и CeCo₃ в щелочных средах. С помощью метода электрохимической экстракции водорода определены коэффициенты диффузии водорода в этих интерметаллидах (О.А.Петрий, К.Н.Семенов, С.Я.Васина, И.В.Ковригина, И.И.Коробов). Найдено, что на CeNi₃ электровыделение водорода происходит с большей скоростью, чем на LaNi₅ и Ni. В кислых средах оказываются устойчивыми интерметаллиды на основе циркония. Скорость выделения водорода при добавлении никеля к цирконию существенно возрастает (О.А.Петрий, С.Я.Васина, И.Л.Гогичадзе). Ряд данных свидетельствует о сравнительно высокой гидрофильности интерметаллидов, которая определяет их электрокаталитическую активность, в частности, в процессах электрогидрирования органических соединений.

Явление электрокатализа адатомами привлекает внимание большого числа исследователей. В последние годы интенсивно изучается поведение адатомов на отдельных гранях монокри-

таллов, что позволяет глубже понять роль кристаллографической структуры поверхности в возникновении энергетической неоднородности твердых поверхностей. Была изучена адсорбция водорода и адатомов меди на отдельных гранях монокристалла родия (О.А.Петрий, А.С.Лапа, В.А.Сафонов). Поведение адатомов водорода и меди на отдельных гранях может быть количественно описано с помощью изотермы Фрумкина. Показана роль совместной адсорбции анионов на форму и полуширину пиков десорбции адатомов.

Наряду с модифицированными адатомами интерес вызывает также электроды с внедренными ионами. Внедрение ионов (ионная имплантация) вызывает как образование особых поверхностных двухкомпонентных структур, так и аморфизацию поверхностного слоя. Изучение свойств платины с внедренным углеродом (О.А.Петрий, С.Я.Васина, Т.Я.Сафонова, В.В.Вавилова) показывает резкое падение адсорбционной способности по водороду и снижение электрокаталитической активности в реакции электроокисления метанола. Длительное циклирование потенциала электрода в широком интервале в растворах серной кислоты не позволяет восстановить свойства поверхности электрода. Это показывает, что поведение систем с внедренным углеродом и тех же металлов с поверхностными углеродными слоями, обычно обнаруживаемыми методом Оже-спектроскопии, существенно различно.

Новым направлением в электрокатализе является электрокатализ аморфными сплавами. Такие сплавы обладают сравнительно высокой коррозионной устойчивостью и вместе с тем дают возможность выяснить роль аморфизации в катализе. В этом плане интерес представляют аморфные сплавы на основе палладия. Изучение аморфного сплава $Pd_{0,85}Si_{0,15}$ позволило получить данные о влиянии перехода в аморфное состояние на сорбцию водорода сплавом и на кинетику выхода водорода (О.А.Петрий, Кандакова Н.С.).

ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ НА ОСНОВЕ Zr

О.А.Петрий, И.Л.Гогичадзе, С.Я.Васина

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Интерметаллические соединения (ИМС) на основе Zr, способные абсорбировать значительные количества водорода, широко используются в качестве катализаторов процессов гидрирования органических веществ в газовой и жидкой фазах /1/. Высокая механическая и коррозионная стойкость указанных ИМС позволяет использовать их и в качестве электродного материала. При этом, в частности, было обнаружено, что каталитическая активность в реакции электровыделения водорода в щелочной среде повышается при переходе от Ni- к NiTi- и NiZr-электроду /2/.

Представляло интерес проверить возможность использования ИМС на основе Zr в качестве катодного материала в кислой среде. В данной работе изучена реакция электровыделения водорода в сернокислом растворе на Zr, ZrNi, ZrNiTi и ZrMoCr.

Для изготовления формосохраняющих электродов смесь порошка ИМС с 15 % мас. фторопласта-4 напрессовывали на платиновую сетку и подвергали термообработке в вакууме. Удельную поверхность электродов определяли методом БЭТ по адсорбции криптона при температуре жидкого азота. В случае Zr использовали фольгу толщиной 15 мкм и при расчете плотностей тока не учитывали фактор шероховатости. Видимая поверхность исследованных электродов составляла $0,8 \text{ см}^2$.

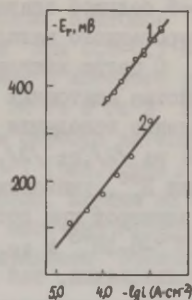
Перед измерениями электроды погружали на 5-7 с в смесь 2,4 % H_2SO_4 + 28 % HNO_3 , затем промывали бидистиллятом и помещали в ячейку. После поляризации электродов катодным током $2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение часа измеряли стационарные поляризационные кривые выделения водорода в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока 10^{-6} - $10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. При выбранных условиях получали воспроизводимую кривую при увеличении и уменьшении плотности тока.

На рисунке представлены результаты измерений на Zr и ZrNi. Видно, что тафелевские прямые параллельны на обоих электродах и имеют наклон 130 мВ. При переходе от Zr к ZrNi перенапряжение водорода снижается около на 200 мВ. Аналогичные эффекты наблюдали и в случае электродов из ZrNiTi и ZrMoCr. Плотность

тока обмена на ZrNi составляет $4 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻², т.е. близка к токам обмена, наблюдаемым на скелетном Ni в щелочных растворах. Следует отметить высокую коррозионную стойкость ZrNi-электрода в изученной области потенциалов. Методом пламенно-абсорбционной спектроскопии не удается обнаружить следов Zr и Ni в растворе H₂SO₄ после продолжительного контакта с ZrNi.

Таким образом, установлено существенное повышение каталитической активности при добавлении к цирконию никеля.

Рис. Стационарные поляризационные кривые выделения водорода на Zr (1) и ZrNi (2) в 0,5 М H₂SO₄.



Причина этого явления точно не установлена, но, по-видимому, оно в первую очередь связано с изменением адсорбционных свойств поверхности по отношению к водороду и кислороду.

Л и т е р а т у р а

1. Добросердова Н.В., Кузнецова Н.Н., Локтева Е.С., Лунин В.В. Нефтехимия, 1983, т.23, с.172.
2. Machida K., Eno M. J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 1984, v.32, p.37.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА ГРУППЫ ПЛАТИНЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА АДАТОМНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРА

Б.И.Подловченко, Е.А.Колядко

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Изучение особенностей осаждения на металл-катализатор и десорбции с его поверхности субмонослоев посторонних атомов имеет большое значение в связи с проблемами электрокатализа, гетерогенного катализа, гальванических процессов /1/.

С целью выявления влияния природы металла подложки на свойства адатомных слоев в данной работе проводится сопоставление поведения адатомов Ag на электролитических осадках (ЭО) Pd /2/, Pt /3/, Rh и Ir, полученных при потенциалах осаждения E_r^{OC} , указанных в таблице. Адаatomy серебра наносились на электрод при потенциалах недонапряжения из растворов $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ M $Ag_2SO_4 + 0,5$ M H_2SO_4 . Опыты проводились как без использования, так и с использованием последующих промывок электрода электролитом фона $0,5$ M H_2SO_4 /2,3/.

Таблица

Влияние природы металла подложки
на свойства адатомных слоев

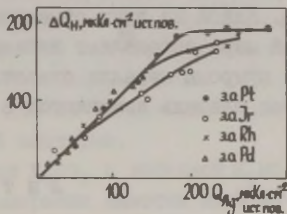
ЭО, E_r^{OC} , мВ	θ_{Ag}^{max}	$E_r^{дес}$, В	w_e , эВ	$O_r^{нач}$, В
Pt, +250	1,6	1,1 - 1,2	5,3	0,80
Pd, -50	0,7	1,0 - 1,1	4,80	0,80
Rh, -50	1,4	0,85 - 0,90	4,75	0,55
Ir, +100	1,1	0,85 - 0,95	4,70	0,50

На анодных I, E_r -кривых, снятых после адсорбции серебра на ЭО Pt, Pd, Rh, Ir при различных потенциалах адсорбции $E_r^{адс}$, лежащих аноднее равновесного потенциала Нернста $E_r^{равн}$ системы Ag^+/Ag обнаруживается один (Rh, Ir) или два (Pt, Pd) пика, отвечающих десорбции адатомов серебра. Поскольку с изменением концентрации ионов Ag^+ в растворе потенциалы пиков десорбции $Ag_{ад}$ (исключая один пик на Pd) не смещаются, согласно уравнению Нернста, то можно считать, что адатомы Ag в основном адсорбированы электрохимически необратимо. Лишь на I, E_r -кривых ЭО Pd после адсорбции серебра при $E_r^{адс}$, близких к

$E_T^{\text{равн}}$, в отсутствие последующих промывок электрода наблюдается вблизи $E_T^{\text{равн}}$ пик десорбции адатомов Ag, адсорбированных достаточно обратимо. Максимальные заполнения поверхности адатомами серебра $\Theta_{Ag} = Q_{Ag} / Q_H^0$, где Q_{Ag} - количество электричества, идущее на снятие адсорбированного серебра, а Q_H^0 - количество электричества, необходимое для снятия монослоя адсорбированного водорода, и значения потенциалов пиков десорбции $Ag_{ад}$, для различных ЭО приведены в таблице.

Для ЭО Pt, Ir и Rh следует полагать адсорбцию серебра и во втором слое. В случае ЭО Pt каждому слою адатомов серебра отвечает определенный пик десорбции при 0,8-0,9 В и I, I-1,2 В и можно определить время, начиная с которого происходит формирование второго слоя /3/. На ЭО Pt и Pd в пределах Θ_{Ag} , отвечающих монослою, один атом серебра вытесняет один атом водорода, т.е. величина $Q_{Ag} / \Delta Q_H \approx 1$ (рис.), где ΔQ_H - разница между Q_H^0 и количеством электричества, идущим на снятие водорода в присутствии $Ag_{ад}$. На ЭО Pt величина ΔQ_H практически не меняется при $\Theta_{Ag} \geq 0,9$. Эти результаты говорят о

Рис. Зависимость уменьшения количества $N_{адс}$ в присутствии адатомов Ag от их количества на различных электролитических осадках.



том, что после достижения монослойного заполнения на адатомах первого слоя адсорбируется второй слой атомов Ag. Образование второго слоя $Ag_{ад}$ на гранях монокристалла Pt обнаружено в работе /4/. На ЭО Rh и Ir величина $Q_{Ag} / \Delta Q_H$ близка к единице, пока Θ_{Ag} невелико, а затем с ростом Θ_{Ag} довольно равномерно возрастает, достигая значения 1,5 для ЭО Rh и 1,4 для ЭО Ir (рис.). На ЭО Rh и Ir можно предположить начало образования в области недонапряжения второго слоя $Ag_{ад}$ еще до завершения формирования монослоя. Четкое разделение образования I и II слоев $Ag_{ад}$ на ЭО Pt, возможно, обусловлено существенным различием в энергиях связи Pt-Ag и Ag-Ag /5/.

Количества $Ag_{ад}$ на ЭО Pd и Pt мало зависят от потенциа-

ла адсорбции в интервале $E_r^{\text{равн}} < E_r^{\text{адс}} < 0,75$ В, что можно объяснить отсутствием (Pd) или присутствием в незначительных количествах (Pt) адсорбированного кислорода при этих E_r . На ЭО Rh и Ir в указанном интервале потенциалов количество обнаруживаемых на электродах адатомов Ag постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с торможением процесса образования адатомов Ag адсорбированным на электродах при этих потенциалах кислородом и начинающимся при достаточно анодных потенциалах окислением адатомов Ag. На всех изученных ЭО начало адсорбции кислорода в присутствии $Ag_{\text{ад}}$ существенно сдвинуто в анодную сторону. На ЭО Rh и Ir экспериментально обнаружено вытеснение уже находящегося на электроде $O_{\text{адс}}$ адсорбирующимися атомами Ag.

Между потенциалами пиков электродесорбции $Ag_{\text{ад}}$ на различных металлах группы платины $E_r^{\text{дес}}$ и работой выхода подложки w_e , а также между $E_r^{\text{дес}}$ и потенциалами начала адсорбции кислорода $O_r^{\text{нач}}$ (последние характеризуют энергию адсорбции кислорода) на различных ЭО, как видно из таблицы, наблюдается качественная корреляция. Предполагаем, в работе /I/ количественную корреляцию между $E_r^{\text{дес}}$ и w_e для данных систем трудно ожидать прежде всего в виду необратимости адсорбции Ag. Какой из двух отмеченных параметров, w_e или $O_r^{\text{нач}}$ в большей мере определяет зависимость потенциалов электродесорбции от природы металла сказать трудно, тем более, что и $O_r^{\text{нач}}$ в свою очередь изменяются в целом симбатно с w_e .

Л и т е р а т у р а

1. Kolb D.M. Advances in Electrochemistry and Electrochem. Eng., 1978, v.11, p.11.
2. Колядко Е.А., Подловченко Б.И., Мюллер Л., Ветцель Р. Электрохимия, 1980, т.16, с.1096.
3. Хименес М.М.Д., Гладышева Т.Д., Подловченко Б.И. Электрохимия, 1984, т.20, с.768.
4. Omar F.E., Durand R., Faure R.J. Electroanalyt. Chem., 1984, v.160, p.385.
5. Davus P.W., Quinlan M.A., Somorjai G.A. Surface Sci., 1982, v.121, p.290.

ОБ АДСОРБЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ НА СУРЬМЕ

Р.Я.Пуллерито, В.Э.Паст, М.Э.Молдау
Тартуский государственный университет

Как было показано в наших предыдущих работах /1,2/, адсорбция алифатических соединений на сурьме обусловлена выжиманием гидрофобной части молекулы на границу раздела фаз. Величина адсорбции определяется в основном только энергией взаимодействия металла с водой, которая в случае сурьмы ниже по сравнению с другими изученными твердыми электродами. Значительный интерес представляет исследование на сурьме адсорбционных свойств таких соединений, как, например, тиомочевина (ТМ), при адсорбции которых проявляются силы химического взаимодействия молекулы адсорбата с металлом. Адсорбция тиомочевины изучена методом измерения дифференциальной емкости на ряде металлических электродов.

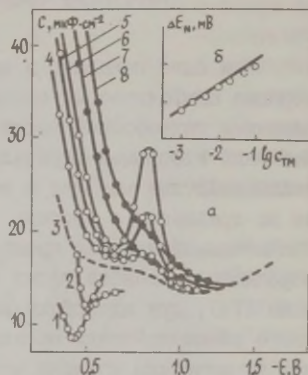
Измерение дифференциальной емкости оплавленного сурьмяного электрода (Су-000) проводилось при температуре 20°C на мосте переменного тока Р-568 при частоте 1000 Гц. Тиомочевина очищалась перекристаллизацией из дистиллированного этанола, а после этого дважды из бидистиллированной воды и высушалась при температуре не выше 100°C. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Фоновым электролитом был выбран K_2SO_4 с добавкой H_2SO_4 . Из-за легкой окисляемости сурьмы измерение емкости двойного слоя на этом электроде следует проводить в подкисленных растворах соли. Раньше была установлена оптимальная концентрация кислоты ($2,5 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4) при измерении дифференциальной емкости сурьмы в растворе фона с добавкой алифатических спиртов и без добавки /1,3/. В присутствии в растворе ТМ оказалось нужным снизить концентрацию кислоты до $1 \cdot 10^{-4}$ М. При более высоких концентрациях кислоты в присутствии ТМ на кривых дифференциальной емкости (С,Е-кривые) появляется при потенциале $-0,80 - -0,85$ В максимум псевдоемкости, высота которого зависит от концентрации ТМ с (рис., кривые 4-6). Появление подобного максимума объяснено разрядом ионов водорода на сурьме /3/. Результаты настоящей работы свидетельствуют о каталитическом действии ТМ в процессе разряда H^+ . Аналогичное влияние добавки ТМ было раньше обнаружено при

измерении поляризационных кривых выделения водорода на жидких галлиевом и ртутном электродах /4/. Нам кажется вероятным, что в данном случае молекулы ТМ являются переносчиками протона, но механизм ускоряющего действия добавки ТМ на процесс разряда протона требует отдельного исследования.

Рис. а) Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в $2,5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 с добавками тиомочевинны: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-3}$ М; в $2,5 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4 + $1,5 \cdot 10^{-1}$ М K_2SO_4 с добавками тиомочевинны: 3 - 0; 4 - $5 \cdot 10^{-4}$, 5 - $1 \cdot 10^{-3}$; 6 - $2 \cdot 10^{-3}$ М; в $1 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4 + $1,5 \cdot 10^{-4}$ М K_2SO_4 с добавками тиомочевинны: 7 - $1 \cdot 10^{-2}$; 8 - $1 \cdot 10^{-1}$ М.

б) Зависимость ΔE_N сурьмяного электрода от концентрации тиомочевинны.



В силу вышесказанного при измерении C, E -кривых на сурьме в присутствии ТМ использовались фоновые электролиты, кислотность которых была понижена до исчезновения явных псевдоемкостных явлений. Однако все же не исключена возможность, что измеряемые значения емкости несколько искажены вследствие протекания фарадеевского процесса, особенно при высоких концентрациях ТМ.

C, E -кривые, характеризующие влияние добавки ТМ на емкость сурьмяного электрода, приведены на рисунке (кривые 7 и 8). Из рисунка видно, что по мере смещения потенциала Sb -электрода в сторону менее отрицательных потенциалов емкость начинает возрастать симбатно с увеличением концентрации ТМ. При высоких концентрациях на C, E -кривых наблюдается перегиб или даже небольшой максимум. В области достаточно отрицательных потенциалов ($E < -1,3$ В) все измеренные C, E -кривые в растворах с добавками ТМ сливаются с кривой фона, что свидетельствует о полной десорбции молекул ТМ с поверхности электрода.

Известно, что, в отличие от большинства органических соединений, ТМ повышает емкость двойного слоя ряда электро-

дов. В случае сурьмы картина качественно сходна, но рост емкости при адсорбции ТМ меньше, чем на ртути, висмуте и снине.

Нами были рассчитаны величины адсорбции по Гиббсу (Γ) дифференцированием кривых зависимости поверхностного давления $\Delta\xi$ от логарифма концентрации ТМ. В таблице приведены некоторые значения поверхностного избытка ТМ ($\Gamma \cdot 10^{11}$ моль \cdot см $^{-2}$) при разных зарядах электрода q (мкКл \cdot см $^{-2}$) и концентрациях ТМ в растворе на сурьме, висмуте /5/ и ртути /6/.

Таблица

Значения $\Gamma \cdot 10^{11}$ моль \cdot см $^{-2}$ при разных зарядах поверхности и концентрациях ТМ Sb-, Bi- и Hg-электродов

q	c=0,01 M			c=0,05 M			c=0,1 M		
	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg
-4	1,4	2,4	7,2	2,7	6,9	14,9	5,4	9,8	19,0
0	4,7	6,6	14,1	9,2	13,1	24,0	10,7	17,2	28,2
+4	9,5*	12,0	20,8	14,3*	20,4	31,6	16,2*	26,3	35,6

* Данные Γ определены путем экстраполяции по Γ, q -кривой от $q = +2$ до $+4$.

Из табличных данных следует, что адсорбируемость ТМ на сурьме меньше, чем на висмуте и ртути. Различие в поверхностных избытках на сурьме по сравнению с такими металлами, как ртуть и висмут, обусловлено, в первую очередь, более слабой адсорбционной связью ТМ с сурьмой. Хорошо известны комплексные соединения ртути с различными лигандами (в том числе с ТМ), тогда как для сурьмы склонность к комплексообразованию слабо выражена. Из сравнения свойств ряда соединений сурьмы и висмута также вытекает, что прочность связи Sb-S меньше прочности связи Bi-S.

Характерно, что стандартная свободная энергия адсорбции ТМ при $q=0$ относительно мало зависит от природы металла, для сурьмы $-\Delta G_A^0 = 91,9$ кДж \cdot моль $^{-1}$.

Адсорбция ТМ на сурьме вызывает смещение п.н.з. электрода в отрицательную сторону (рис.). Характерным для сурьмы является относительно сильное смещение п.н.з. под влиянием небольших концентраций (10^{-3} - 10^{-2} M) ТМ. Зависимость величины смещения п.н.з. $\Delta E_{q=0}$ от логарифма концентрации ТМ опи-

сбивается прямой линией (рис., б), имеющей наклон 0,07 В. Последняя величина значительно меньше, чем получено для ртути /6/, висмута /5/ и свинца /7/. Низкие значения коэффициента $\partial E_{\text{гид}}/\partial \lg c$ объяснены в литературе /8/ сильным взаимодействием молекул воды с металлом. Данное истолкование неприменимо к сурьме, поскольку все результаты исследования физической адсорбции органических соединений на этом металле /1,2/ свидетельствуют о том, что молекулы воды адсорбируются на сурьме слабее, чем на висмуте и на других твердых металлах.

Л и т е р а т у р а

1. Молдау М., Паст В., Пуллеритс Р. Уч.зап.Тартуского ун-та, 1978, вып. 441, с.30.
2. Молдау М., Паст В., Пуллеритс Р. Уч.зап.Тартуского ун-та, 1984, вып. 682, с.142.
3. Пуллеритс Р.Я., Молдау М.Э., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы симпозиума, Изд. Тартуского ун-та, 1975, с.257.
4. Багодская И.А., Фатеев С.А., Григорьев Н.Б., Бардина Н.Г. Электрохимия, 1970, т.6, с.369.
5. Палм У.В., Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э. Электрохимия, 1974, т. 10, с.1180.
6. Parsons R., Symons P.C. Trans. Faraday Soc., 1968, v.64, p.1077.
7. Григорьев Н.Б., Мачавариани Д.Н. Электрохимия, 1970, т.6, с.89.
8. Григорьев Н.Б., Куприн В.П., Лопкарев Ю.М. Электрохимия, 1975, т.11, с.638.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ВИСМУТА НА ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ

М.П.Пярноя, Л.Э.Яасон

Тартуский государственный университет

Исследование строения двойного электрического слоя на поли- и монокристаллических электродах указывали на заметное отклонение параметров двойного слоя на неоднородной поверхности от вытекающих из модели Грэма. Для объяснения этих отклонений были разработаны модели двойного электрического слоя на поликристаллических электродах, основные положения и выводы которых рассмотрены в работе /1/. При анализе кривых зависимости емкости C от потенциала E модельных электродов в работе /1/, как и ранее, ограничились в основном с областью потенциалов минимума C, E -кривых. При этом границы раздела отдельных граней монокристалла, выходящих на поверхность электрода, не рассматривались. В настоящей работе проведены измерения на поликристаллических электродах (ПК), полученных травлением грани (III) висмута. Такая обработка электрода приводит к заметному увеличению доли переходной области между отдельными гранями на поверхности электрода.

Методика измерений, подготовки электродов и растворов описана ранее /2/. Полученные в $0,001-0,1$ М растворах NaF C, E -кривые имели обычную для идеально поляризуемых электродов форму. Отличительной особенностью полученных данных была большая зависимость емкости от концентрации NaF при потенциалах, заметно отрицательнее $E_{\text{мин}}$. Значения емкости на единицу поверхности рассчитали по предложенной в работе /3/ методике, согласно которой при малых зарядах поверхности и правильно выбранном коэффициенте шероховатости f емкость плотной части двойного слоя C_T зависит монотонно от заряда электрода. Такая же обработка C, E -кривых была проведена для электрополированной грани (III) висмута. Полученные данные приведены в таблице.

Сопоставление приведенных в таблице значений емкости и коэффициента шероховатости для поликристаллического и монокристаллического электродов указывает на заметную зависимость соответствующих параметров от способа обработки поверхности. Значения емкости при потенциале $E_{\text{мин}}$ несколько ниже расчи-

танных, что объясняется завышенными значениями коэффициента шероховатости, полученных по используемой методике. Об этом свидетельствуют также относительно низкие значения емкости на грани (III) монокристалла висмута при потенциале $-1,2$ В. Поэтому в дальнейшем, при анализе экспериментальных данных, рассматриваются не абсолютные величины емкости, а различия в значениях емкости в зависимости от концентрации NaF на поликристаллическом и монокристаллическом электродах.

Таблица

Зависимость емкости двойного слоя
от концентрации NaF в растворе

$C_{\text{NaF}},$ моль. \cdot л $^{-1}$	$C_{\text{ПК}},$ мкФ \cdot см $^{-2}$		$C_{\text{III}},$ мкФ \cdot см $^{-2}$		$f_{\text{ПК}}$	f_{III}
	$-0,63$ В*	$-1,2$ В	$-0,65$ В*	$-1,2$ В		
0,1	20,0	18,5	18,1	15,8	1,35	1,18
0,02	14,3	16,7	13,2	15,2	1,38	1,19
0,01	11,7	15,4	11,3	15,0	1,40	1,18
0,005	9,2	14,0	9,4	14,7	1,43	1,18
0,002	6,9	12,4	7,0	14,0	1,50	1,22
0,001	5,1	11,1	5,2	13,2	1,54	1,26

* Значения $-0,63$ В и $-0,65$ В соответствуют потенциалу $E_{\text{мин}}$ на С,Е-кривых соответствующих электродов.

Исходя из модельных представлений строения двойного слоя на неоднородной поверхности /1/, можно было предположить, что заметно бóльшая зависимость $C_{\text{ПК}}$ от C_{NaF} связано с паразитной частотной зависимостью емкости, обусловленной неравномерным распределением тока по поверхности электрода /4/. Экспериментальная проверка частотной зависимости, однако, не подтверждает это предположение. Незначительное уменьшение зависимости C от C_{NaF} при экстраполяции C на нулевую частоту переменного тока связано, в первой очереди, с формой электрода, поскольку оно имеет приблизительно одинаковое значение для обоих электродов ($\sim 0,5$ мкФ \cdot см $^{-2}$ на весь интервал C_{NaF}).

Для проверки влияния границ раздела монокристаллических участков на суммарную емкость электрода исходили из модели четырех конденсаторов (модель независимых электродов /5,6/). Предполагали, что изменение потенциала электрода вызывает протекание тока не только через границу раздела металл/раств-

вор, но и через границу раздела двойных слоев соседних участков поверхности 1 и 2. Такое распределение тока можно в цепи переменного тока моделировать в первом приближении схемой, составленной из пяти конденсаторов. В этой схеме C_{Γ}^1 и C_{Γ}^2 емкости плотных слоев и C_{Γ}^1 и C_{Γ}^2 емкости диффузных слоев двойного слоя соседних участков поверхности, а C^2 емкость, замыкающая соседние двойные слои в точках соединения соответствующих C_{Γ} и C_{Γ} . Было принято, что двойной слой на однородных участках поверхности описывается моделью Грама и $C_{\Gamma}^1 = C_{\Gamma}^2$ при $q^1 = q^2$. Формальный анализ такой модели показывает, что при $C^2 \rightarrow 0$ она переходит в модель четырех конденсаторов, а при $C^2 \rightarrow \infty$ в модель трех конденсаторов. Заметное влияние дополнительной емкости C^2 на форму C, E -кривых обнаруживается при средних значениях $\Delta E_{q=0} = E_{q=0}^1 - E_{q=0}^2$ (0,1-0,2 В). Если модель четырех конденсаторов приводит к искажению минимума C, E -кривой вплоть до появления двух минимумов, то с увеличением C^2 эти искажения исчезают. При $q \ll 0$ увеличение C^2 приводит лишь к незначительно большей зависимости суммарной емкости от концентрации электролита, чем на однородной поверхности (примерно 0,1-0,3 мкФ·см⁻² на порядок с).

Л и т е р а т у р а

1. Леви М.Д., Дамаскин Б.Б., Багоцкая И.А. Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1983, с.3.
2. Палым У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с.873.
3. Valette G., Hamelin A. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v.45, p.301.
4. Графов Б.М., Укле Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973, 127 с.
5. Палым У.В., Пярноя М.П., Григорьев Н.Б. Электрохимия, 1977, т.13, с.1074.
6. Луст Э.Й., Палым У.В. Электрохимия, 1985, т.21; Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1985, с.205.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОРТА
НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА И КИСЛОРОДА

М.Ф.Резник, Е.Н.Лубнин, Н.Я.Бунэ, В.В.Лосев, Д.М.Шуб

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

Формирование пиролитических ОРТА сопровождается взаимной термодиффузией компонентов покрытия, включая титановую подложку. В результате истинный состав покрытия, которым определяются адсорбционные свойства, строение двойного слоя, селективность и кинетика выделения хлора и кислорода, может отличаться от исходного расчетного за счет появления окислов титана TiO_2 из подложки. Как установлено с помощью Оже-спектроскопического анализа состава на поверхности и профилей распределения элементов по глубине, у т.н. толстых ($5 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$ Ru) покрытий ОРТА (30 % мол. RuO_2) и 100 % RuO_2 истинный состав широкого приповерхностного слоя соответствует исходному, обеспечивающему, согласно полученным данным, высокую каталитическую активность анода.

В случае сравнительно тонких ($0,1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) покрытий RuO_2 -титан присутствует как внутри активной массы, так и на самой поверхности, его концентрация достигает 30-40 % ат. Следовательно, хотя тонкое покрытие формируется из исходной 100 % RuO_2 , в действительности по всей глубине покрытия создается композиция RuO_2 - TiO_2 . По существу она не отличается от обычных пиролитических ОРТА, у которых источником TiO_2 является соль титана. Поскольку содержание в ней каталитической активной компоненты выше, чем в ОРТА оптимального состава (30 % ОРТА), то такая композиция проявляет высокую активность в реакции выделения Cl_2 как толстые покрытия 100 % RuO_2 и 30 % ОРТА. Поляризационные измерения, проведенные в продуваемом аргоном 4 М растворе NaCl ($\text{pH}=1,6$; 87°C) показали, что тафелевские участки поляризационных кривых имеют одинаковый низкий наклон (38 ± 2 мВ), а в области высоких плотностей тока после учета омических погрешностей проявляется участок слабой поляризуемости (рис.6, кривая I), что характерно для высокоактивных ОРТА, у которых собственно электрохимическая реакция обратима и кинетика суммарного процесса контролируется стадией удаления молекулярного хлора от поверхности электрода /I/.

С помощью хроматографического метода получены следующие данные о стационарном содержании кислорода в хлор-газе при плотности тока $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ — для анодов с тонкими и толстыми покрытиями RuO_2 оно составляло 0,1 и 1,6 %, соответственно. Ранее было показано /2/, что увеличение концентрации TiO_2 в покрытиях с постоянной толщиной приводит к резкому снижению содержания кислорода в газовом хлоре. Поэтому

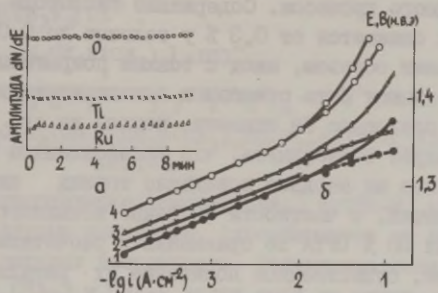


Рис. а) Профили распределения элементов по глубине в приповерхностном слое тонкого покрытия из исходного 100 % RuO_2 (0,1 г.м⁻²). б) Анодные стационарные поляризационные кривые, снятые в продуваемом аргоном растворе 4 М NaCl (pH=1,6; 87°C) на толстых покрытиях (5 г.м⁻² Ru): 1 — исходная 100 % RuO_2 , 2 — ОРТА с исходным оптимальным составом (30 % RuO_2 + 70 % TiO_2); на тонких покрытиях (0,1 г.м⁻²): 3 — исходная 100 % RuO_2 , 4 — исходный 30 % ОРТА.

обнаруженный эффект снижения содержания O_2 в хлоре также свидетельствует об образовании композиции RuO_2 - TiO_2 при переходе от толстых к тонким покрытиям RuO_2 . В то же время снижение содержания O_2 , в случае тонких покрытий, обусловлено и уменьшением поверхности, на которой происходит выделение кислорода. В случае тонких (0,1 г.м⁻² Ru) покрытий 30 % ОРТА наблюдается аналогичный характер влияния термодиффузионного процесса, которое проявляется в увеличении концентрации TiO_2 до 77-80 % по сравнению с расчетной 70 %. В результате, соотношение концентраций $[\text{RuO}_2] \cdot [\text{TiO}_2]^{-1}$ становится ниже оптимального, при котором покрытие еще свойственен металлический характер электропроводности. Следовательно, вместо ожидаемого металлоподобного по электрофизическим свойствам материала получается, по-видимому, полупроводниковый. Это, в свою очередь, приводит к существенному изменению

анодного поведения 30 % ОРТА при переходе от толстых покрытий к тонким. На поляризационной кривой (рис. 6, кривая 4), при $i \leq 10^{-2}$ А·см⁻² еще сохраняется тафелевский участок со сравнительно низким наклоном (40 ± 2 мВ). Однако в области более высоких плотностей тока появляется нелинейный участок с высоким наклоном, сохраняющимся и после учета омических погрешностей, что свидетельствует о необратимости и резком торможении анодного процесса. Содержание кислорода в хлоре на таких анодах снижается от 0,3 % у толстых до 0,08 % у тонких покрытий. Таким образом, анод с тонким покрытием исходного 30 % ОРТА не может быть отнесен к высокоактивным анодам, к которым его следовало бы отнести, исходя из его расчетного состава. Следует подчеркнуть, что установленное влияние изменения состава на анодное поведение тонких пролитических окисных покрытий, в частности снижение истинного содержания RuO₂ в тонких 30 % ОРТА по сравнению с расчетным исходным и, как следствие, существенное понижение их каталитической активности по сравнению с толстыми покрытиями, необходимо учитывать при изучении и истолковании кинетических закономерностей электрохимических реакций на ОРТА и других тонкопленочных металлоокисных анодах.

Л и т е р а т у р а

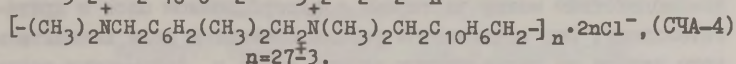
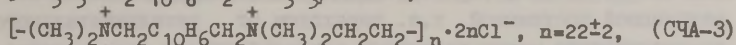
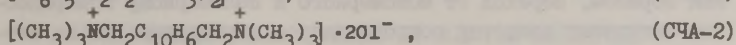
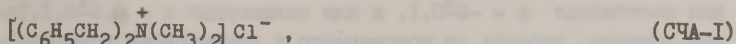
1. Евдокимов С.В., Городецкий В.В., Лосев В.В. Электрохимия, 1985, т.21.
2. Бунэ Н.Я., Запирова Э.Н., Резник М.Ф., Лосев В.В. Электрохимия, 1985, т.21.

АДСОРБЦИЯ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ НА ЖЕЛЕЗЕ И НИКЕЛЕ

С.М.Решетников, Л.Л.Макарова, В.И.Кичигин, М.В.Бурмистр
Удмуртский государственный университет им. 50-летия СССР

Соли четвертичного аммония являются поверхностно-активными веществами, которые повышают перенапряжение водорода на

железе и никеле в кислых средах. Аналогичные соли с полимерной структурой обладают еще более высокими адсорбционными свойствами /1-3/. В настоящей работе методом измерения дифференциальной емкости железа и никеля в кислых хлоридных растворах изучена адсорбция следующих солей четвертичного аммония:



Соли четвертичного аммония СЧА-1 и СЧА-2, как показали электрокапиллярные измерения, адсорбируются на ртути при отрицательных зарядах поверхности. Полимерные соли четвертичного аммония СЧА-3 и СЧА-4 ведут себя на ртути подобно поверхностно-активным веществам молекулярного типа и адсорбируются в широком интервале потенциалов. Емкостные измерения проводили в деаэрированных растворах $HCl+KCl$ при концентрации хлорида 1 M в интервале pH от 0 до 2 при частоте переменного тока 20 кГц.

На основании емкостных измерений были построены изотермы адсорбции. В случае полимерных солей изотермы рассчитывались в координатах $\Theta, \lg \bar{c}$, где Θ - степень заполнения, n - степень полимеризации, \bar{c} - концентрация добавки в растворе. Такие изотермы формально отражают адсорбируемость одного звена в молекуле полимера. Адсорбционная способность полимерных солей в расчете на одно звено макромолекулы значительно выше адсорбируемости мономерных солей. Так, например, $\Theta=0,5$ в случае железного электрода достигается при концентрации СЧА-1 - 10^{-4} M , СЧА-2 - $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, СЧА-3 и СЧА-4 - 10^{-6} M . Аналогичные данные получены и для никелевого электрода.

Дифференциальная емкость электродов при предельном заполнении как мономерными, так и полимерными солями практически одинакова. Например, в 1 M HCl при потенциале никеля $E=-0,4\text{ В}$ (н.в.э.) отношение $(C_0 - C_I)/C_0$ для СЧА-2 составляет 0,63, а для СЧА-4 - 0,59 (C_0 и C_I - емкость при $\Theta=0$ и $\Theta=1$, соответственно). Ориентация частиц мономерных солей четвертичного аммония при их адсорбции на железе и никеле может быть признана плоской, т.е. параллельной поверхности электрода /4/. Близкое по величине относительное снижение емкости

в присутствии полимерных солей дает основание считать, что частицы полимерного ПАВ при адсорбции также располагаются параллельно поверхности электрода.

Адсорбция всех изученных соединений в области средних и высоких заполнений хорошо описывается изотермой Фрумкина. При этом для мономерных солей четвертичного аммония аттракционная постоянная $a = -2 \pm 0,1$, а для полимерных $a = 0,6 \pm 0,1$. Таким образом, переход от мономерного к полимерному поверхностно-активному веществу сопровождается изменением знака аттракционной постоянной, т.е. переходом от отталкивательного взаимодействия между частицами в адсорбционном слое к притягательному. Это объясняется резким снижением доли положительного заряда на четвертичных атомах азота в полимерных солях по сравнению с мономерными. Так, например, расчет по методу МО ЛКО показал, что заряд четвертичного атома азота в СЧА-1 составляет $+0,8$, а в СЧА-4 - $+0,2$.

Изменение pH среды практически не сказывается на адсорбции как полимерных, так и мономерных солей. Возможно, это связано с тем, что в хлоридных растворах при изменении pH в изученном интервале наблюдается равенство поверхностной концентрации ионов хлорида и гидроксида, ответственных за электростатическую адсорбцию катионов. Изученные ПАВ существенно повышают перенапряжение водорода на железе и никеле. Зависимость степени торможения катодного выделения водорода для мономерных солей четвертичного аммония соответствует модели ψ Г-эффекта. В случае полимерных солей торможение катодного выделения водорода в большей мере связано с эффектом блокировки.

С учетом изложенного можно признать целесообразным дальнейший поиск эффективных ингибиторов катодного выделения водорода среди нового типа ПАВ - полимерных солей четвертичного аммония.

Л и т е р а т у р а

1. Решетников С.М., Круткина Т.Г., Макарова Л.Л., Бурмистр М.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, Изд. Тартуского ун-та, 1981, с.301.
2. Решетников С.М., Макарова Л.Л., Плетнев М.А., Бурмистр М.В. Защита металлов, 1983, т.19, с.957.

3. Решетников С.М., Кичигин В.И., Бурмистр М.В. Защита металлов, 1982, т.18, с.927.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с.333.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИАНИДА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н.А.Рогожников, Р.Ю.Бек

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

Методом измерения импеданса электрода изучена адсорбция ионов CN^- на золотом электроде, поверхность которого обновлялась срезом непосредственно в растворе. Изучена область концентраций NaCN от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М при температуре 20°C и рН раствора 11,7. Фоном служил $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Равновесная емкость $C(0)$ определена экстраполяцией низкочастотного (20–90 Гц) участка зависимости экспериментально определяемой емкости по параллельной схеме замещения от корня квадратного из частоты на нулевую частоту.

Сопоставление полученных зависимостей $C(0)$ от потенциала электрода E с таковой кривой для фонового электролита показало, что ионы CN^- адсорбируются при потенциалах положительнее $-1,3 \pm 0,05$ В (н.в.э.). Максимум на $C(0), E$ -кривой соответствует потенциалам $-0,95 - -1,00$ В. Это указывает на то, что цианид-ионы адсорбируются в значительных количествах уже при потенциалах, значительно более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда в фоновом электролите Na_2SO_4 (последний, в соответствии с работой /1/, принят равным $0,13$ В).

Методом обратного интегрирования рассчитан заряд электрода q и определена зависимость сдвига потенциала нулевого заряда от логарифма концентрации NaCN ($\lg c$). Она представляла собой линию, близкую к прямой с наклоном -375 мВ.

Величина заполнения поверхности адсорбированными ионами Γ рассчитана методом интегрирования q по E с последующим дифференцированием результата по $\lg c$. Значение Γ монотонно возрастает при изменении потенциала в положительном направлении, достигая величины порядка 10^{-9} моль \cdot см $^{-2}$ при $E = -0,45$ В

и $c=0,005$ М, что соответствует степени заполнения поверхности примерно на 75 % (величина предельного заполнения поверхности Γ_s , исходя из радиуса иона CN^- , была оценена в $13 \cdot 10^{-10}$ моль \cdot см $^{-2}$).

Зависимости Γ от lgc при $E=const$ и $\Gamma > 10^{-10}$ моль \cdot см $^{-2}$ представляют собой прямые линии, непараллельные друг другу. График зависимости Γ от lgc при $q=const$ выглядит совершенно иначе - при $c > 10^{-4}$ М рост c сопровождается уменьшением Γ . Такой, казалось бы парадоксальный, факт можно объяснить значительным уменьшением энергии взаимодействия ионов с электродом при изменении потенциала в отрицательном направлении, что необходимо для поддержания заряда электрода постоянным. Это указывает на нецелесообразность использования q в качестве электрической переменной при описании адсорбции цианид-ионов на золоте. Использование E при описании адсорбции, сопровождающейся резким изменением потенциала нулевого заряда, нам представляется предпочтительнее.

При выборе уравнения изотермы адсорбции последние зависимости приводились к линеаризованной форме

$$X = -\Delta G_{\text{адс}}/RT + 2a\Gamma/\Gamma_s, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{адс}}$ - стандартная свободная энергия адсорбции, a - константа взаимодействия между адсорбированными ионами, X - параметр, вычисляемый по формуле

$$X = \ln[\Gamma/(\Gamma_s - \Gamma)] - \ln c + f(\Gamma), \quad (2)$$

где $f(\Gamma)$ - функция, равная $\Gamma_s/(\Gamma_s - \Gamma) + \Gamma^2/(\Gamma_s - \Gamma)^2 - 2$ в случае изотермы Парсонса, $\Gamma/(\Gamma_s - \Gamma)$ в случае изотермы Хилла-де Бюра и 0 в случае изотермы Фрумкина. Анализ зависимостей X от Γ показал, что эти зависимости представляют собой прямые линии только при использовании изотермы Фрумкина.

Найденная стандартная свободная энергия адсорбции возрастает от -16 до -32 кДж \cdot моль $^{-1}$ при изменении E от $-1,15$ до $-0,45$ В. Зависимость $\Delta G_{\text{адс}}$ от E близка к параболической, ее наклон возрастает при изменении потенциала в отрицательном направлении. Найденная константа a также зависит от потенциала и уменьшается от -161 до -4 при изменении E от $-1,15$ до $-0,45$ В.

Л и т е р а т у р а

И. Бек Р.Ю., Махнырь Н.В., Зелинский А.Г. Электрохимия, 1975, т. II, с. 1607.

ФОТОЭМИССИОННЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ
ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

З.А.Ротенберг, Н.В.Громова

Институт электрохимии им.А.Н.Фrumкина АН СССР

Коэффициент прохождения $D(\varepsilon, U, \delta)$ электрона через барьер двойного электрического слоя зависит от энергии ε эмиттированного электрона в растворе, а также от толщины δ и высоты U потенциального барьера. С учетом коэффициента прохождения ток эмиссии I можно представить в следующей интегральной форме I .

$$I = A(\omega) \int_0^{\hbar\omega - W - eE} D(\varepsilon, U, \delta) \varepsilon d\varepsilon, \quad (1)$$

где $\hbar\omega$ - энергия кванта света, E - потенциал электрода, e - заряд протона, W - работа выхода при $E=0$, A - предпороговый множитель. В пороговом приближении, когда потенциальная энергия электрона на границе меняется скачком (барьер отсутствует), а волновая функция электрона в металле практически не зависит от ε , $D \sim \varepsilon^{1/2}$, и для фототока I справедлив так называемый закон "пяти вторых" I . В реальных системах условия порогового приближения могут не выполняться, и здесь следует ожидать отклонения от этого закона, что представляет важный источник информации относительно структуры межфазной границы.

В настоящей работе экспериментально найденные фототоки сопоставлялись с рассчитанными по уравнению (1) для разных значений параметров δ (1-6 Å) и U (0-2 эВ). Для расчета коэффициента $D(\varepsilon, U, \delta)$ была выбрана модель барьера, когда потенциальная энергия электрона плавно меняется на всем расстоянии от глубины раствора до глубины металла (барьер Фешбаха /2/).

Анализ полученных путем расчета зависимостей фототока от максимальной энергии эмиттированного электрона $E_m = (\hbar\omega - W - eE)$ показал, что при фиксированных значениях U и δ справедлив степенной закон

$$I \sim (\hbar\omega - W - eE)^k, \quad (2)$$

где показатель степени k возрастает с увеличением U и δ . В уравнение (2) введен коэффициент "неаддитивности" α , который

в первом приближении учитывает влияние потенциала на коэффициент прохождения электрона (при этом предполагается, что k от E не зависит). Уравнение (2) линеаризуется, если его представить в форме

$$\Phi = -(\partial \ln I / \partial eE)^{-1} = (\hbar\omega - W - \alpha eE) / k\alpha, \quad (3)$$

из которой в принципе могут быть определены величины W , α и k .

Все три параметра удается определить лишь в растворах закиси азота, где фототок в широкой области потенциалов не искажается химическими процессами, как это имеет место в растворах других акцепторов /3/. Однако в такой системе получающиеся на опыте значения несколько завышены из-за зависимости измеряемого фототока от длины вылета электрона (что характерно для растворов с низкой концентрацией акцептора), которая, в свою очередь растет с E_m . Полученные прямые зависимости Φ от $\hbar\omega$ и Φ от eE имели наклоны, отвечающие $\alpha = 1,05$. Близкое к 1 значение параметра α можно объяснить незначительным изменением коэффициента прохождения D с потенциалом электрода в области E от $-0,7$ до $-1,6$ В (нас.к.э.), в которой проводились измерения. Слабую зависимость α от потенциала можно объяснить следующим образом. С ростом потенциала в отрицательную сторону, наряду с увеличением U происходит эффективное снижение δ , о чем свидетельствует, в частности, увеличение емкости двойного слоя при изменении потенциала в катодную сторону. Кроме того, при изменении скачка потенциала на ΔE высота барьера увеличивается на меньшую величину из-за наличия сил изображения, а также из-за вклада электронного облака металла в формирование барьера двойного электрического слоя.

При высоких концентрациях акцепторов фототок практически не зависит от длины вылета электрона, благодаря чему здесь определяется истинный показатель степени в уравнении (2). Он был найден из зависимости Φ от $\hbar\omega$, полученной в 1 М растворе NaNO_2 в области потенциалов от $-1,4$ до $-1,6$ В, когда отсутствуют химические искажения фототока /3/. В такой системе показатель степени $k = 2,7 \pm 0,1$. Если принять $U = 1$ эВ, что отвечает значению потенциала относительно точки нулевого заряда, то, как показывает расчет по уравнению (1), полученное значение k отвечает толщине двойного слоя, близкой к 3 \AA .

Дополнительным экспериментальным доказательством наличия барьера для эмиттированных электронов является влияние на фототок природы катиона. При замене катиона K^+ на Cs^+ по-

казатель степени снижается от $3,2 \pm 0,03$ до $3,05 \pm 0,02$, что согласуется с более тонкой ионной обкладкой двойного слоя в растворах солей цезия /4/. При специфической адсорбции катиона тетрабутиламмония показатель степени k , наоборот, возрастает (в I M растворе NaNO_3 от 2,6 до 3,1), при этом коэффициент α становится равным 1,2. В этом случае толщина барьера оценена в 6–7 Å.

Л и т е р а т у р а

1. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. ЖЭТФ, 1968, т.54, с.213.
2. Морс Ф.М., Фешбах Г. Методы теоретической физики, М.:Изд-во Иностран.лит., 1960, с.609.
3. Елецкий В.В., Ротенберг З.А., Плесков Ю.В. Химия выс.энергий, 1971, т.5, с.325.
4. Damaskin В.В. J.Electroanalyt.Chem., 1975, v.65, p.799.

ЭЛЕКТРОСОРЕБЦИЯ ИОНОВ ИОДА НА ЭЛЕКТРОССАЖДЕННОМ ВИСМУТЕ

С.И.Рузавин, В.В.Городецкий, Я.М.Колотыркин

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

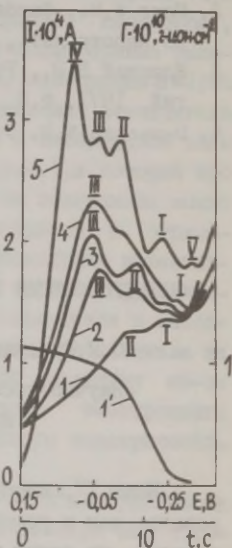
Ионы Γ^- , адсорбированные на висмуте, могут как ингибировать, так и ускорять его анодное растворение в зависимости от того, на каких центрах, с какой энергией связи они адсорбированы /1/. При одном и том же заполнении иодом поверхности Θ величина и знак кинетического эффекта действия иода зависят от потенциала E . Для более глубокого понимания механизма влияния ионов иода на анодное растворение висмута представлялось целесообразным изучить более подробно стадию адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с адсорбирующимся на них иодидом, которая всегда предшествует стадии ионизации металла /2/. Это можно осуществить путем сочетания адсорбционно-радиометрических, поляризационных и потенциодинамических измерений.

С этой целью изучалась адсорбция Γ^- , меченного радио-

изотопом I^{131} , из раствора с известной концентрацией NaI при постоянном потенциале. После достижения адсорбционного равновесия исходный раствор без прерывания поляризации быстро заменялся на 1 M HClO_4 и осуществлялось смещение потенциала с постоянной скоростью в сторону отрицательных значений при одновременной регистрации силы тока и радиоактивности раствора и электрода.

При малом Θ на потенциодинамических кривых (ПДК) наблюдается два пика с максимумами при $E_{\text{I}} = -0,250 \text{ В}$ и $E_{\text{II}} = -0,160 \text{ В}$ (рис., кривая I). При средних Θ появляется также третий пик с максимумом при $E_{\text{III}} = -0,05 \text{ В}$ (рис., кривые 2-4). Если

Рис. Потенциодинамические кривые, снятые со скоростью развертки $2 \text{ В} \cdot \text{мин}^{-1}$ при различных исходных заполнениях иодом поверхности висмутового электрода. Адсорбция I^- проводилась: I - из $1 \cdot 10^{-7} \text{ M NaI}$ при $E = 0,170 \text{ В}$ ($\Theta = 0,06$); 2 - из $5 \cdot 10^{-6} \text{ M NaI}$ при $E = 0,150 \text{ В}$ ($\Theta = 0,3$); 3 - из $3 \cdot 10^{-6} \text{ M NaI}$ при $E = 0,150 \text{ В}$ ($\Theta = 0,55$); 4 - из $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaI}$ при $E = 0,150 \text{ В}$ ($\Theta = 0,7$); 5 - из $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaI}$ при $E = 0,150 \text{ В}$, $\Gamma = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{ион} \cdot \text{см}^{-2}$ ($\Theta = 1$); I' - кривая изменения величины адсорбции иода (Γ) при снятии кривой I. Во всех опытах кроме 5 перед снятием ПДК исходный раствор заменялся на 1 M раствор HClO_4 .



после достижения полного заполнения иодом поверхности ($\Theta = 1$) снять ПДК без смены раствора, то на ней кроме пиков I, II, III появляется самый высокий и положительный пик с максимумом при $E_{\text{IV}} = 0,00 \text{ В}$ и очень низкий пик с максимумом при $E_{\text{V}} = -0,330 \text{ В}$ (рис., кривая 5), который при меньших Θ , по-видимому, маскируется выделением водорода.

Синхронно с появлением отмеченных пиков происходит десорбция иода с электрода (рис., кривая I'). Эти пики не обусловлены разрядом ионов водорода в присутствии адсорбированного иодида, поскольку на ПДК обратного хода не наблюдается

пиков ионизации адсорбированного водорода. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что эти пики отвечают десорбции ионов иода. Независимость потенциалов максимумов пиков от скорости снятия ЦДК свидетельствует, по-видимому, об обратимом характере адсорбции ионов иода на висмуте.

Появление нескольких пиков на ЦДК подтверждает сделанный на основании равновесных и кинетических адсорбционных измерений вывод /3/ о биографической неоднородности поверхности висмутового электрода.

При малых Θ ионы Γ^- адсорбируются преимущественно на наиболее активных центрах (пики I и II) и, прочно связываясь с поверхностью электрода, десорбируются при наиболее отрицательных потенциалах. При средних Θ заполняются также менее активные центры (пик III). При этом переход иодида в раствор начинается при существенно более положительных E . Десорбции иода с центров с наиболее слабой связью отвечает пик IV. Центрам с самой прочной связью отвечает пик V.

Из сопоставления пропущенного количества электричества, рассчитанного из ЦДК по площади под соответствующим пиком, с учетом поправок на ток заряжения двойного слоя и ток фоновое фарадеевского процесса, с количеством десорбированных при этом частиц, определенным из радиометрических измерений, вычислены интегральные валентности электросорбции $\bar{\gamma}$. Получено, что при низких Θ (рис., кривая 1) $\bar{\gamma}_{I+II} \approx -1$, при $\Theta=0,55$ (рис., кривая 3) $\bar{\gamma}_{I+II+III} \approx -0,5$, а при $\Theta=1$ (рис., кривая 5) $\bar{\gamma}_{I+II+III+IV+V} \approx -0,4$.

Более строго величины валентности электросорбции, отвечающие отдельным пикам, были определены из сопоставления количества десорбированного иодида и израсходованного на его десорбцию электричества, измеренных при постоянных значениях E соответствующих пиков, начиная с более электроположительного. $\bar{\gamma}_{III}$ оказалась равной $-0,6$ и $\bar{\gamma}_{II} \approx -1$. Полученные данные позволили определить и дифференциальные значения этой величины для любого момента времени. Их постоянство во времени ($\bar{\gamma}_{III} \approx -0,55$) и резкое изменение при переходе к потенциалу, отвечающему следующему пику, указывает на существование на поверхности адсорбированных центров с ярко выраженной дискретностью по энергии адсорбции.

Полученные данные свидетельствуют, таким образом, что наиболее прочная адсорбция ионов иода на центры, отвечающие пикам I и II, происходит с практически полным переносом заряда и переходом иода в состояние, близкое к атомарному. В

то же время на центрах, соответствующих пикам III и IV, адсорбция иодида происходит с частичным переносом заряда.

Таким образом, экспериментально показано, что на поверхности висмутового электрода имеется несколько типов центров с различной энергией адсорбции на них иодида и степенью переноса при этом заряда. При прочной адсорбции I^- на наиболее активных центрах, за счет их избыточной энергии, полный разряд иодида и переход его в состояние, близкое к атомарному, происходит со значительным недонапряжением. Тогда при этом вместе с зарядом связь с раствором, иод ингибирует растворение этих центров и всего процесса растворения металла. При адсорбции на менее активные центры поверхности, образуя с ними достаточно прочную связь, иод, сохраняя частично свой заряд и не теряя связь с раствором, облегчает выход металла из его кристаллической решетки и переход его в раствор в виде иодидных комплексов висмута.

Л и т е р а т у р а

1. Gorodetski V.V., Ruzavin S.I., Bukin A.P., Losev V.V., Kholotyrkin Ya.M. Proceedings of the Second Japan-USSR Corrosion Seminar, Tokyo, ISCE, 1979, p.224.
2. Колотыркин Я.М., Медведева Л.А. Ж.физ.химии, 1955, т.29, с.1477.
3. Городецкий В.В., Букин А.П., Шаповалова Е.Г. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с.70.

АДСОРБЦИОННЫЕ И ИНГИБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ

Л.В.Рысакова

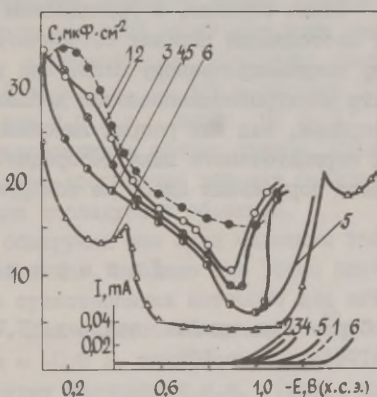
Институт общей и неорганической химии АН УССР

При изучении адсорбции и ингибирования электродных процессов азотсодержащими гетероциклическими соединениями на примере хинолина была обнаружена связь между свойствами ад-

сорбата и рН среды из-за способности такого типа добавок к протонизации.

Влияние кислотности на адсорбционное поведение хинолина исследовано в диапазоне рН 0,8-5,34. При всех значениях рН в области отрицательного заряда поверхности на С,Е-кривых наблюдаются спады емкости, характерные при возникновении димерной конденсации (рис.). Однако в кислых электролитах область депрессии емкости связана с образованием смешанного адсорбционного слоя катионов хинолина и продуктов его восстановления, так как при потенциалах отрицательнее области минимальной емкости достигается потенциал восстановления хинолина. Область депрессии емкости коррелируется со спадом тока на полярограммах кадмия, свинца и олова в присутствии хинолина. Наблюдается вторичный эффект торможения, так как он является следствием дополнительной адсорбции димерных продуктов восстановления адсорбата.

Рис. Кривые дифференциальной емкости из 0,5 М H_2SO_4 (1) в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ М хинолина (2) при различной рН среды: 2 - 0,8, 3 - 2,19, 4 - 2,98, 5 - 4,02, 6 - 5,34.



С ростом рН потенциал восстановления добавки, а также водородная волна сдвигается в отрицательную сторону. Адсорбционная способность хинолина резко усиливается, что связано с изменением соотношения ионной и молекулярной форм гетероцикла. Отношение количества протонированного (BH^+) к непротонированному (В) хинолину в зависимости от рН можно рассчитать, исходя из константы основности pK_B , которая для хинолина равна 11,06 /1/. Для реакции $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$

$$K_a = [B][H^+]/[BH^+] = 10^{-4,94}$$

Зависимость соотношения $[BH^+]/[B]$ от pH при концентрации добавки $1 \cdot 10^{-3}$ М является следующей:

pH	0,48	0,8	2,19	2,98	4,02	5,34	6,3
$[BH^+]/[B]$	23000	14000	560	91	8,3	0,4	0,004

Из приведенных данных видно, что в кислой среде хиолин присутствует практически в протонированном, а при $pH > 5$ - в непротонированном виде. Адсорбция непротонированных молекул хиолина сопровождается образованием двумерных конденсированных слоев, обусловленных высоким значением аттракционной постоянной ($a=3,8$), низкими значениями емкости после пика фазового перехода ($4,2 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$), независимостью дифференциальной емкости от потенциала в области спада. В этих условиях присутствие хиолина в растворе вызывает сильное ингибирование разряда ионов кадмия - для данной концентрации добавки константа скорости уменьшается на два порядка.

Таким образом, с уменьшением кислотности среды происходит постепенный переход от обычного адсорбционного к типичному конденсированному слою. При высоких значениях pH продукты электровосстановления добавки отсутствуют в области ее адсорбции, так как разряд хиолина начинается после достижения отрицательного пика десорбции. Именно поэтому вторичный эффект торможения здесь не обнаружен.

Л и т е р а т у р а

1. Справочник химика под ред. Б.П.Никольского. М.-Л.:Химия, 1964, т.3, с.105.

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ
МЕДИ, ОЛОВА, СВИНЦА И СПЛАВОВ ОЛОВО-СВИНЕЦ И ИХ РОЛЬ
В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЗАДАННЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ

Т.В.Сазонтьева, В.И.Наумов, Ю.М.Турин, Г.Ф.Володин
Горьковский политехнический институт им.А.А.Жданова

Измерены твердость по Ребиндеру в варианте /1/, смачиваемость, паяемость, текстура и кинетика анодного растворения сплавов олово-свинец (ОС) и гальванических осадков меди, олова и свинца в зависимости от потенциала осаждения $E_{ос}$, измеренного относительно п.н.з. в фоновом электролите металлизации. Это представляет интерес для усовершенствования технологии изготовления печатных плат с резистивным покрытием сплавом ОС на стадиях травления, промывки и пайки.

Установлено, что в растворах сульфата натрия твердость H осажденных и литых образцов проходит через максимум твердости при потенциале $E_{макс}$ в окрестности известных значений п.н.з. меди ($0,0 \pm 0,05$ В по н.в.э. /2,3/) и сплавов ОС и при этом $E_{макс}$ сдвигается как и п.н.з. литых ОС /4,5/ от $-0,40$ до $-0,62$ В по мере накопления в сплаве свинца. Следовательно, метод твердости дает достаточно хорошие оценки потенциала нулевого заряда для исследуемых объектов.

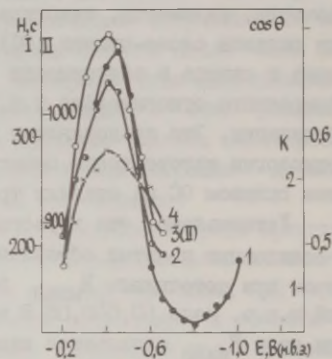
Для медного покрытия обнаружен еще один максимум твердости при $-0,4$ В и, следовательно, найдено еще одно значение п.н.з., на вероятность существования которого для литой меди указывалось ранее /6/. Для сплавов ОС и олова наблюдается еще и минимум H при $\sim -0,8$ В, свидетельствующий, вероятно, о существовании других значений п.н.з. (рис., кривая I). Возможность реализации ряда п.н.з. металлов, в принципе, известна и находит свое объяснение в теории обратимых электродов /7/.

Профиль H, E -кривых, снятых на гальванически полученных образцах заданного химического состава и толщины, не зависит от $E_{ос}$ покрытия, а сами кривые, будучи симбатными, различаются значениями H - при прочих равных условиях твердость максимальна при $E_{ос} = E_{макс} = E_q = 0$ и снижается по мере удаления $E_{ос}$ от п.н.з. С ростом толщины осадка H изменяется от значений, близких к твердости медной подложки, до значений

твердости литых образцов того же состава.

Обнаружено, что твердость, смачиваемость и паяемость, измеренная по ОСТ 450.054.089, для образцов, извлеченных из электролита на воздух, также зависит от E_{OC} (рис.). Все эти характеристики как для ОС, так и для меди имеют максимум при формировании осадка вблизи п.н.з. Это свидетельствует о заметной зависимости работы образования поверхности гальванических осадков от заряда и степени удаленности E_{OC} от п.н.з.

Рис. H, E - (кривая 1, шкала I), $\cos \theta, E_{OC}$ - (кривая 2), H, E_{OC} - (кривая 3, шкала II) и K, E_{OC} -зависимости (кривая 4) для гальванического осадка олова. Кривая 1 получена в $2 \cdot 10^{-3}$ М Na_2SO_4 , рН=3, кривые 2-4 получены на воздухе. Пояснения в тексте.



В случае меди рентгенографически удалось зафиксировать заметное текстурирование осадка при электроосаждении металла отрицательнее п.н.з. меди.

Очевидно, что значения п.н.з. и знак заряда поверхности определяется природой и химическим составом покрытия и, в первом приближении, не зависят от подложки, тогда как работа образования является функцией природы подложки, толщины покрытия и, что особенно существенно, E_{OC} . В подтверждение этого показано, что H амальгамированной меди на фоне сульфата калия близка к значениям H медной подложки, а максимум твердости амальгамированного осадка приходится на окрестность п.н.з. ртути ($E_{q=0} = -0,19$ В /7/).

В связи с тем, что резистивные слои ОС при изготовлении печатных плат обрабатываются в растворах химических травителей, представляло интерес проследить взаимосвязь изменения работы образования поверхности в зависимости от E_{OC} с электрхимическим поведением гальванических осадков.

На примере гальванических осадков олова нами показано, что скорость анодного растворения (метод I, τ -кривых подчиняется уравнению Фляйшмана и Тирска /8/

$$i = K_1 \tau^n \exp(-K_2 \tau^{n+1}) \quad , \quad (I)$$

где K_1 , K_2 и n - константы, τ - время растворения.

Установлено, что при переходе от положительных к отрицательным зарядам поверхности скорость анодного растворения возрастает более чем на два порядка и при этом, по-видимому, изменяется механизм процесса (I) (K_2 изменяется от -10 до -4 , а n соответственно от 2 до 1).

Таким образом, осадки ОС, сформированные при $E_{OC} = E_g = 0$, пассивнее осадков, сформированных при отрицательных зарядах поверхности. По-видимому, это обусловлено как изменением текстуры и дефектности поверхности, так и участием адсорбированных ионов электролита в анодном процессе.

Л и т е р а т у р а

1. Тюрин Ю.М., Смирнова Л.А., Наумов В.И. Электрохимия, 1979, т.15, с.1022.
2. Bonnemay M., Bronoel G., Ionrill O., Lerart E., Compt.rend. Acad.Sci, 1965, v.260, p.262.
3. Louffy R.O. Electrochim.Acta, 1973, v.18, p.227.
4. Шуганова М.И., Алексеева Р.А., Кузнецов В.А. Электрохимия, 1980, т.16, с.924.
5. Хмелевая Л.П., Дамаскин Б.Б., Вайнблат Т.И. Электрохимия, 1982, т.18, с.1140.
6. Хенниг Х., Батраков В.В. Электрохимия, 1979, т.15, с.1833.
7. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
8. Fleischmann M., Thirsk H.R. Advances in Electrochemistry, v.111, New York, Interscience Publ., 1963.

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ И МОДЕЛЬНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

В.А.Сафонов, Б.Б.Дамаскин, Л.Ю.Комиссаров, О.А.Петрий
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В настоящее время граница раздела металл/апротонный растворитель наиболее подробно исследована для *s, p*-металлов (Hg, Bi, Ga, сплавы In-Ga, Ga-Tl). Значительно менее изучено поведение в таких средах *d*-металлов. Лишь в последние годы получены данные о дифференциальной емкости двойного электрического слоя *C* обновляемых путем среза Pt- и Pd-электродов в ацетонитрильных (АН) и диметилсульфоксидных (ДМСО) растворах различных солей /1,2/, а также рассчитаны из импульсных измерений емкостные кривые для Pt- и Ni-электродов в диметилсульфоксидных растворах LiClO₄ /3/. Сделан вывод о хемосорбционном взаимодействии исследованных *d*-металлов с молекулами растворителя.

Нами изучено взаимодействие в системах железо-апротонный растворитель и сделана попытка в рамках феноменологического подхода предсказать возможные эффекты, связанные с переходом молекул растворителя от состояния слабого взаимодействия с металлом к хемосорбционному.

Для этого были проведены импедансные измерения на обновляемом под слоем раствора Fe-электродом (99,998 % ат., отжиг в водороде при 900°C) в растворах на основе ряда апротонных диполярных растворителей: ДМСО, АН, тетраметилмочевина (ТММ), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), *N*-метилпирролидон-2 (*N*-МП), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА). На основании полученных данных о зависимости бестокового потенциала, тока при постоянных потенциалах *E* и составляющих импеданса от времени с момента среза, а также составляющих импеданса от частоты переменного тока сделан вывод о неустойчивости на границе с Fe-электродом молекул ДМСО и АН. Вместе с тем, существуют области потенциалов, в которых Fe-электрод в растворах на основе ТММ, ДМФА, ДМАА, *N*-МП и ГМФТА ведет себя, в первом приближении, как идеально поляризуемый. На рисунке в качестве примера представлены данные по *C, E*-зависимостям на Fe в растворах LiClO₄ в ТММ. На *C, E*-кривых наблюдается характерный минимум емкости, который углубляется с разбавлением фо-

нового электролита и характеризует положение потенциала нулевого заряда (п.н.з.) Fe в данном растворителе. П.н.з. Fe в других растворителях составили $E_{O}^{DMFA} = -0,60$ В, $E_{O}^{DMAA} = -0,65$ В, $E_{O}^{N-MP} = -0,80$ В, $E_{O}^{ГМТА} = -0,70$ В по водному нас.к.э. Следует отметить весьма низкие значения емкости плотного слоя на железном электроде в исследованных растворителях, которые составляют $\sim 5-7$ мкФ·см⁻², а в ГМТА даже $2,5-3$ мкФ·см⁻². Истинные поверхности электрода оценивались по методу Рыбалки из зависимостей Парсонса-Цобеля, фактор шероховатости составлял ~ 4 .

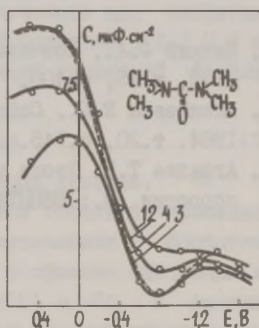
Полученные результаты указывают на аналогию в поведении различных d-металлов на границе с исследованными растворителями, которая связана с сильным хемосорбционным взаимодействием молекул растворителя с d-металлами.

При отсутствии специфической адсорбции ионов раствора скачок потенциала в плотном слое, обусловленный ориентацией диполей растворителя, частичным переносом заряда и свободным зарядом, равен

$$\psi = \lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2 + q/K, \quad (I)$$

где v_1 - предельные суммарные дипольные вклады для двух возможных ориентацией молекул растворителя, λ_1 - доли вклада при каждой ориентации, K - общая интегральная емкость плотного

Рис. С,Е-кривые, измеренные на Fe-электроде в растворах различной концентрации (с) LiClO₄ в ТММ. $c=10^{-1}$ (1), $3 \cdot 10^{-2}$ (2), $3 \cdot 10^{-3}$ (3) М. 4 - рассчитанная по теории Гуи-Чапмена-Грэма С,Е-кривая в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ М LiClO₄ в ТММ.



слоя. Предполагается, что величины $\lambda_1 v_1$ отражают скачки потенциала, обусловленные как переносом заряда при адсорбции диполей растворителя, так и их ориентацией. Из формулы (I) следует, что ионами диффузного слоя компенсируется заряд

$$q = K(\psi - \lambda_1 v_1 - \lambda_2 v_2), \quad (2)$$

где K можно представить в виде

$$K = K_0(1 - \lambda_1 - \lambda_2) + K_1 \lambda_1 + K_2 \lambda_2 \quad (3)$$

Аппроксимируем λ_1 и λ_2 уравнениями

$$\lambda_1 = A_1 / (1 + A_1 + A_2); \quad \lambda_2 = A_2 / (1 + A_1 + A_2) \quad (4)$$

где

$$A_1 = \exp[k_1(\psi - \psi'_{1/2})]; \quad A_2 = \exp[-k_2(\psi - \psi''_{1/2})] \quad (5)$$

Из приведенных уравнений, используя в качестве варьируемых параметров k_1 , K_1 , $\psi'_{1/2}$, $\psi''_{1/2}$ и v_1 и задаваясь последовательными значениями ψ , могут быть рассчитаны зависимости q и C от потенциала электрода ($E = \psi + \psi_0$) при разных концентрациях поверхностно-неактивной соли (ψ_0 — падение потенциала в диффузном слое, рассчитанное по теории Гуи-Чапмена).

Проведенные расчеты показали, что предложенная модель позволяет качественно описать многие характерные особенности экспериментальных C, E - и q, E -кривых в системах металл-растворитель, как в случае d -, так и в случае s, p -металлов и, в частности, выявить закономерности, которые должны наблюдаться при переходе от физической адсорбции к хемосорбции растворителя.

Л и т е р а т у р а

1. Петрий О.А., Хомченко И.Г., Зелинский А.Г. Электрохимия, 1979, т.15, с.400.
2. Алексеева Е.Ю., Сайонов В.А., Петрий О.А. Электрохимия, 1984, т.20, с.945.
3. Агладзе Т.Р. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1982, т.9, с.36.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФОСФАТОВ НА КОБАЛЬТЕ МЕТОДОМ СЛОЖНЫХ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ

Ю.В.Серянов, А.П.Львов

Саратовский государственный университет

Изучение закономерностей пассивирующей адсорбции фосфатов представляет интерес для разработки анодного фосфатиро-

вания кобальта и его сплавов. Анодная пассивация кобальта в фосфорнокислых растворах осуществляется посредством необратимой адсорбции третичного ортофосфата кобальта (П). Зависимость плотности анодного тока в максимуме нестационарной потенциодинамической кривой (п.д.к.) от условий эксперимента имеет при этом вид

$$i_m = (1 - \theta_3^0) k_1 \exp(-\beta) + (k_1 v / k_3)^\beta, \quad (1)$$

где $\beta = R_1 / R_3$, R_1 и R_3 - обратные тафелевские наклоны, а k_1 и k_3 - предэкспоненциальные множители активирующего и пассивирующего процессов, соответственно; k - число адсорбционных центров на единицу поверхности; θ_3^0 - степень заполнения поверхности кобальта пассивирующим фосфатным монослоем в стационарных условиях, v - скорость линейной развертки анодного потенциала. Фиксируя исходное заполнение θ_3^0 стационарным режимом потенциостатического электролиза и доращивая пассивирующий фосфатный монослой в режиме измерительного потенциодинамического импульса можно измерять фосфатную адсорбцию по соотношению

$$\theta_3^0 = 1 - i_m^0 / i_m^0, \quad (2)$$

в котором i_m^0 - плотность тока в максимуме п.д.к., генерируемая исходным состоянием с $\theta_3^0 = 0$, в качестве которого был выбран потенциал - 0,25 В (т.н.з. кобальта).

Экспериментальные результаты, полученные для фосфатных растворов с pH 1,3-4,0 и концентрацией фосфатов 0,1-2,0 М могут быть интерполированы дробно-степенной изотермой Фрейндлиха

$$\theta_3^0 \approx 0,026 c_1^{0,25} F(E+0,25) / RT, \quad (3)$$

где c_1 - концентрация первичных фосфатных анионов.

Рентгенографический анализ образцов кобальта, проведенный после их анодного окисления в вышеуказанных фосфатных растворах, позволил предположить, что фосфатная адсорбция локализуется преимущественно по грани (100) α -Co, а наличие изотермы (3) связано с экспоненциальной неоднородностью анодной поверхности.

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Т.Х.Сильк, Т.А.Рауд, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

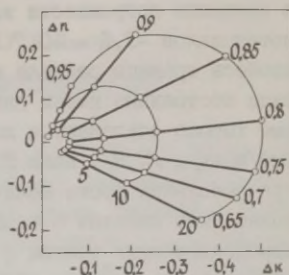
Основное уравнение эллипсометрии выведено при предположении о наличии идеально гладких границ отражающей системы /1/. Реальные объекты исследования (даже тщательно полированные) имеют всегда некоторую шероховатость поверхности, и поэтому применение точного уравнения $\tan \psi e^{i\Delta} = R_p/R_g$ может привести к несколько ошибочным результатам. В литературе предложено ряд методов для учета шероховатости поверхности, которые можно делить на две группы: 1) $d \ll \lambda$ /2/, где d – размер шероховатости и λ – длина монохроматического света; 2) $d \geq \lambda$ /3/. Теории для второго случая основываются на различных механизмах рассеивания и возмущений и их применимость зависит от геометрии шероховатости. Наиболее простым по физическому смыслу является метод эквивалентной пленки /2/, сущность которого состоит в замене зоны шероховатости пленкой с плоскопараллельными границами. Оптические постоянные эквивалентной пленки зависят как от оптических постоянных подложки и внешней среды, так и от объемной доли (q) подложки в зоне шероховатости, согласно теории Максвелла–Гарнетта. Если q является величиной постоянной, имеется модель однородной пленки; более сложная модель неоднородной пленки получается при изменении значений q по толщине зоны шероховатости от 1 до 0. Аналогичная методика учета шероховатости применена при изучении поверхности кремния /4/, электрополирования меди /5/, электроосаждения никеля /6/ и других систем.

Нами проведены измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ на грани висмута (III) в 0,1 М растворе Na_2SO_4 в интервале потенциалов E от $-1,5$ В до $-0,1$ В (относительно нас.к.э.). Для получения зеркальной поверхности электрод подвергался предварительному электрохимическому полированию. Электроды погружались в насыщенный водородом раствор при потенциале $-1,2$ В и после длительного катодного восстановления были начаты измерения значений Δ и Ψ в зависимости от E . Переход от измеряемого к следующему значению E осуществлялся после достижения стабильных во времени величин Δ и Ψ . Определение оп

тических постоянных висмута (показателя преломления n и коэффициента поглощения k) проводилось на основе модели "подложка-среда". Полученные таким образом значения n и k оказались в пределах погрешности эксперимента постоянными в интервале потенциалов $-1,5 - -0,7$ В, что свидетельствует о неизменности свойств границы раздела висмут/раствор. Определенные оптические постоянные имели значения $n=1,9 \pm 0,1$ и $k=4,3 \pm 0,1$, которые хорошо совпадают с данными других авторов для границы висмут/воздух /7,8/. Если $E > -0,6$ В, то обнаружено уменьшение Δ при небольшом росте величины Ψ . Такое изменение параметров может быть связано с началом посадки слабоадсорбированных кислородсодержащих частиц с дальнейшим переходом к образованию окисного слоя при более положительных потенциалах. Естественно, что в этой области упомянутая модель становится недействительной и определенные на ее основе постоянные оказываются кажушимися. При увеличении катодного потенциала до $-1,5$ В наблюдается обратимое изменение значений Δ и Ψ , хотя и после длительной выдержки электрода при $E=-1,5$ В не удалось достичь первоначальных значений Δ и Ψ . Рассчитанные после цикла окисления-восстановления оптические постоянные отличались от первоначальных величин на $\Delta n \approx 0,1$ и $\Delta k \approx -0,4$. Поскольку в емкостных измерениях также обнаружен эффект необратимого увеличения шероховатости поверхности при переходе от анодных к катодным потенциалам, то по модели однородной пленки значения Δn и Δk в основном обусловлены увеличением рельефа (зоны шероховатости) электрода. Для подтверждения этого вывода нами рассчитаны оптические постоянные эквивалентной пленки n_0 и k_0 в зависимости от q , принимая для подложки $n=1,9$, $k=4,3$ и для раствора $n_0=1,335$. Теперь решением прямой задачи эллипсометрии найдены значения Δ и Ψ для разных толщин эквивалентной пленки в зависимости от q . Затем по полученным параметрам (Δ , Ψ) рассчитали оптические постоянные по модели "подложка-среда" и сравнивали их с истинными значениями для подложки. Полученные таким образом Δn и Δk представлены на рисунке. Согласно рис., экспериментальные величины ($\Delta n=0,1$, $\Delta k=0,4$) соответствуют $q \approx 0,82$ при толщине зоны шероховатости $1,7$ нм. Учитывая увеличение фактора шероховатости в $1,05-1,1$ раз, экспериментально величинам Δn и Δk соответствует возникновение на поверхности неглубоких канавок, расположенных на сравнительно больших расстояниях друг от друга. Физически это вполне обосновано, если предположить небольшое отклонение ориентации от требуемой при изготовлении электрода, что приводит и к выходу

на поверхности участков с другими кристаллографическими индексами. Проведенные опыты по анодному растворению различных

Рис. Номограмма для определения параметров шероховатости (объемная доля q' и толщина d) по изменению оптических постоянных Δn и Δk .



граней монокристаллов висмута показали, что базисная грань (III) имеет наименьшую скорость растворения, что приводит к образованию дополнительной шероховатости при циклировании потенциала. Ранее обнаружено аналогичное явление в случае анодного растворения железа в боратном буферном растворе /9/. Следует отметить, что предложенная нами модель является относительно грубой, однако все же позволяет описать совокупность полученных экспериментальных результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981, 583 с.
2. Fenstermaker C.A., McCrackin F.L. Surface Sci., 1969, v.16, p.85.
3. Smith T. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.150, p.277.
4. Бендере Р.Б. Оптика и спектроскопия, 1982, т.53, с. 507.
5. Ржанов А.В., Свиташева С.Н., Свиташев К.К. Докл. АН СССР, 1983, т.273, с.1123.
6. Абуанех М.У., Visscher W, Barendrecht E. Electrochim. Acta, 1983, v.28, p.285.
7. Усоскин А.И., Шхляревский И.Н., Герчиков А.С., Верминский Ю.С. Оптика и спектроскопия, 1973, т.34, с.954.
8. Atkinson R., Lissberger P.H. Thin Solid Films, 1973, v.17, p.207.
9. Brusich V., Genshaw M.A., Bockris J.O'M. Surface Sci., 1972, v.29, p.653.

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ – МЕТАЛЛАХ VIII ГРУППЫ

Д.В.Сокольский, В.А.Друзь, К.К.Джардамалиева,
З.Н.Новикова, С.Н.Дильмагамбетов, Т.М.Опрышко,
Н.И.Гуцалюк, К.Р.Кайнарбаева

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

В связи с использованием платиновых металлов в качестве катализаторов в процессах жидкофазного низкотемпературного гидрирования и окисления представляет интерес исследование адсорбционных характеристик этих металлов по отношению к одному из компонентов реакции – водороду или кислороду.

Метод гальваностатических кривых заряжения, примененный для исследования этих характеристик, позволяет судить о количестве и энергии связи адсорбированных частиц газа.

Адсорбция кислорода на Pt-, Pd- и Rh-электродах-катализаторах (подложка – платиновая пластинка с видимой поверхностью 2 см^2 , на которую высаживались черни соответствующих металлов) изучалась путем снятия катодных кривых заряжения после насыщения электродов молекулярным кислородом из газовой фазы. Электролитами служили $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $0,1 \text{ M KOH}$ при температурах раствора от 303–353 К. Величины стационарных кислородных потенциалов сравнительно мало зависят от природы металла и составляют 0,9–1,0 В. В то же время количество адсорбированного кислорода и его энергия связи для одного и того же электролита существенно меняется в зависимости от природы металла.

Гальваностатический метод позволяет разграничить слабосвязанные формы кислорода – их восстановление происходит в области потенциалов 0,9–0,6 В, и прочносвязанный кислород, который восстанавливается в области двойного слоя и даже в области посадки водорода. На платине как в кислых, так и в щелочных растворах слабосвязанный кислород восстанавливается в области потенциалов 0,9–0,8 В, прочносвязанные формы или, возможно, окисли восстанавливаются при потенциалах посадки водорода. В области двойного слоя восстановления кислорода не происходит. Степень покрытия платины кислородом составляет 0,7.

На палладии энергия связи слабосвязанного кислорода по

сравнению с платиной снижается и восстановление его происходит при 0,9–0,8 В. Для Pd-электрода при 353 К характерно резкое возрастание количества слабосвязанного кислорода, который восстанавливается при практически постоянном потенциале. Последнее может свидетельствовать об образовании на поверхности двумерного фазового окисла. Прочносвязанные формы кислорода на Pd в отличие от Pt, восстанавливаются при потенциалах 0,8–0,2 В. Расчет показал, что общее (слабо- и прочносвязанный кислород) отношение O/Pd равно 3.

При обработке родия кислородом из газовой фазы температура, время насыщения кислородом, состав электролита весьма мало оказывают влияние на адсорбционные характеристики родия по кислороду. На родии адсорбируется широко неоднородный по энергии связи кислород, который восстанавливается в области потенциалов 0,8–0,5 В. Степень покрытия родия кислородом составляет 0,25.

Метод снятия кривых заряжения применим не только к компактным электродам, но и к порошкообразным катализаторам. Адсорбция водорода на смешанных низкопроцентных нанесенных катализаторах определялась путем снятия анодных кривых заряжения в 0,05 M H_2SO_4 при 303 К с навески катализатора 0,3 г током силой 1 мА по методике, предложенной в работах [1,2]. Исследовались 1 %-ные Pd-Os, 1 %-ные Pt-Rh, 2 %-ные Pd-Ir и 2 %-ные Pt-Ir катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 .

Согласно полученным результатам, все исследованные катализаторы содержат только адсорбированный водород, количество которого зависит от химического состава катализатора.

На Pd-Os катализаторах ионизация адсорбированного водорода заканчивается при потенциалах 0,20–0,21 В. Количество адсорбированного водорода увеличивается с ростом содержания Pd, чистый палладиевый катализатор адсорбирует на порядок больше водорода, чем осмиевый, катализатор с равным соотношением металлов – в 2 раза меньше, чем палладиевый.

На Pd-Ir и Pt-Ir катализаторах потенциал ионизации составляет 0,15–0,20 В и 0,16–0,19 В, соответственно. Адсорбционная способность по водороду Pd-Ir катализаторов равномерно увеличивается с ростом содержания Pd, иридиевый катализатор адсорбирует в 1,7 раз меньше водорода, чем Pd. Pt-Ir катализаторы в широком интервале составов адсорбируют водород одинаково с индивидуальными платиной и иридием (табл.).

Адсорбция водорода на Pt-Rh катализаторах также не зависит от состава активной фазы.

Наибольшая адсорбция водорода характерна для нанесенных катализаторов, обогащенных палладием, наименьшая — для катализаторов со значительным преобладанием осмия.

Таблица

Сорбционная способность биметаллических катализаторов на Al_2O_3 по отношению к водороду

Катализатор, % масс.		Количество водорода, десорбированного с катализатора, $см^3 \cdot г^{-1}$ катализатора			
Me_1^*	Me_2^{**}	I % Pd-Os	2 % Pd-Ir	2 % Pt-Ir	I % Pt-Rh
100	0	2,05	2,02	1,18	1,03
80	20	1,95	1,92	1,28	1,12
60	40	1,35	1,65	1,10	1,02
50	50	1,00	1,55	1,10	-
40	60	0,85	1,42	1,28	1,23
20	80	0,30	1,29	1,27	1,10
0	100	0,21	1,20	1,20	1,01

* — $Me_1 = Pd, Pt$; ** — $Me_2 = Os, Ir, Rh$.

Л и т е р а т у р а

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1962, с.170.
2. Скопин Ю.А., Сокольский Д.В. Вестник АН КазССР, 1956, №6, с. 6, 89; в кн.: Катализ в высшей школе, М.: Изд. МГУ, 1962, вып. I, ч. 2, с.14.

МОДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ТРЕТЬЕГО РОДА

Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

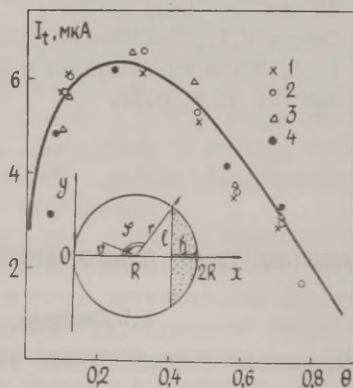
Полярографические максимумы 3-го рода возникают при потенциалах предельного диффузионного тока на поляризационных I, E-кривых, снятых на ртутном капельном электроде, при адсор-

бции на границе ртуть/раствор поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), формирующих на этой границе особо прочные двумерные конденсированные адсорбционные слои с высокими значениями аттракционной постоянной a в изотерме Фрумкина /1/.

Количественная теория полярографических максимумов третьего рода до настоящего времени отсутствовала. Физическая причина появления тангенциальных движений при адсорбции двумерных конденсированных слоев ПАОВ заключается в повышении пограничного натяжения σ при образовании зародышей метастабильного конденсированного слоя в ходе неравновесных фазовых переходов /2/.

Детальное количественное описание связи тока полярографического максимума третьего рода с различными факторами требует модельных представлений о характере распределения адсорбционного слоя ПАОВ вдоль межфазной границы. С этой целью нами предлагается модель кластерной области (см. рис.), согласно которой практически все адсорбированные молекулы ПАОВ объединены на поверхности электрода в некоторый большой кластер, существование которого возможно при значениях $a=4-6$ /3/. Принимали, что непосредственной причиной движений является повышение σ вследствие неравновесных фазовых переходов, которые происходят по периметру кластерной области в местах случайного образования зародышей метастабильного конденсированного слоя.

Рис. I_t, θ -зависимость для восстановления катиона Ag^+ в присутствии I-оксидамантана: сплошная кривая - расчет, точки - экспериментальные значения при потенциалах: 1 - $-0,5$; 2 - $-0,55$; 3 - $-0,6$; 4 - $-0,65$ В.



Для баланса сил пограничного натяжения, приложенных к периметру кластерной области и ответственных за возникновение спонтанных движений и противодействующего ему вязкого напря-

жения в качестве первого приближения применяется уравнение, вытекающее из формулы Ньютона

$$\alpha \Delta \bar{b} 2\pi l = \sum \mu s (dv/dr) , \quad (1)$$

где $\Delta \bar{b}$ - взятое по абсолютной величине среднее эффективное значение отрицательного двумерного давления на границе кластерной области и свободной поверхности электрода, α - доля участков границы, где происходит повышение b , $2\pi l$ - периметр кластерной области, отождествляемый с периметром шарового сегмента той же площади, $\sum \mu = 2\mu + 3\mu'$, где μ и μ' - вязкости раствора и ртути, соответственно, $s = 4\pi R^2$ (R - радиус капли) - площадь поверхности электрода, dv/dr - градиент скорости тангенциальных движений в направлении полярной координаты r .

Для расчета тока, обусловленного тангенциальными движениями, использовалось выражение

$$I_t = nFDc^0 \int_0^\varphi s_g \delta_s^{-1} , \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии восстанавливающейся частицы, c^0 - ее объемная концентрация, s_g - часть поверхности капельного электрода, где развиваются тангенциальные движения, δ_s - толщина диффузионного слоя. С учетом выражения для δ_s , предложенного в работе /4/ и связи тригонометрических параметров угла φ с θ , выражение для I_t преобразуется к виду

$$I_t = 8,187 nFD^{1/2} (\alpha \Delta \bar{b} / \sum \mu)^{1/2} c^0 R^{3/2} (1-\theta)(1+2\theta)^{1/2} [\theta(1-\theta)]^{1/4} . (3)$$

Поскольку в настоящее время отсутствуют методы, позволяющие рассчитывать $\alpha \Delta \bar{b}$ в условиях неравновесной адсорбции ПАОВ, предполагается, что $\alpha \Delta \bar{b}$ для данного ПАОВ и данного времени существования адсорбционного слоя является постоянной величиной во всем интервале θ . Этот вывод был подтвержден расчетами величин $\alpha \Delta \bar{b}$ по уравнению (3) с использованием экспериментально определенных в конце жизни капли токов восстановления катиона Ag^+ при адсорбции 2-оксатвисстана и I-оксидамантана в интервале оптимальных для развития движений величин θ . С использованием найденных значений $\alpha \Delta \bar{b}$ были рассчитаны I_t, θ (см.рис.) и I, θ -зависимости при восстановлении Ag^+ в присутствии указанных ПАОВ. Теоретически рассчитанные зависимости практически совпадают с экспериментальными кривыми, правильно передавая положение максимума ($\theta_{\text{макс}} = 0,25$) и их ход - крутой подъем при малых θ , а

затем медленный спад при средних и больших Θ . Уравнения теории позволяют также правильно передать форму экспериментальной I, t -кривой, хотя в этом случае условие постоянства $\alpha \Delta b$ не соблюдается. Предложенная модельная теория открывает возможность вычисления I, E -кривых при возникновении тангенциальных движений третьего рода. Рассчитанные поляризационные кривые передают типичную форму опытных I, E -кривых в условиях возникновения полярографических максимумов третьего рода при различных концентрациях ПАОВ.

Таким образом, предложенная модельная теория, основанная на представлении о кластерном объединении всех адсорбированных молекул ПАОВ, удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости тока полярографического максимума третьего рода от степени заполнения поверхности электрода органическим веществом, потенциала и времени.

Л и т е р а т у р а

1. Фрумкин А.Н., Федорович Н.В., Стенина Е.В. Итоги науки и техники, сер. Электрохимия, М., 1978, т.13, с.5.
2. Дамаскин Б.Б., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Электрохимия, 1979, т.12, с.1861.
3. Куряков Ю.Н., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1977, т.13, с.1744.
4. Левич В.Г. Ж.физ.химии, 1948, т.22, с.721.

ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КОНВЕКЦИИ

А.А.Сурвила

Институт химии и химической технологии АН Лит.ССР

Рассматривается система, содержащая комплексные частицы типа MeL_j^{n+} , ионы (сольватоккомплексы) Me^{n+} и частицы свободного лиганда L , концентрации которых обозначены, соответственно, c_j , c_0 и c_L . Принимается, что равновесия $MeL_j^{n+} \rightleftharpoons Me^{n+} +$

+ jL настолько подвижны, что с всех частиц как в объеме раствора, так и в диффузионном слое близки к равновесным и определяются константами устойчивости комплексов

$$K_j = c_j / (c_0 c_L^j). \quad (1)$$

Проанализирована основная гармоника отклика на возмущающий сигнал потенциала синусоидальной формы. Для количественного описания массопереноса использованы закономерности, установленные в работе [1], согласно которым профили концентраций общего металла c_{OB} такие же, как и в отсутствии лиганда, а концентрация общего лиганда c_{LB} постоянна во всех областях фазы раствора. Диффузионный слой для постоянной составляющей плотности тока i моделируется по Нернсту, для переменной составляющей i применена модель полубесконечной диффузии. Электрические свойства электрода моделируются последовательно соединенными сопротивлением R_B и емкостью C_B , которые шунтированы емкостью двойного электрического слоя C .

Анализ кинетического уравнения показывает, что в указанных условиях справедливы соотношения

$$R_B = R_0 (1 + \sqrt{2\omega/\lambda})/A, \quad (2)$$

$$X_B = 1/(\omega C_B) = R_0/A, \quad (3)$$

где ω - циклическая частота переменного тока, R_0 - значение R_B для обратимого процесса, когда стандартная константа скорости $k_B \rightarrow \infty$. Значения кинетических параметров λ и A в общем случае могут быть получены лишь численными методами. Однако в случае систем, содержащих достаточный избыток лиганда, можно принять упрощающие допущения $c_{OB} \approx c_N$, $c_{LB} \approx c_L$ и при преобладании в системе комплексов MeL_N^{n+} для стадии переноса заряда $MeL_p^{n+} + ne \rightarrow Me + pL$ можно получить аналитические соотношения

$$\lambda = k_B k_p K_N^{-1} c_{LB}^{p-N} D^{-1/2} \exp(-\alpha_k n F \eta_0 / RT), \quad (4)$$

$$R_0 = \frac{RT}{n^2 F^2 (2\omega)^{1/2}} K_p K_N^{-1} c_{LB}^{p-N} D^{-1/2} \exp(-n F \eta_0 / RT), \quad (5)$$

$$A = 1 - i(n F k_B)^{-1} \alpha_k c_{LB}^{-p} \exp(-\alpha_a n F \eta_0 / RT), \quad (6)$$

где перенапряжение η_0 отсчитано от стандартного потенциала E_p стадии переноса заряда, D - коэффициент диффузии, α_k и α_a - катодный и анодный коэффициенты переноса, соответственно.

Теоретическая модель предполагает линейную зависимость

между C_s и плотностью стационарного тока i . Для значения C_0 , полученного экстраполяцией величин C_s на $i=0$, и углового коэффициента линейной зависимости C_s от i получены уравнения

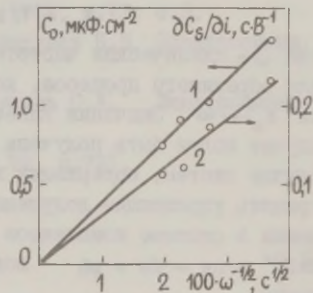
$$C_0 = n^2 F^2 K_N c_{LB}^N (RT)^{-1} (2D/\omega)^{1/2} \exp(nF\eta_{00}/RT), \quad (7)$$

$$\partial C_s / \partial i = n F K_N c_{LB}^{N-p} \alpha_k (RT k_p^a k_s)^{-1} (2D/\omega)^{1/2} \exp(\alpha_k n F \eta_{00} / RT), \quad (8)$$

где η_{00} — перенапряжение, отсчитанное от стандартного потенциала электрода Me/Me^{n+} которые использовались при анализе экспериментальных данных.

Экспериментальные данные, полученные для процесса электроосаждения Ag из роданидных растворов, подтверждают линейность зависимости C_s от i при фиксированных η и ω , а также следующую из теоретической модели линейность величин C_0 и $\partial C_s / \partial i$ от I/ω при фиксированном потенциале (рис.). Отметим, что зависимость C_s от i при фиксированном потенциале получена при изменении интенсивности перемешивания раствора с помощью вращающегося дискового электрода.

Рис. Частотная зависимость величин C_0 (1, ордината слева) и $\partial C_s / \partial i$ (2, ордината справа). Концентрации $AgNO_3$ и $KSCN$ равны 0,05 и 1,5 М, соответственно. Катодное перенапряжение равно 46 мВ.



Стационарные вольтамперные характеристики оказались практически обратимыми. Из значений предельных плотностей тока получено $D = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При $lgK_2 = 7,6$ /2/, $\alpha_k = \alpha_a = 0,5$, $p = 2$ /3/ и по указанному значению D из импедансных данных получено $lgK_4 = 10,3$, $k_s \approx 0,4 \text{ (см} \cdot \text{с}^{-1})$ (моль $\cdot \text{см}^{-3}$) $^{-0,5}$. Значение K_4 согласуется с литературными данными /2/. Значения C близки к установленным в отсутствие фарадеевского процесса /4/. Сопоставление полученных результатов со значением потенциала нулевого заряда серебряного электрода пока-

зывает, что процесс $\text{Ag}(\text{SCN})_2^- + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{SCN}^-$ протекает на положительно заряженной поверхности в условиях, близких к обратимым.

Л и т е р а т у р а

1. Сурвила А.А. Электрохимия, 1983, т.19, с.665.
2. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants in metal-ion complexes. L., 1964.
3. Брайнина Х.З., Ильин А.М., Ярунина Г.В., Нейман Е.Я. Электрохимия, 1971, т.7, с.888.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979, с.126.

О ВЛИЯНИИ АДСОРБЦИИ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

В.Я.Сухарев, И.А.Мясников

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

При адсорбции активных частиц на поверхности твердых тел часть частиц хемосорбируется в заряженной форме /1/. Образующиеся при этом диполи, случайным образом расположенные на поверхности адсорбента, изменяют высоту поверхностного энергетического барьера, который должны преодолевать заряженные частицы при переходе через границу раздела фаз. Такой перенос заряда определяет кинетику многих физико-химических процессов в адсорбционных слоях. Из-за случайного расположения диполей энергетический барьер становится неоднородным, что приводит к неоднородности локальных плотностей тока протекающего через поверхность. Локальное изменение высоты барьера для носителя заряда в некоторой точке поверхности с координатой r , обусловленное взаимодействием со всеми диполями, составляет $\delta U = \sum_i U_i(r_i)$, где

$$U_i(r_i) \approx (2e^2 q \alpha d / \epsilon) [d^2 + (r - r_i)^2]^{-3/2} \quad (I)$$

Здесь $|r-r_j|$ - расстояние от выбранной точки до диполя, $\epsilon = \epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)/\epsilon_2$, ϵ_1 и ϵ_2 - диэлектрические проницаемости адсорбированного слоя и адсорбента, d - длина диполя, заряды которого eq и $(-eq)$ локализованы в точках (r_1, d) и $(r_1, 0)$, плечо диполя перпендикулярно плоскости границы раздела, α - феноменологический параметр, определяющий ширину барьера $/2/$. С экспоненциальной степенью точности плотность тока через поверхностный барьер описывается выражением $I \approx I_0 \exp(-U/kT)$, где U - высота барьера. Усреднение плотности тока по поверхности при достаточно больших ее размерах эквивалентно усреднению по всевозможным расположениям диполей, что при условии их независимого расположения по узлам поверхности с вероятностью C позволяет записать

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= I_0 \langle \exp(-\delta U/kT) \rangle = I_0 \prod_j \{1 - C + C \exp(-U_j/kT)\} = \\ &= I_0 \exp\left\{ \sum_j \ln[1 + C(\exp(-U_j/kT) - 1)] \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где суммирование по j распространяется по всем узлам поверхности. При адсорбции донороподобных частиц ($\lambda \equiv 2e^2q/\epsilon kT < 0$), выражение (2) переписывается в виде

$$\langle I \rangle \approx I_0 \exp\left\{ \sum_j \ln[1 + C(\exp(\alpha \lambda d / (d^2 + \rho_j^2)^{3/2}) - 1)] \right\}, \quad (3)$$

где $\rho_j = r - r_j$. При малых степенях заполнения поверхности адчастицами, удовлетворяющих условию $C \exp(\alpha \lambda / d^2) \ll 1$, для средней плотности тока получаем выражение

$$\langle I \rangle = I_0 \exp\left\{ (2\pi n_g d^4 / 3\alpha \lambda) \exp(\alpha \lambda / d^2) \right\}, \quad (4)$$

совпадающее с результатом работы /3/, полученном в предположении непрерывного расположения диполей; здесь $n_g \equiv C/a^2$, a - постоянная решетки. При заполнениях $C \exp(\alpha \lambda / d^2) > 1$ получается иной результат. Главный вклад в сумму (3) в этом случае дают узлы, расположенные внутри области, ограниченной условием $C \exp\{\alpha \lambda d (\rho_{гр}^2 + d^2)^{-3/2}\} \sim 1$. В этом случае для изменения эффективной высоты барьера получаем

$$\delta U \approx \int_{\rho \approx \rho_{гр}} \frac{U(\rho)}{\Omega} ds - kT \ln \frac{1}{c} \int_{\rho \approx \rho_{гр}} \frac{1}{\rho} ds \equiv W - kT N \ln \frac{1}{c}, \quad (5)$$

где Ω - площадь приходящаяся на одну адчастицу при их плотной упаковке. Полученный результат имеет простой смысл. Изменение эффективной высоты барьера δU определяется суммарным потенциалом, создаваемым плотно упакованным скоплением N диполей W и энтропийным членом $kT N \ln(1/c)$. Следовательно, при

возрастании концентрации адчастиц определяющую роль в изменении проницаемости поверхностного барьера начинают играть скопления адчастиц, а не отдельные частицы. В результате конкуренции, резко убывающей с ростом N , вероятности существования скопления и резко возрастающей величины понижения высоты барьера существует некоторое оптимальное N_* , дающее максимальный вклад в изменение проницаемости барьера. Решение этой вариационной задачи позволяет определить оптимальный размер скопления и вычислить среднюю плотность тока, протекающего через барьер

$$\langle I \rangle \approx I_0 \exp \left\{ \frac{2\pi\alpha\lambda d}{\Omega} \left[\frac{1}{\bar{a}} - \frac{3}{2} \left(\frac{\ln(1/c)}{\bar{a}} \right)^{1/3} \right] \right\}. \quad (6)$$

Отметим, что полученный результат, свидетельствующий об определяющей роли сравнительно редко встречающихся скоплений адчастиц в явлении увеличения тока носителей заряда через границу раздела фаз был получен для идеализированного случая независимого расположения адчастиц. Однако, как нетрудно показать, этот результат имеет значительно более общий характер и справедлив при любой функции распределения, убывающей не быстрее, чем экспоненциально с ростом числа адчастиц в скоплении, что имеет место, например, при учете зарядовой корреляции.

В случае адсорбции акцептороподобных частиц, в отличие от рассмотренного случая, участки поверхности с локально высокими барьерами будут просто обтекаться носителями и, при не очень большой концентрации адчастиц, вклад скоплений будет пренебрежимым.

Л и т е р а т у р а

1. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников, М.: Наука, 1973.
2. Гризли Т. В кн.: Химия твердого состояния. М.: Мир, 1961.
3. Тимашев С.Ф. Электрохимия, 1979, т.15, с.333.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ И ЖЕЛЕЗЕ

Ю.К.Тамм, Л.В.Тамм, П.М.Варес

Тартуский государственный университет

Влияние температуры на скорость катодного выделения водорода более подробно изучено на жидких электродах. Получение воспроизводимых результатов на твердых электродах связано с существенными трудностями, обусловленными в основном изменением состояния поверхности электрода.

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры на перенапряжение η катодного выделения водорода на никеле и железе в 0,25 М растворе H_2SO_4 . Измерения выполнены на никеле электроннолучевой плавки ($Ni > 99,98\%$), железе армико ($Fe \approx 99,7\%$) и железе высокой чистоты ($Fe > 99,99\%$). Исследуемые электроды полировали механически тонким кварцевым порошком, а часть никелевых электродов дополнительно полировали химически. Методика подготовки электродов и очистки растворов существенно не отличалась от описанной ранее [1,2].

Установлено, что для получения воспроизводимых результатов необходимо проводить измерения в сравнительно узком интервале температур и в не очень широкой области η . В настоящей работе поляризационные кривые измеряли при температурах 25, 20, 15, 10 и 5°C и затем при 25°C. В большинстве опытов кривые, измеренные в начале и конце опыта при 25°C, не различались более чем на 3 мВ. Расчет энергии активации A и предэкспоненциального множителя lgk при различных значениях η проводили на ЭВМ методом наименьших квадратов. В таблице представлены значения A и lgk , а также стандартные отклонения этих величин S_A и S_{lgk} .

Из таблицы видно, что примененная в настоящей работе методика проведения измерений позволяет получить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя с достаточно высокой точностью — относительная ошибка не превышает 4%.

Полученные результаты показывают, что имеется определенное влияние природы металла и способа подготовки поверхности на значения энергии активации и предэкспонента. В случае никеля повышение η при переходе от механически к химически полированным электродам происходит из-за уменьшения lgk

при практически неизменной величине A . При переходе от железа армо к железу высокой чистоты изменяется как lgk , так и энергия активации. Вообще наблюдаются существенные различия в результатах на никеле и железе – если в случае железа изменениям подвергаются как энергия активации, так и lgk , то энергия активации катодного выделения водорода на никеле является практически постоянной величиной.

Таблица

Значения энергии активации A и предэкспонента lgk

Электрод	η , В	A , кДж·моль ⁻¹	s_A , кДж·моль ⁻¹	lgk , А·см ⁻²	$Slgk$, А·см ⁻²
никель, механически полированный	0,15	36,6	1,2	2,86	0,12
	0,20	37,3	0,9	3,40	0,17
	0,25	38,5	0,3	4,01	0,05
	0,30	37,3	0,8	4,18	0,14
никель, химически полированный	0,35	36,4	1,5	2,80	0,21
	0,40	34,7	0,3	3,02	0,05
	0,45	37,4	1,2	4,06	0,27
железо армо	0,35	45,2	0,9	5,33	0,19
	0,40	42,1	0,8	5,18	0,19
	0,425	40,8	0,9	5,25	0,22
железо высокой чистоты	0,35	36,2	1,0	3,05	0,13
	0,40	36,2	1,1	3,52	0,19
	0,45	35,6	0,8	3,59	0,15
	0,50	34,0	0,8	3,69	0,04

При более подробном анализе влияния различных факторов на величину A и lgk необходимо учесть, что экспериментально можно определить лишь кажущиеся величины, т.е. при постоянной объемной концентрации частиц, принимающих участие в электрохимическом процессе. Хорошее совпадение поляризационных кривых в начале и конце опыта позволяет сделать заключение, что необратимого изменения состояния поверхности электродов в течение опыта не происходит. Однако из этого еще не следует, что адсорбционные свойства поверхности не зависят от температуры или потенциала электрода. Поэтому нет основания считать постоянными те члены в кинетическом уравнении, которые в прямом или косвенном виде зависят от энергии ад-

сорбции участвующих в процессе частиц.

Значительное увеличение предэкспоненциального множителя с ростом η , которое наблюдается в случае никеля, по-видимому, обусловлено существенным ростом вероятности туннелирования протона при более высоких η , а незначительную зависимость $\lg k$ от η на железе можно объяснить относительно полной компенсацией изменения вероятности туннелирования и энтропийного фактора.

Несколько более сложным является вопрос о независимости кажущейся энергии активации от η для реакции катодного выделения водорода на никеле. В рассматриваемом случае имеется две возможности: 1) в лимитирующей стадии не происходит переноса электрона, т.е. лимитирует неэлектрохимический процесс; 2) происходит практически полная компенсация двух факторов, которые в противоположном направлении изменяются с ростом η . В докладе будут проанализованы оба варианта.

Л и т е р а т у р а

1. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. Уч.зап. Тартуского ун-та, 1974, вып.332, с.3.
2. Варес П.М., Тамм Ю.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов. Изд. Тартуского ун-та, 1981, с.45.

О РОЛИ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю.К.Тамм

Тартуский государственный университет

Реакция катодного выделения водорода на гидрофильных металлах, к числу которых относятся многие переходные металлы, протекает в условиях наличия на поверхности электрода хемосорбированных молекул воды, что оказывает существенное влияние на закономерности катодного выделения водорода на этих металлах.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций /1/, плотность тока разряда i протонодоноров НВ описывается уравнением

$$i = \alpha F \frac{kT}{h} \frac{a_{\text{НВ}}^{\text{a}}}{\gamma^{\ddagger}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right),$$

где α — трансмиссионный коэффициент, $a_{\text{НВ}}^{\text{a}}$ — активность протонодоноров на поверхности электрода, γ^{\ddagger} — коэффициент активности активированного комплекса, ΔG^{\ddagger} — электрохимическая энергия активации Гиббса, остальные обозначения общеприняты.

Активность протонодоноров НВ на поверхности электрода можно связать с их активностью в объеме раствора $a_{\text{НВ}}$

$$a_{\text{НВ}}^{\text{a}} = a_{\text{НВ}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{НВ}}^{\text{a}} + z\psi_1 F}{RT}\right),$$

где $\Delta G_{\text{НВ}}^{\text{a}}$ — стандартная энергия Гиббса специфической (кулоновской) адсорбции, z — заряд протонодонора, ψ_1 — потенциал в плоскости, где находится реагирующая частица.

Энергия адсорбции протонодонора $\Delta G_{\text{НВ}}^{\text{a}}$ на гидрофильных металлах может иметь значительную величину, причем она зависит не только от природы и кристаллографии металла, но и от подготовки поверхности электрода, концентрации имеющихся в растворе адсорбирующихся частиц, потенциала электрода. Влияние потенциала реализуется, в основном, через изменение заполнения и прочности связи адсорбированных частиц.

Рассмотрим роль молекул воды. На гидрофильных металлах хемосорбированные молекулы воды обращены кислородом к поверхности электрода. Если при этом обе sp^3 -гибридные орбитали с неподеленными парами электронов образуют донор-акцепторную связь с поверхностными атомами металла, то такие молекулы воды не способны принять третьего протона и превратиться в ион гидроксония. Можно предположить, что на неоднородной поверхности имеется и небольшое количество молекул воды $\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}$, которые адсорбированы на энергетически менее выгодных участках, их связь с поверхностью менее прочна и они с меньшей или большей вероятностью способны связать третий протон и превращаться в H_3O^+ .

Реакция катодного выделения водорода на гидрофильных металлах может протекать несколькими путями: 1) реакция протекает через молекулы $\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}$; 2) разряду подвергаются хемосорбированные молекулы воды; 3) выделение водорода не происходит непосредственно на поверхности металла, а на слое хемосорбированной воды.

Если заполнение поверхности слабосвязанными молекулами

$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ небольшое, например, порядка 10^{-3} – 10^{-5} , то концентрация H_3O^+ в двойном электрическом слое еще ниже. В какой мере потенциал электрода влияет на $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$, зависит как от природы металла, так и от области потенциалов, при которых происходит рассматриваемый процесс. При смещении потенциала в отрицательную сторону можно ожидать ослабления связи $\text{Me}-\text{OH}_2$ и увеличения $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$. Это приведет к росту передэкспоненциального множителя в кинетическом уравнении. Обнаруженный нами /2/ существенный рост передэкспонента с увеличением η наряду с ростом трансмиссионного коэффициента α может частично быть обусловленным этой причиной. Увеличение $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ с ростом η должно сказываться и на форме поляризационной кривой. С ростом η коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой должен уменьшаться. Такое явление наблюдается наиболее рельефно в случае химически полированных никелевых электродов.

Согласно второму пути реакции катодного выделения водорода разряду подвергаются хемосорбированные молекулы воды. При хемосорбции происходит перераспределение электронной плотности в молекуле воды /3,4/ – ослабевает связь $\text{O}-\text{H}$ и увеличивается валентный угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. В результате этого атом водорода несколько приближается к поверхности металла, что увеличивает вероятность туннелирования протона в процессе катодного выделения водорода. Таким образом, в определенных условиях хемосорбированные молекулы воды могут успешно конкурировать с ионами гидроксония в качестве протонодоноров в процессе катодного выделения водорода в кислой среде.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983.
2. Тамм Ю.К., Тамм Л.В., Варес П.М. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Изд.Тартуского ун-та, 1985, с.310.
3. Колотыркин Я.М., Лоповок Г.Г., Медведева Л.А. Защита металлов, 1969, т.5, с.3.
4. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Плотников В.Г., Соколова Л.А. Электрохимия, 1977, т.13, с.695.

АДСОРБЦИЯ ГЛИЦИЛГЛИЦИНА И НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

М.Р.Тарасевич, В.А.Богдановская, А.Ю.Сафронов, А.С.Черняк

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР
Иркутский государственный университет им. А.А.Жданова

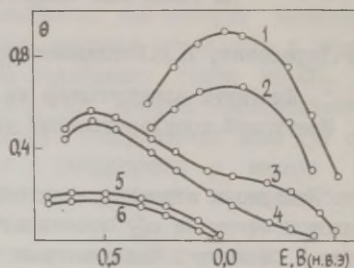
Интерес к изучению электрохимического поведения аминокислот и пептидов обусловлен интенсивным развитием микробиологии и биохимии, позволяющими создавать практически безотходные производства. Достижения в этой области в значительной степени обусловлены высоким уровнем понимания фундаментальных основ функционирования молекул биологической природы, таких как аминокислоты, пептиды, белки и ферменты.

Настоящая работа посвящена изучению электрохимического поведения простейшего пептида глицилглицина и некоторых аминокислот — глицина, цистеина, гистидина и триптофана на твердых электродах. Имеющиеся до настоящего времени литературные данные по изучению электрохимического поведения аминокислот относятся, как правило, к изучению их окисления на различных электродных материалах /1,2/. Основным результатом этих исследований заключается в том, что способность аминокислот к окислению определяется как природой электродного материала, так и особенностями их строения. Сведений об электрохимическом поведении свободных пептидов в водных средах в литературе практически нет. Нами впервые проведено изучение адсорбции глицилглицина на золотом электроде в растворах с различным рН /3/.

В основу количественной оценки величины адсорбции аминокислот и пептида на золоте был положен эффект снижения количества десорбирующегося кислорода в присутствии адсорбированных веществ. Показано, что адсорбция аминокислот и пептида наблюдается во всей области рН, о чем свидетельствует снижение максимума десорбции кислорода. На рисунке представлены результаты по зависимости количества адсорбированного глицилглицина от потенциала электрода. Глицилглицин адсорбируется на золоте необратимо и не снимается с электрода в широкой области потенциалов. Заполнение поверхности электрода пептидом существенно зависит от концентрации и времени адсорбции. Зависимость заполнения от концентрации и времени адсорбции (ста-

ционарная и кинетическая изотермы) формально совпадают с изотермой Темкина. На основании полученных данных были расчи-

Рис. Зависимость заполнения поверхности золотого электрода от потенциала адсорбции: 1,2 - рН 12,0; 3,4 - рН 7,45; 5,6 - рН 3,0; 1,3,5 - $c=10^{-3}$ М, 2,4,6 - $c=10^{-4}$ М.



таны кинотические параметры адсорбции глицилглицина, представленные в таблице.

Таблица

Кинетические параметры адсорбции глицилглицина на золотом электроде ($c_{\text{НГГ}}=10^{-3}$ М, $\tau_{\text{адс}}=0,1$ с).

рН	$E_{\text{адс}}, \text{ В}$ (н.в.э.)	r	θ	$v_{\text{адс}}, \text{ с}^{-1}$
3,0	0,42	16	0,01	0,07
7,45	0,55	14	0,15	0,76
12,0	0,28	7	0,64	0,56

Аналогичные исследования адсорбционного поведения были проведены с глицином. Полученные результаты показали, что по характеру адсорбционного поведения глицин существенно отличается от своего пептидного гомолога. Так, в кислых растворах заполнение поверхности золотого электрода глицином и глицилглицином практически одинаково и составляет 0,98 монослоя вытесненного кислорода.

Известно, что глицин и глицилглицин адсорбируются на ртути в щелочных растворах как анионы, а в кислых растворах пептид ведет себя как слабо полярная органическая молекула /4/. Кроме того, глицилглицин в зависимости от рН раствора существует в трех различных формах - катионной, анионной и в форме нейтрального цвиттер-иона. Полученные результаты по зависимости адсорбции пептида от рН, а также литературные данные позволяют предположить, что адсорбция глицилглицина в

растворах с различным рН протекает с участием различных функциональных групп пептида. Сопоставление адсорбционного поведения глицина и глицилглицина, отличающихся наличием в молекуле пептида пептидной группы, показывает, что именно она оказывает существенное влияние на адсорбционное поведение глицилглицина.

На основании изложенного может быть предложена следующая схема адсорбции глицилглицина. В щелочных растворах, где адсорбционное поведение аминокислот и пептида практически одинаково, адсорбция глицилглицина осуществляется через депротонированную карбоксильную группу. В кислых растворах, где карбоксильная группа протонирована, за адсорбцию отвечает пептидный кислород. Общим свойством для изученных аминокислот и пептида является способность их адсорбироваться на золотом электроде в щелочных растворах по карбоксильной группе.

Л и т е р а т у р а

1. Reynaud J.A., Malfoy B., Vere A. Bioelectrochem. Bioenerg. 1980, v. 7, p. 595.
2. Brabee V., Mornstein V. Biophys. Chem., 1980, v. 12, p. 159.
3. Тарасевич М.Р., Сафронов А.Ю., Богдановская В.А., Черняк А.С. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 167.
4. Vaugh L.M., Parsons R. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v. 41, p. 311.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА АДСОРБЦИЮ КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

И.С.Ташлыкков, Ф.Ф.Комаров, О.А.Слесаренко, Е.Б.Бойко

Научно-исследовательский институт прикладных
физических проблем при Белорусском государственном
университете им. В.И.Ленина

Применение имплантации ускоренных ионов для модификации физико-химических свойств металлов привлекает все большее

внимание исследователей /1/. Одним из наиболее перспективных приложений этого направления является создание высокоактивных, коррозионностойких поверхностей электродов на основе традиционных электродных материалов, не содержащих вовсе или содержащих небольшие количества благородных металлов /2/. Автором работы /3/ было обнаружено снижение перенапряжения выделения кислорода на никелем электроде, модифицированном имплантацией ионов серебра с энергией 50 кэВ дозами $0,3-4 \cdot 10^{20} \text{ Ag}^+ \cdot \text{м}^{-2}$. Снижение перенапряжения выделения кислорода на 0,2-0,3 В наблюдалось при достаточно высоких плотностях анодного тока. В связи с этим определенный научный и практический интерес представляло изучение влияния имплантации ионов серебра на адсорбцию кислорода и окисление поверхности никеля в щелочном растворе.

В настоящей работе имплантацию ионов серебра в никель проводили с энергией 40 кэВ дозами $3 \cdot 10^{18}$, $3 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{20} \text{ Ag}^+ \cdot \text{м}^{-2}$. Количество и глубина залегания атомов серебра контролировались методом обратного резерфордского рассеяния (ОР) ионов гелия с энергией 2 МэВ. В качестве исходных образцов использовался монокристаллический никель (110), что позволило при снятии спектров ОР в сочетании с каналированием определить положение атомов примеси в никеле. Установлено, что значительное количество атомов серебра (30-50 % для разных образцов) находится в кристаллической решетке никеля в положении замещения.

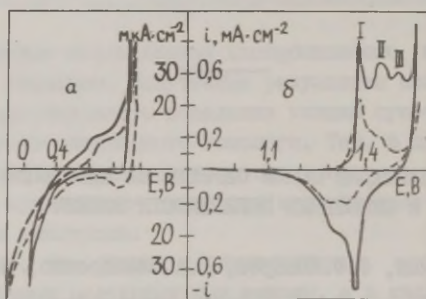


Рис. Потенциодинамические поляризационные кривые для исходного никеля (пунктир) и для никеля, модифицированного имплантацией ионов серебра дозой $3 \cdot 10^{19} \text{ Ag}^+ \cdot \text{м}^{-2}$ в 1 М КОН при 20°C .

Электрохимические испытания проводились в 1 М КОН при 20°C путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в области потенциалов $-0,2-1,55 \text{ В}$ относительно водородного электрода в том же растворе.

На рис. представлены циклические потенциодинамические поляризационные кривые образца никеля, содержащего $3 \cdot 10^{-19} \text{ Ag} \cdot \text{м}^{-2}$ для различных интервалов потенциалов.

В области потенциалов $-0,2-1,35 \text{ В}$ наблюдается увеличение токов как адсорбции кислорода, так и его десорбции для никеля, модифицированного серебром по сравнению с исходным, что свидетельствует о повышении обратимости процесса адсорбции кислорода на никеле после его модификации серебром (см. рис., а).

В диапазоне потенциалов $0,9-1,55 \text{ В}$ поведение исходного никеля и модифицированного отличаются еще значительно. Более четко разделяются пики окисления поверхности никеля и появляется третий пик, связанный, по-видимому, с окислением внедренных атомов серебра (рис., б). Замечено, что высоты пиков окисления сильно зависят от предобработки модифицированного никеля катодной или анодной поляризацией в области плотностей тока $50-100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Катодная поляризация в течение 1-5 мин при указанных плотностях тока подавляет процессы окисления, обуславливающие появление I, II и III пиков. По своим свойствам в области выделения кислорода такой электрод практически не отличается от исходного никелевого электрода. Анодная обработка, напротив, активирует процессы окисления поверхности модифицированного никеля. При этом в большей степени активируются процессы, которые обуславливают появление I пика окисления, что проявляется в его преимущественном росте.

В заключение авторы выражают благодарность профессору В. Гранту и доктору З. Аль-Тамими за помощь в выполнении ряда экспериментов.

Л и т е р а т у р а

1. Гусева М.И. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, №4, с.27.
2. Ташлыков И.С., Матвейко Н.П., Комаров Ф.Ф., Поплавский В.В., Бойко Е.Б., Слесаренко О.А. Тезисы докладов У Всесоюзного совещания "Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах". М., 1984, с.36.

3. Akano U., Davies J.A., Smeltzer W.W., Tashlykov I.S., Thompson D.A. Nucl.Instr.Methods, 1981, v.182-183, p.985.

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КИСЛОРОДА

Т.Т.Тенно, А.А.Маширин, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Электрохимические реакции на индикаторном электроде (катоде) датчика кислорода являются основой измерительного процесса преобразования количества молекулярного кислорода в эквивалентное количество выходного тока датчика. При рассмотрении указанного процесса преобразования обычно предполагается, что в слое раствора электролита, непосредственно прилегающем к поверхности катода, концентрация кислорода стремится к нулю /1/. Это представление основано на данных о достаточно большой скорости катодных процессов датчика, что подтверждается экспериментально наличием предельно-диффузионного плато зависимости тока I от потенциала катода E . В последнее время, в связи с применением в датчиках кислорода катодов из недорогих металлов, плато предельного диффузионного тока наблюдается в более узком интервале потенциалов и имеет заметный наклон. В связи с этим целесообразно оценить влияние скорости катодных процессов на формирование плато I, E -кривых датчика. Необходимо также учесть некоторое отличие от нуля концентрации кислорода в слое раствора электролита, прилегающем к катоду. Это значение концентрации входит в кинетическое уравнение катодного процесса /1/

$$I = nFAk^0 c_k \exp(-\alpha nFE/RT), \quad (1)$$

где I - выходной ток датчика, n - количество электронов в одном акте реакции на катоде, A - величина активной поверхности катода, k^0 - константа скорости катодной реакции, c_k - концентрация кислорода у поверхности катода, α - коэффициент переноса катодной реакции, E - потенциал катода.

Как было показано раньше /2/, ток датчика зависит от характеристик процесса диффузии молекулярного кислорода через мембрану и слой электролита согласно уравнению

$$I = nFA(l_m/P_m + l_e/P_e)^{-1} c_{эф} \quad (2)$$

в котором l_m - толщина диффузионного слоя мембраны, l_e - толщина диффузионного слоя раствора электролита, P_m - проницаемость материала мембраны, P_e - проницаемость раствора электролита, $c_{эф} = k_H c$ - эффективная концентрация кислорода в измеряемой среде, k_H - коэффициент Генри, c - концентрация кислорода в измеряемой среде. При учете поверхностной концентрации реагирующих частиц, последнее выражение приобретает вид

$$I = nFA(l_m/P_m + l_e/P_e)^{-1} (c_{эф} - c_k/\sigma_e) \quad (3)$$

где σ_e - растворимость кислорода в растворе электролита.

В уравнении (3) концентрация c_k является функцией тока I в соответствии с приведенной выше зависимостью (I) при заданной скорости катодной реакции k^0 и заданном потенциале катода E . Совместное решение системы уравнений (1) и (3) относительно тока I дает уравнение, более общее по отношению к известному уравнению (2)

$$I = nFA \left[\frac{l_m}{P_m} + \frac{l_e}{P_e} + \frac{1}{\sigma_e k^0} \exp \frac{\alpha nFE}{RT} \right]^{-1} \cdot c_{эф} \quad (4)$$

Третий член знаменателя в уравнении (4) может быть охарактеризован, как эквивалентное электрохимическое сопротивление датчика, дополнительное к эквивалентным диффузионным сопротивлениям мембраны и слоя раствора электролита. Это сопротивление является функцией от константы скорости катодной реакции k^0 , а также от потенциала катода E .

Влияние потенциала катода E на выходной ток датчика I может быть охарактеризовано его относительным изменением, полученным на основании уравнения (4)

$$\delta I = - \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \frac{\Delta E}{R_D/R_{эф} + 1} \quad (5)$$

где $\delta I = \Delta I/I$ - относительное изменение I при изменении потенциала катода, ΔI - абсолютное значение изменения I при изменении потенциала, $\Delta E = E - E_0$ - изменение потенциала катода, E_0 - начальное значение потенциала катода, $R_D = l_m/P_m + l_e/P_e$ - эквивалентное диффузионное сопротивление датчика, $R_{эф} = (\sigma_e k^0)^{-1} \exp(\alpha nE/RT)$ - электрохимическая составляющая эквивалентного комплексного сопротивления датчика.

Экспериментальное исследование зависимости изменения выходного тока датчика ΔI от изменения потенциала катода ΔE показало, что эта зависимость в условиях эксперимента близка к линейной со средним значением $\delta I/E = -0,033 \% \cdot \text{мВ}^{-1}$.

Данные эксперимента позволяют определить соотношение диффузионной и электрохимической составляющих комплексного сопротивления датчика по уравнению

$$\frac{R_D}{R_{ЭХ}} = \frac{\alpha n F \Delta E}{RT \beta I} - 1. \quad (6)$$

По нашим данным для исследованного электрохимического датчика эквивалентное сопротивление $R_{ЭХ}$ имеет значение 0,42 % от R_D . Это значение достаточно мало, но отлично от нуля и позволяет косвенным образом при известных σ_e и $R_{ЭХ}$ установить константу скорости катодной реакции по уравнению

$$k_k^0 = (\sigma_e R_{ЭХ})^{-1} \exp(\alpha n F E / RT). \quad (7)$$

Таким образом, по характеристике зависимости выходного тока датчика I от E можно получить данные о скорости катодной реакции для известной совокупности раствора электролита и материала катода. Показанное выше уравнение (5) позволяет оценить погрешность выходного тока датчика кислорода, обусловленную влиянием нагрузки во внешней цепи датчика на потенциал катода E .

Такая оценка имеет прикладное значение при сопряжении электрического выхода электрохимического датчика кислорода со входом измерительной электронной схемы.

Л и т е р а т у р а

1. Мансу К.Н., Окун Д.А., Рейллей С.Н. J. Electroanalyt. Chem., 1962, v.4, p.65.
2. Антон А.Э., Машурин А.А., Тенно Т.Т. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VI. Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1981, с.9.

ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ НА КИНЕТИКУ СТАДИИ РАЗРЯДА В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

В.В.Трофименко, В.С.Коваленко, Ю.М.Лопкарев
Днепропетровский государственный университет

Торможение любой стадии кристаллизации при электроосаждении металлов вызывает повышение концентрации адатомов (c) по сравнению с равновесным значением c_0 . Возникающее при этом пересыщение c/c_0 может оказывать влияние непосредственно на реакцию перехода электронов, что следует из анализа известного кинетического уравнения

$$i = i_0 [\exp(\alpha n F \eta_{n(\infty)} / RT) - \exp(-\beta n F \eta_{n(\infty)} / RT)] \quad (1)$$

где ток обмена

$$i_0 = n F k_s^0 c_R^\alpha c_{OX}^\beta \exp[(\beta G_{OX} + \alpha G_R) / RT] \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) $\eta_{n(\infty)}$ — перенапряжение перехода в системе без пересыщения, k_s^0 — абсолютная гетерогенная константа скорости разряда, c_{OX} и c_R — концентрации окисленной и восстановленной форм электроактивной частицы, G_{OX} и G_R — их специфические стандартные энергии адсорбции (без учета электростатической составляющей).

В системе с пересыщением уравнение (1) принимает вид i/i_0

$$i = i_0 (c/c_0)^\alpha [\exp(\alpha n F \eta_{n(\nu)} / RT) - \exp(-\beta n F \eta_{n(\nu)} / RT)] \quad (3)$$

Как видно, появление пересыщения в катодном процессе ($c/c_0 > 1$) вызывает снижение $\eta_{n(\infty)}$ до значения $\eta_{n(\nu)}$ (рис., кривые 1 и 2; все кривые рассчитаны для значений $c/c_0 = 10$, $\alpha = 0,5$, $n = 2$, $T = 298$ K). Аналогичное уравнению (3) выражение было получено при решении задачи о влиянии кривизны электрода на $\eta_{n(\infty)}/2$. Оба подхода связаны с учетом влияния пересыщения только на анодную составляющую тока через концентрацию адатомов.

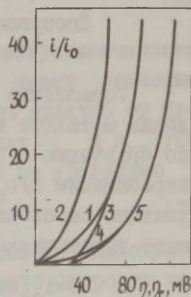
Уравнение (3) можно записать и в иной форме через суммарное перенапряжение $\eta = \eta_{n(\nu)} + \eta_k$, где η_k — перенапряжение кристаллизации, определяемое выражением $\eta_k = RT/nF \ln c/c_0$,

$$i = i_0 [\exp(\alpha n F \eta / RT) - c/c_0 \exp(-\beta n F \eta / RT)] \quad (4)$$

Если пренебречь влиянием пересыщения на $\eta_{n(\infty)}$, то можно прийти к ошибочному методу определения η_k по разности величин η и $\eta_{n(\infty)}$ (рис., кривые 1 и 3). Именно вследствие этого в [3] был

сделан неправильный вывод об уменьшении η_k с ростом i и отсутствии торможения стадии кристаллизации при электроосаждении металлов с большими токами обмена. Многочисленные экспериментальные данные противоречат таким заключениям.

Рис. Катодные кинетические кривые, соответствующие уравнениям: 1 - (1), 2 - (3), 3 - (4), 4 - (5), 5 - (7).



Другой аспект влияния пересыщения на перенапряжение $\eta_{n(\infty)}$ связан с возможностью протекания стадии разряда на участках поверхности родственного электрода с большой кривизной r (дозародышевые агрегаты, растущие зародыши, участки шероховатой поверхности осадка). Такие элементы сопряжены с определенным пересыщением и смещением электронных термов атомов, образующих искривленную поверхность. При этом энергия адсорбции адатомов металла понижается в соответствии с уравнением Томсона на величину $26v/r$ (v - функция поверхностного натяжения элемента электрода с кривизной r , учитывающая заряд двойного слоя, v - молярный объем металла). Это приводит, согласно уравнению (2), к уменьшению тока обмена в $(c/c_0)^\alpha$ раз и росту $\eta_{n(\infty)}$ до значения $\eta_{n(r)}$ (рис., кривая 4):

$$i = i_0 (c/c_0)^{-\alpha} [\exp(\alpha n F \eta_{n(r)} / RT) - \exp(-\beta n F \eta_{n(r)} / RT)] . \quad (5)$$

Однако в той же степени i_0 возрастает благодаря повышенной концентрации адатомов на искривленной поверхности. В результате действия обоих факторов происходит полная компенсация влияния пересыщения на ток обмена и η_n оказывается независимым от кривизны поверхности электрода из родственного металла, т.е. $\eta_{n(r)} = \eta_{n(\infty)}$. Суммарное перенапряжение в такой системе описывается выражением

$$i = i_0 (c/c_0)^{-\alpha} [\exp(\alpha n F \eta / RT) - c/c_0 \exp(-\beta n F \eta / RT)] . \quad (6)$$

Адекватное кинетическое уравнение, записанное в несколько иной форме, приведено в работах /4,5/

$$i = i_0 \{ \exp \alpha n F (\eta - \eta_k) / RT - \exp [-\beta n F (\eta - \eta_k) / RT] \} . \quad (7)$$

Сопоставление кинетических кривых, отвечающих уравнениям (1) и (6), указывает на аддитивность величин $\eta_{n(t)}$ и η_k .

Согласно уравнению (3), эффект влияния пересыщения на η_n не может превысить величину η_k (примерно 20–100 мВ), тогда как для некоторых процессов фазообразования в зависимости от природы чужеродного электрода экспериментально определенные изменения $\eta_{n(t)}$ достигают 200–500 мВ и вопреки уравнению (3) связаны с ростом c/c_0 /6/. Как было показано в работе /4/ такие значительные изменения $\eta_{n(t)}$ можно объяснить различием в энергиях адсорбции атомов (аддионов) металла на различных чужеродных электродах.

Л и т е р а т у р а

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.:Химия, 1967, 856 с.
2. Kaishev R., Kashchiev D. 28-th Meeting I.S.E. Electrocryst. Extend. Abstr., Varna, 1977, p.122.
3. Кларка V. Collection Czech. Chem. Commun., 1970, v.35, p.122.
4. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Электрохимия, 1981, т.17, с.1883.
5. Исаев В.А., Чеботин В.Н. Ионные расплавы и твердые электроды. Свердловск, 1978, вып.27, с.46.
6. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лопкарев Ю.М. Докл. АН СССР, 1976, т.227, с.1181.
7. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лопкарев Ю.М. Докл. АН СССР, 1977, т.223, с.1142.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЯ И СПЛАВА Mg-Hg В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДОВ

А.А.Тюйр, Г.Х.Весман, В.Р.Лоодмаа

Тартуский государственный университет

Магний и некоторые его сплавы являются перспективными материалами анода в химических источниках тока. Особый интерес вызывают сплавы магния со ртутью, так как добавки ртути уменьшают склонность магния к пассивации и смещают потенциал

электрода к более отрицательным значениям /1,2/. Магний является активным металлом, покрытым в водных растворах пассивирующей пленкой. Поверхность таких металлов сильно активизируется под действием галогенид-ионов и при анодном растворении их проявляется отрицательный разностный эффект (ОРЭ).

В настоящей работе изучалось электрохимическое поведение магния и его сплава со ртутью в ряде растворов с целью выяснения составов электролитов, где исследуемый сплав имеет возможно более отрицательные значения потенциалов и низкую скорость саморастворения. Опыты проводились в 0,5 М растворах NaCl, NaBr, NaI, NaF и Na₂SO₄, а также в смесях электролитов: 0,45 М NaCl+0,05 М NaF и 0,5 М NaCl+0,07 М (NH₄)₂CrO₄. Электроды поляризовались при плотностях тока $i_a = 10; 50; 100; 200$ и $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Время поляризации при каждой плотности тока в зависимости от скорости выделения водорода составляло от 5 минут до 1 часа.

Результаты измерений на поляризованных электродах приведены в таблице, где E обозначает значения потенциала электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду, v_{H_2} - скорость выделения водорода в $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$, что численно практически равняется скорости растворения магния в $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Таблица

Зависимость скорости коррозии магния и сплава от состава раствора

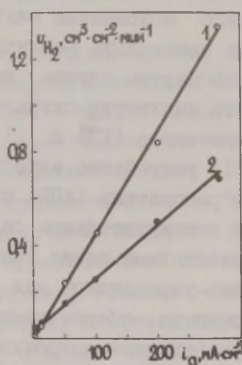
Состав раствора	Магний		Сплав	
	-E, В	v_{H_2}	-E, В	v_{H_2}
0,5 М NaCl	1,65	$1,3\cdot 10^{-2}$	1,98	$4,6\cdot 10^{-2}$
0,5 М NaBr	1,54	$6,1\cdot 10^{-4}$	2,00	$1,1\cdot 10^{-1}$
0,5 М NaI	1,54	$4,7\cdot 10^{-4}$	2,01	$2,1\cdot 10^{-1}$
0,5 М NaF	1,15	$1,4\cdot 10^{-4}$	2,15	$1,7\cdot 10^{-1}$
0,45 М NaCl+ 0,05 М NaF	1,65	$2,5\cdot 10^{-3}$	1,98	$7,7\cdot 10^{-3}$
0,5 М NaCl+ 0,07 М (NH ₄) ₂ CrO ₄	1,52	$2,6\cdot 10^{-4}$	1,92	$7,1\cdot 10^{-3}$
0,25 М Na ₂ SO ₄	-	-	1,99	$2,9\cdot 10^{-1}$

Из приведенных в таблице данных видно, что скорость коррозии неполяризованного магниевого электрода в большинстве

растворов значительно ниже, чем сплава. Особенно сильное различие в свойствах исследуемых материалов обнаруживается в растворах NaF и Na_2SO_4 , где происходит сильная пассивация Mg , но не сплава.

Еще более существенные отличия в свойствах Mg и сплава наблюдаются при анодной поляризации, что видно из рисунка. Во первых, можно отметить существенно более низкий наклон v_{H_2} , i_a -кривых сплава, т.е. хотя скорость саморастворения сплава при неполяризованных электродах выше скорости саморастворения магния (таблица), с повышением плотности анодного тока она растет намного медленнее (см. пересечение кривых на рис.). Во вторых, если замена Cl^- -ионов другими галогенидными ионами или SO_4^{2-} -ионами ведет к уменьшению v_{H_2} и отрицательного значения потенциала магния вплоть до полной пассивации в растворах NaF и Na_2SO_4 , то скорость саморастворения сплава в этом случае, как правило, растет.

Рис. Зависимости скорости выделения водорода v_{H_2} от плотности тока i_a в 0,5 М растворе NaCl : 1 - магний, 2 - сплав.



Более низкие значения v_{H_2} и более отрицательные значения E сплава по сравнению с магнием можно объяснить действием ртути, которая с одной стороны повышает перенапряжение выделения водорода, а с другой - уменьшает плотность окисного слоя на поверхности. Увеличение активационного действия на сплав ионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ можно объяснить возрастанием их специфической адсорбции на поверхности, увеличение активационного влияния на магний в обратном порядке связано со свойством маленького Cl^- -иона проникать в поры защитной окисной пленки /3/.

Л и т е р а т у р а

И. Багодкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.:

Энергоиздат, 1981.

2. Поройкова В.С., Дмитриенко В.Е., Курицын И.В., Абашкин В.А., Кассира В.П. В кн.: Труды Ивановского химико-технологического ин-та, 1974, вып.17, с.113.
3. Ноеу G.R., Cohen M. J. *Electrochem.Soc.*, 1959, v.106, p.776.

БЫСТРЫЕ НЕКОМПЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА

А.Е.Укле

Институт химической физики АН СССР

Для определения импеданса можно измерять либо модуль $|Z|=|U|/|I|$ и фазовый сдвиг φ между напряжением U и током I , либо мгновенные значения $I(t_1)$, $I(t_2)$, $U(t_1)$, $U(t_2)$ не менее чем в двух различных точках синусоид тока и напряжения. В первом случае необходимы: 1) прибор, позволяющий измерять амплитуду сигналов в широком диапазоне частот — пиковый детектор (ПД) и 2) фазометр. Во втором случае необходимы: 1) устройство выборки-хранения (УВХ), 2) аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и 3) устройство, синхронизирующее их работу с измерительным сигналом — синхронизатор. В обоих случаях необходимы также генератор измерительных сигналов, дистанционно-управляемый для автоматизированных систем, и входные устройства, обеспечивающие достаточно высокие входные параметры (входное сопротивление, чувствительность, шум) всей измерительной системы, т.е. операционный усилитель (ОУ) для измерения напряжения и/или операционный преобразователь (ОП) для измерения тока.

В связи с ошибками, вносимыми этими устройствами, к ним можно предъявить следующие требования.

Пиковый детектор должен работать в широком диапазоне частот, в том числе при инфранизких частотах (ниже 5 Гц) и хранить зафиксированное значение амплитуды до его измерения. Кроме того желательно, чтобы он обеспечивал длительное интегрирование для накопления результатов. Фазометр также должен работать в широком частотном диапазоне при значительном (не менее -30 дБ) уровне шума. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно, т.к. воздействие случайного шума на фазометр приво-

дит к систематической (в одну сторону) ошибке при измерении фазы.

Устройство выборки-хранения должно запоминать мгновенное значение сигнала за время выборки, много меньшее периода сигнала (условие $\omega_0 t_u \ll 1$) и хранить его до момента измерения, т.е. 10^4 - 10^5 с - время равное времени срабатывания АЦП. Синхронизатор должен вырабатывать управляющие сигналы для УВХ и АЦП и срабатывать с точностью $\omega_0 \delta t \ll 1$. Возможно и асинхронное измерение с частотой $f_u > 2f_b$, где f_b - верхняя граница диапазона. В этом случае первоначальный сигнал восстанавливается с помощью Фурье-преобразования. Такой способ несколько менее помехоустойчив и требует обязательного подключения к эксперименту ЭВМ.

К генератору измерительных сигналов предъявляются требования спектральной чистоты сигнала и отсутствия неконтролируемой постоянной составляющей в выходном сигнале. Кроме того, при измерениях на инфранизких частотах желателен контроль запуска и остановки колебаний, т.к. они должны происходить при фазе 0° или 180° .

Весьма противоречивы требования, которым должны удовлетворять входные устройства. При измерениях в диапазоне инфранизких частот для электрохимических систем характерно возрастание модуля импеданса, поэтому необходимы высокая чувствительность преобразователя тока и высокое входное сопротивление усилителя напряжения. К быстродействию этих приборов особых требований не предъявляется. В то же время для измерений на звуковых и радиочастотах определяющим становится малый фазовый сдвиг, вносимый усилителями, т.е. их высокое быстродействие. Многоканальные измерения, например при использовании четырехзондового метода, требуют либо двух усилителей напряжения с заземленным входом, комплексные коэффициенты передачи которых одинаковы с высокой точностью, либо усилителя с незаземленным (дифференциальным) входом и большим коэффициентом подавления синфазной составляющей, не меньшим, чем $|Z_k|/|Z_u|$ где Z_k - импеданс токовых электродов, а Z_u - измеряемый импеданс.

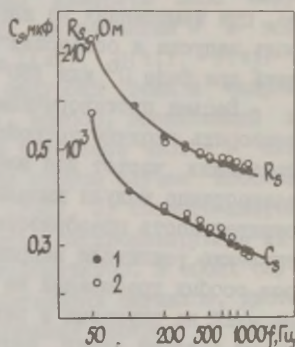
На основе типовой элементной базы и приборов, выпускаемых промышленностью, сконструирована система измерения электрохимического импеданса в инфранизком и звуковом диапазоне частот (10^{-3} - 10^3 Гц). Система состоит из дистанционно программируемого генератора Г6-31, цифрового фазометра Ф 5137 с цифровым преобразователем частоты и цифрового аттенюатора,

позволяющего измерять также амплитуду цифрового сигнала. Для управления системой использован канал приборного интерфейса от микро-ЭВМ "Искра 226.6". Однако, в принципе система может работать и самостоятельно, без управления от ЭВМ. В этом случае программируемый генератор может быть заменен любым инфранизкочастотным генератором (Г6-15 - Г6-28).

Измеряемая частота преобразуется фазометром в постоянную промежуточную частоту 2 кГц. Амплитуда сигналов этой частоты измеряется штатным АЦП микро-ЭВМ. Сами сигналы промежуточной частоты можно проконтролировать с помощью любого электронного осциллографа.

В качестве операционного преобразователя тока использован сверхскоростной ОУ, описанный в работе [1]. При измерениях на частотах ниже 500 Гц можно использовать интегральные ОУ К140УД8, что значительно повышает точность и помехозащищенность системы.

Рис. Частотная зависимость компонент импеданса системы Pt|H₃PW₁₂O₄₀·8H₂O|Pt: 1 - измерения мостом переменного тока, 2 - измерения автоматической системой.



Напряжение с генератора подается непосредственно на вход фазометра и через безреактивный низкоомный делитель на измерительное устройство. Система имеет следующие характеристики: диапазон частот - основной 10⁻³-10³ Гц, дополнительный 10⁻³-10⁵ Гц; амплитуда на ячейке ≥ 1 мВ; измеряемый импеданс 10 Ом ≤ |z| ≤ 1 МОм; точность измерения угла сдвига фаз ~ 2°, амплитуды - 3% при |z| ≤ 20 кОм и 15% при |z| > 20 кОм.

На рисунке приведены результаты измерений импеданса ячейки Pt|Na₂HPW₁₂O₄₀·8H₂O|Pt при 20°C с использованием описанной системы и моста переменного тока Р 5021.

Л и т е р а т у р а

1. Полонников Д.Е. Операционные усилители. М.: Энергоатомиздат, 1983, 216 с.

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИНЪЕКЦИИ В ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Е.А.Укле

Институт новых химических проблем АН СССР

Открытие быстрого ионного переноса (суперионной проводимости) в твердых телах создает предпосылки для исследования и использования процессов электрохимической инъекции ионов, которую можно определить, как перенос ионов из электролитов в твердые электроды под действием электрического поля.

Характерными чертами электрохимической инъекции являются перенос инjectируемых ионов на макроскопические расстояния, образование химических соединений переменного состава и обратимость (т.е. возможность электрохимической экстракции). В качестве электрода-матрицы могут быть использованы твердые электролиты (ТЭЛ) или полупроводники, т.е. ионно-электронные проводники (ИЭП).

Инъекция в ТЭЛ непосредственно связана с их способностью к ионному обмену. Измерения импеданса ячеек типа $C|\text{ЖЭЛ}|\text{ТЭЛ}|\text{ЖЭЛ}|C$, где ЖЭЛ — жидкий электролит (раствор $\text{NaI}+\text{I}_2$ в карбамиде, 100°C), ТЭЛ — $1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, показали /1/, что перенос ионов Na^+ через границу ЖЭЛ/ТЭЛ имеет конечную скорость и ток обмена зависит от уровня электроно-донорных или акцепторных примесей в ТЭЛ. Показана возможность ионного замещения путем электролиза в твердотельных ячейках $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{ТЭЛ}|\text{K}_2\text{O}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{Pt}$ за счет инъекции Ag^+ в ТЭЛ и Na^+ в $\text{K}_2\text{O}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ и выделения к на Pt /2/. Токи инъекции в ТЭЛ определяются условием электронейтральности и униполярным характером проводимости.

Инъекция в ИЭП сопровождается компенсирующим переходом электронов из внешней цепи либо в зону проводимости, либо на примесные уровни полупроводника, что ведет к росту электронной проводимости. В настоящее время известны несколько типов

полупроводниковых матриц, допускающих эффективную инжекцию.

1. Нестехиометрические халькогениды $Ag_{2+\delta}X, Cu_{2-\delta}X$, где $X=S, Se, Te$, твердые растворы типа $Cu_{3-\delta}SBr, Ag_{3+\delta}SBr$ и др. /3,4/. Инжекция ионов Cu^+ в $Cu_{2-\delta}S$ сопровождается изменением концентрации дырок в валентной зоне и ростом проводимости. Рост δ ведет к фазовым переходам. Характерной особенностью халькогенидов является сильная разупорядоченность Cu^+ и Ag^+ по междуузельным позициям и высокая их подвижность. Ионная проводимость Cu_3SI при $25^\circ C$ $\sigma_i \approx 10^{-3}, Cu_3SBr - \sigma_i = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Электронная проводимость σ_e зависит от δ и меняется от $\sim 10^{-5}$ до $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

2. Халькогениды переходных металлов $TiS_2, TaS_2, NbSe_2$ и др., обладающие слоистой структурой. Инжекция однозарядных катионов Li^+, Na^+, Ag^+ и Cu^+ связана с их быстрым переносом вдоль ван-дер-ваальсовских щелей и ведет к образованию интеркалатов $M_xTiS_2/5,6/$. Интервал изменения x зависит от природы инжектируемого иона и матрицы ($x=0-1$ для Li_xTiS_2 , $x=0-0,42$ для Ag_xTiS_2 , $x=0-0,7$ для Cu_xTiS_2 и т.д.). В некоторых случаях изменение x ведет к фазовым переходам и к образованию двухфазных матриц.

3. Оксиды переходных металлов, например WO_3 при инжекции Li^+, Na^+, Cu^+, Ag^+ и H^+ образуют соединения типа вольфрамовых бронз с центрами окраски. Инжекция сопровождается изменением цвета матрицы и ростом σ_e . Из-за низкой проводимости чистого WO_3 скорость инжекции контролируется объемным зарядом в неокрашенных слоях, а скорость перемещения фронта окраски определяется диффузией инжектируемых ионов. Оценка коэффициента диффузии протонов в WO_3 из данных по импедансу границы Al/WO_3 дает $10^{-7}-10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} /7/$.

4. Полимерные матрицы. Ряд полимеров (полиацетилен $(CH)_x$, поли-пара-фенилен $(C_6H_4)_x$, полианилин $(C_6H_4N)_x$ и др.) приобретают высокую электронную проводимость (до $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при обработке сильными донорами (Li, Na) или акцепторами электронов (I_2, AsF_5) /8/. Донорные и акцепторные частицы могут быть инжектированы электрохимически. При этом образуются соединения типа $[Li_y(CH)]_x$ или $[(CH)I_y]_x$. Предельное значение y не превышает $y_e = 0,25$ и зависит от матрицы. Экстракция до $y=0$ затруднена из-за быстрого снижения σ_e и ограничений накладываемых требованием электронейтральности.

Потенциалы ИЭП-электродов (E) зависят от концентрации свободных электронов или дырок. Для вырожденных полупроводников типа $Ag_{2+\delta}X$ эта зависимость определяется интегралом

Ферми $\Phi_{1/2}$

$$\delta = \text{const} \cdot N_c \Phi_{1/2} [(\mu_e - zFE)/RT] ,$$

где N_c - эффективная плотность состояний, μ_e - химический потенциал электродов. Для невырожденных полупроводников, т.е. при малых δ

$$\delta = \text{const} \cdot \delta_g \text{sh} [(E - E_g)zF/RT] ,$$

где δ_g , E_g - концентрация электронов и потенциал при стехиометрическом составе. При образовании двухфазных матриц потенциал перестает зависеть от δ .

Л и т е р а т у р а

1. Леонова Л.С., Ткачева Н.С., Укше Е.А. Электрохимия, 1977, т.13, с.597.
2. Куценок И.Б., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д. Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1981, т.17, с.887.
3. Bonnescaze G. J. Phys. Chem. Solids, 1978, v.39, p.299.
4. Rickert H., Wiemhöfer H.-D. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 1983, B.87, S.236.
5. Укше Е.А., Букун Н.Г., Укше А.Е. Электрохимия, 1984, т.20, с.1246.
6. Sholz G., Frindt R. J. Electrochem. Soc., 1984, v.131, p.1763.
7. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я., Пиннис Я.Я., Роде О.А. Электрохимия, 1982, т.18, с.1538.
8. McInnes D., Druy M., Nigrey P., Nairns D., Diarmid A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, №6, p.317.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРЕЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РТУТИ МЕТОДОМ НАКОПЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ

В.В.Фастовец, А.Ф.Нестеренко

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Применение методов измерения пограничного натяжения и емкости двойного электрического слоя позволило выявить ко-

ренные закономерности адсорбции ПАВ на электродах. Однако сорбционное поведение ряда веществ не всегда описывается моделями адсорбционного слоя, разработанными применительно к указанным методам исследований. Поэтому поиск способов, позволяющих определять поверхностное содержание ПАВ, вызывает повышенный интерес.

Использование в качестве регистратора поверхностных концентраций ПАВ хроматографического метода анализа позволяет, например, исключить ряд затруднений, препятствующих широкому распространению метода определения адсорбции с помощью радиоактивных изотопов. Такими затруднениями являются: а) необходимость соблюдения специальных требований при работе с изотопами; б) дефицит реагентов; в) измерения поверхностных избытков проводятся, как правило, на развитых поверхностях.

Неоспоримы преимущества хроматографического метода анализа при изучении процессов совместной адсорбции веществ, так как с его помощью можно одновременно получить информацию о поверхностных концентрациях практически всех органических соединений.

Количества адсорбированных веществ можно определять как по убыли ПАВ в исследуемом растворе, так и по концентрированию их в поверхностном слое, отделение которого от основного объема раствора может осуществляться следующим образом.

При проведении экспериментов использовалась ячейка, изображенная на рисунке. В нижней части ячейки имеется отверстие. Если учесть поверхностное натяжение на границе раздела раствор/воздух, плотность раствора, атмосферное давление, размеры измерительной ячейки и отверстия в ее нижней части, легко реализовать условия, при которых порции исследуемых растворов удерживаются в ячейке.

Ртутные капли, оторвавшиеся от ртутного капельного электрода, в процессе движения до границы раздела фаз раствор/воздух сохраняют свой заряд $/I/$, если при этом отсутствуют поверхностные реакции. Таким образом, можно предположить, что количество адсорбированного на капле вещества в процессе ее движения не меняется и уносится вместе с каплей через границу раздела фаз.

Ртутные капли падают в ячейку-накопитель, где адсорбированное в рабочей ячейке поверхностно-активное вещество десорбируется. Вследствие десорбции ПАВ с поверхности ртути в ячейке-накопителе концентрация исследуемого вещества возрастает по сравнению с концентрацией в рабочей ячейке, так как

поверхностная концентрация адсорбата значительно превышает концентрацию в растворе.

Рис. Ячейка для изучения адсорбции методом накопления приэлектродного слоя.

Концентрация раствора в ячейке-накопителе определялась с помощью хроматографического метода анализа, для сравнения использовался раствор в рабочей ячейке.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma = (c_H - c_0)V/v ,$$

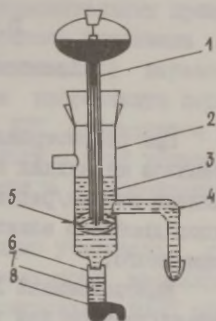
где c_H - концентрация адсорбата в ячейке-накопителе, c_0 - концентрация адсорбата в исследуемом растворе, V - объем раствора в ячейке-накопителе, v - поверхность ртути, прокапавшей через исследуемый раствор.

По вышеизложенной методике изучена адсорбция борнеола и 2-бутилфенола на ртути в зависимости от изменения потенциала ртутного электрода. Полученные экспериментальные данные о зависимости поверхностных избытков от потенциала как 2-бутилфенола, так и борнеола совпадают с результатами, полученными с помощью измерения емкости двойного электрического слоя [2] и вполне удовлетворительно могут дополнять последние.

Ход Γ, E -зависимостей антибатно соответствуют C, E -кривым, полученным в тех же растворах.

Л и т е р а т у р а

1. Ньюмен Д. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
2. Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.318.



АДСОРБЦИЯ И ХЕМОСОРБЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Д.Ф.Фатеев, Л.И.Антропов

Киевский политехнический институт

При рассмотрении явлений адсорбции ПАВ на поверхности металлов из жидких сред необходимо учитывать, что на границе раздела металл/раствор возможно образование двух основных типов двойного электрического слоя (ДЭС) — малоподвижного и подвижного.

Малоподвижный ДЭС (МДЭС) образуется на границе раздела металл/раствор при условии, что через эту границу не происходит переноса заряда и в течение длительного времени граница раздела не изменяет своего расположения в пространстве, а поверхность металлической фазы не возобновляется. Этот МДЭС возникает в результате адсорбции ионов и молекул растворенных соединений на границе раздела и сольватации поверхности металла с последующей поляризацией связей металл-металл в поверхностных слоях металлической фазы и связей между отдельными атомами в молекулах растворителя. Сформированный МДЭС представляет собой стабильную во времени, равновесную при данных условиях систему, в которой, однако, происходит медленное непрерывное перемещение отдельных компонентов контактирующих фаз как вдоль, так и перпендикулярно поверхности металла при среднестатистическом распределении отдельных заряженных и нейтральных частиц относительно друг друга и поверхности металла. Примером подобного МДЭС может служить граница раздела ртуть/раствор электролита, который не содержит ионов ртути.

Подвижный тип ДЭС (ПДЭС) образуется в результате переноса заряда через границу раздела металл/раствор. При этом ПДЭС может формироваться как на непрерывно обновляемой с большой скоростью поверхности металла при его растворении либо при кристаллизации, так и без обновления поверхности металла, но при условии, что на поверхности металла с большой скоростью протекают процессы окисления и восстановления компонентов раствора. Окисленные и восстановленные участники электродных реакций могут либо удаляться с поверхности металла через ДЭС, либо образовывать на поверхности металла промежуточ-

ную фазу. Возникновение промежуточной фазы в свою очередь будет оказывать влияние на состав и строение ДЭС, а также на механизм и кинетику частных электродных реакций, протекающих на границе раздела металл/раствор. В результате протекания на поверхности металла окислительно-восстановительных процессов с большой скоростью происходит непрерывное изменение состава приэлектродного слоя, что вызывает появление переноса массы веществ через ДЭС, следовательно, и непрерывную перестройку ДЭС. При этом наиболее подвижный ДЭС формируется на обновляющейся поверхности металла, поскольку в этих условиях ДЭС непрерывно перестраивается и во времени и в пространстве.

Существование двух типов ДЭС необходимо учитывать при объяснении процессов адсорбции ПАВ на поверхности металлов, поскольку для характеристики процесса формирования МДЭС следует использовать математические зависимости, отражающие стационарные процессы, а для ЦДЭС — закономерности, описывающие нестационарные процессы. Исходя из этого при объяснении данных по адсорбции ПАВ в условиях существования ЦДЭС необходимо критически использовать результаты по адсорбции этих ПАВ, полученные в условиях образования МДЭС на ртути и платине. Однако, наибольшие затруднения встречаются при объяснении явлений адсорбции ПАВ на поверхности интенсивно корродирующего металла, когда на одной и той же границе раздела металл/раствор одновременно и независимо друг от друга протекают несколько химических и электрохимических процессов. Поэтому адсорбция ПАВ в таких условиях наименее количественно изучена. Примером такого металла является алюминий, при контакте которого с раствором щелочи с $\text{pH} > 12$ одновременно с удалением поверхностных слоев металла происходит выделение газообразного водорода.

При контакте алюминия с щелочными растворами КОН с $\text{pH} > 12$ его потенциал, в зависимости от чистоты алюминия, в приведенной φ -шкале потенциалов Антропова приобретает значение от $-0,8$ до $-1,2$ В и в приэлектродном слое ДЭС адсорбируются преимущественно ионы K^+ , которые вытесняют из ДЭС молекулы и ионы большинства соединений. Поэтому при подборе ПАВ для ингибирования процесса растворения алюминия необходимо было вытеснить из ДЭС ионы K^+ . Это было достигнуто путем введения в раствор КОН ионов щелочноземельных металлов, особенно ионов Ca^{2+} , имеющих объемную плотность заряда большую, чем ионы K^+ . Оказалось, что ионы Ca^{2+} не только сами снижали скорость чист-

ных электродных реакций, но, что особенно важно, они резко повышали ингибирующие свойства ряда органических веществ. Полученные в работе результаты исследования позволили сделать заключение о том, что наблюдаемое резкое увеличение ингибирующего эффекта смеси ионов Ca^{2+} и некоторых органических соединений, например, солей лимонной кислоты, можно объяснить переходом физической адсорбции в хемосорбцию. Этот переход сопровождается видоизменением свойств поверхности металла и образованием ряда поверхностных хемосорбированных соединений, в том числе и гидридных, образование которых на поверхности алюминия тормозит в большей мере анодный процесс по сравнению с торможением катодного процесса.

Проведенные исследования показали, что для торможения частных электрохимических реакций в условиях образования подвижного типа ДЭС при непрерывном обновлении поверхности металла наиболее эффективно применять ПАВ, которые могут хемосорбироваться на поверхности этого металла.

АДСОРБИРУЕМОСТЬ И ВЛИЯНИЕ НА КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИКЕЛЯ СМЕСИ ИНДОЛА И ИОНОВ РОДАНИДА

Ю.В.Федоров, М.В.Морозова

Днепродзержинский индустриальный институт
им.М.И.Арсеничева

Смесь индола с роданистими ионами хорошо адсорбируется на железе как в серной, так и в азотной кислотах /1/ и является хорошим ингибитором железа и стали в этих кислотах /2/. Никель по многим свойствам близок к железу, но определение скорости его коррозии в присутствии смеси индола и роданида аммония показало, что торможение коррозии велико только в азотной кислоте, а в серной - коррозия уменьшается незначительно (таблица). Для выявления этого различия были проведены исследования адсорбируемости смеси на никеле методом измерения дифференциальной емкости никелевого электрода в растворах 0,5 М серной и азотной кислот при помощи моста Р502И по последовательно-параллельной схеме замещения.

Результаты измерений показали, что как в серной, так и в

азотной кислоты индол и смесь его с роданидом снижают дифференциальную емкость никеля, т.е. хорошо адсорбируются. Роданид понижает дифференциальную емкость никелевого электрода только при увеличении концентрации свыше 10^{-2} М. Установлено, что адсорбция индола на никеле в азотной кислоте описывается изотермой Темкина, т.е. соответствует модели адсорбции на равномерно неоднородной поверхности. Адсорбция смеси индола с роданидом описывается изотермой Ленгмюра, применимость которой можно объяснить тем, что при совместной адсорбции двух компонентов возникает прочный адсорбционный слой с высокой степенью заполнения поверхности, что эквивалентно энергетически однородной поверхности.

Таблица

Влияние смеси индола и роданида аммония на коррозию никеля в кислотах. Температура 25°C .

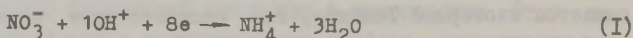
Компоненты и их концентрация, М	4 М H_2SO_4		0,5 М HNO_3	
	Скорость коррозии $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	Коэффициент торможения	Скорость коррозии $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	Коэффициент торможения
Без добавок	0,057	-	20,5	-
Индол, $8,5\cdot 10^{-3}$	0,021	2,7	4,4	4,6
Роданид, $13,0\cdot 10^{-3}$	0,069	0,82	18,5	1,1
Индол+роданид	0,032	1,78	0,2	103

Причиной того, что адсорбционный слой на поверхности никеля вызывает большое торможение коррозии в азотной кислоте и мало влияет на коррозию в серной, является различие в природе катодного процесса. В серной кислоте катодным процессом коррозии никеля является восстановление водорода. Роданид, согласно поляризационным измерениям, оказывает стимулирующее воздействие на этот процесс и в смеси уменьшает торможение, вызываемое индолом.

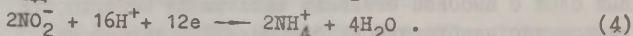
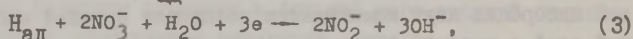
Кинетика катодного процесса на никеле в разбавленных растворах азотной кислоты исследована недостаточно. Поэтому были проведены поляризационные измерения в нитратных растворах с различными значениями pH и постоянной ионной силой, и в растворах с постоянным pH и различной концентрацией нитрат-ионов. Из полученных поляризационных кривых определены порядки катодной реакции по ионам водорода и нитрат-ионам,

которые в растворе без ингибитора соответственно равны I и 2. Исходя из экспериментальных и литературных данных можно следующим образом интерпретировать катодный процесс коррозии никеля.

Общая реакция катодного процесса



является многостадийной. Ее стадии следующие:



Стадия (3) является лимитирующей. Расчет v_k из этой схемы дает значение 0,118 В, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным наклоном. Согласно литературным данным [3], при растворении никеля в кислотах возможна кислородная деполяризация. Однако определение скорости коррозии никеля в открытом сосуде и в атмосфере водорода дает одинаковые результаты, что указывает на отсутствие кислородной деполяризации при растворении никеля в азотной кислоте. Порядок катодной реакции, определенный указанным выше способом, при добавлении роданида аммония и его смеси с индолом по иону H^+ оказался равным I, а по нитрат-иону равен нулю. Определение газообразного водорода в растворах 0,5 М и 2 М HNO_3 показало, что в присутствии ингибиторов выделяется водород. Адсорбция ингибиторов на поверхности никеля вызывает изменения механизма катодного процесса в разбавленных растворах HNO_3 . Реакция восстановления NO_3^- -ионов значительно тормозится и преобладающим становится процесс катодного восстановления водорода с последующей рекомбинацией его в молекулы. Так как скорость этого процесса на никеле невелика, то наступает общее большее торможение коррозии.

В неокислительных кислотах, где водородная деполяризация является единственным катодным процессом, общая скорость коррозии мала и исследованные ингибиторы оказывают небольшое влияние на растворение никеля.

Л и т е р а т у р а

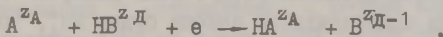
1. Федоров Ю.В., Узлюк М.В. Металлургия и коксохимия. Харьков: Изд-во ХГУ, 1970, вып.5, с.205.
2. Федоров Ю.В., Узлюк М.В. Украинский хим.ж., 1971, т.37, с.75.
3. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.-Л.: Химия, 1966.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ
ПРИ УЧАСТИИ В ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ РАЗРЯДА ДОНОРОВ ПРОТОНА
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Н.В.Федорович, Г.Н.Ботухова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В работах /1,2/ была развита теория, согласно которой кинетика электровосстановления ряда анионов определяется медленностью стадии электронного переноса при непосредственном участии в этой стадии донора протона и элементарный акт разряда сводится к одновременному переносу электрона и протона к разряжающемуся аниону. Если протекает реакция



где A^{z_A} - восстанавливающийся анион с зарядом z_A , HB^{z_D} - донор протона с зарядом z_D , HA^{z_A} - продукт присоединения протона и электрона к исходному аниону, B^{z_D-1} основание сопряженное донору протона, и медленной стадией является стадия присоединения первого электрона с одновременным переносом протона от донора к аниону (анионы второй группы), то скорость реакции определяется уравнением

$$i = nFk c_A c_D \exp\left[-\frac{(z_A + z_D)F}{RT} \psi_1\right] \exp\left[-\frac{F(E - \psi_1)}{RT}\right] \exp\frac{\tilde{g}}{RT}, \quad (1)$$

где $k = \alpha \frac{kT}{h} \left(\frac{\gamma_A \gamma_D}{\gamma_{HA} \gamma_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha F E^0}{RT}\right)$ (2)

и $\tilde{g} = (1-\alpha)g_A + (1-\alpha)g_D + \alpha g_{HA} + \alpha g_B$ (3)

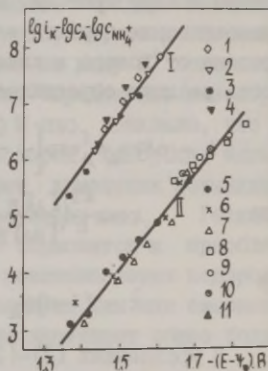
В уравнениях (1)-(3) c_A и c_D - концентрации аниона и донора протона в объеме раствора, n - число электронов в суммарном уравнении реакции, α - коэффициент переноса, E^0 стандартный электродный потенциал реакции, отсчитанный от некоторого электрода сравнения, ΔG^\ddagger - составляющая свободной энергии активации реакции, зависящая от природы аниона и растворителя, g_A , g_D , g_{HA} , g_B - неэлектростатические составляющие свободной энергии адсорбции соответствующих частиц, γ_A , γ_D , γ_{HA} , γ_B - коэффициенты активности.

Соотношения (1)-(3) являются основными уравнениями теории электровосстановления анионов второй группы. Из анализа

этих соотношений вытекают кинетические закономерности реакции, которые существенным образом отличаются от закономерностей реакций восстановления анионов, кинетика которых определяется медленностью стадии переноса электрона. Экспериментальная проверка ряда выводов из теории была проведена в работах /1-4/. В данной работе в соответствии с уравнениями (I)-(3) продолжена проверка теории восстановления анионов второй группы и установлены следующие кинетические закономерности.

I. Влияние природы электрода на скорость восстановления анионов второй группы в очень большой степени определяется природой донора протона. Если донором протона является молекула растворителя, то влияние природы электрода определяется изменением строения двойного электрического слоя и изменением липфильности металлов /1,2/. Если донором протона при восстановлении однозарядного аниона будет NH_4^+ , то изменение скорости восстановления бромат- и нитрат-анионов при переходе от Hg к Bi и от In-Ga к Bi, соответственно, определяется только изменением строения двойного электрического слоя (рис.).

Рис. Исправленные тафельские зависимости реакции восстановления $2 \cdot 10^{-4}$ М KBrO_3 (I) с добавками NH_4Cl на электродах из Hg (I-3) и Bi (4) и 10^{-2} М NaNO_3 (II) с добавками NH_4Cl на электродах из Bi (5-7) и In-Ga (8-II).



2. Адсорбция неорганических катионов ускоряет реакцию восстановления анионов второй группы вследствие изменения электрического поля двойного слоя, как участия самих катионов в акте разряда в качестве донора протона, так и молекул воды, входящих в гидратную сферу катионов. Так, введение в раствор LaCl_3 приводит к появлению двух волн восстановления бромат- и нитрат-анионов, причем высота первой волны увеличивается с ростом концентрации катиона лантана, а по оси по-

тенциала ее положение не меняется. Вторая волна с ростом концентрации катиона лантана сдвигается к менее отрицательным потенциалам, а ее высота уменьшается так, что сумма высот первой и второй волн всегда остается постоянной величиной, равной предельному диффузионному току по восстанавливаемому аниону. Первая волна соответствует процессу разряда анионов с участием гидратированных катионов лантана и вследствие малой концентрации катиона во время роста одной капли ртутного электрода продукты реакции – ион гидроксила и гидроксокомплексы – не успевают накопиться в приэлектродном слое в достаточном количестве, и процесс восстановления бромат-иона протекает без автокатализа. Вторая волна соответствует процессу разряда аниона с участием доноров протона – молекул воды, ускоренному катионами лантана вследствие изменения локального значения ψ_1 -потенциала. С ростом концентрации LaCl_3 в приэлектродном слое за время роста одной капли образуется достаточное количество гидроксоаквокомплексов и наблюдается автокаталитическое восстановление анионов. Вследствие увеличения скорости реакции необходимая концентрация гидроксоаквокомплексов сохраняется и при менее отрицательных потенциалах, что приводит к появлению петли гистерезиса на поляризационных кривых восстановления BrO_3^- и NO_3^- -анионов.

3. Адсорбированные на поверхности электрода неорганические катионы могут быть донорами протонов до потенциалов своего восстановления. Катионы гидроксония резко увеличивают скорость восстановления бромат-аниона, а в области потенциалов восстановления иона гидроксония бромат-анион не восстанавливается.

Л и т е р а т у р а

1. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. Докл. АН СССР, 1980, т.255, с.923.
2. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с.1231.
3. Федорович Н.В. Итоги науки. Электрохимия, 1979, т.14, с.5.
4. Damaskin B.B., Fedorovich N.V., Sarbash F.S. J. Electroanalyt Chem., 1982, v.135, p.181.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП

Н.В.Фадорович, Л.Н.Гыря, Е.В.Стенина

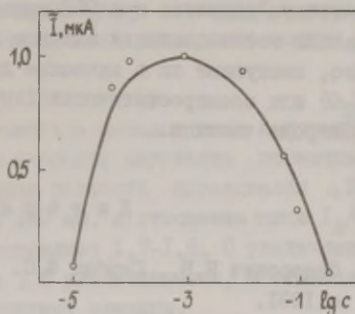
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Влияние поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) на скорость электрохимической стадии реакции восстановления анионов определяется природой элементарного акта реакции. В настоящее время по типу элементарного акта реакции анионы делят на две группы /1/. Скорость восстановления анионов первой группы (персульфат-, тетратионат-, феррицианид-анионы) определяется медленностью стадии переноса электрона и кинетические закономерности этих реакций описываются теорией замедленного разряда. В соответствии с теорией влияние апротонных органических катионов тетраалкиламмония связано с изменением строения двойного электрического слоя /2/. Элементарный акт реакции восстановления анионов второй группы (пербромат-, бромат-, нитрат-, иодат-анионы) состоит в одновременном переносе электрона и протона от донора протона различной природы, локализованного в зоне реакции. Из теории восстановления анионов второй группы /1, 3/ вытекает, что влияние апротонных органических катионов на скорость реакции может быть связано как с уменьшением отрицательных значений ψ -потенциала, что ускоряет процесс, так и с уменьшением концентрации доноров протона на поверхности электрода вследствие вытеснения их органическими катионами, что замедляет восстановление анионов. С целью проверки этого вывода из теории восстановления анионов второй группы исследовано влияние катионов тетраалкиламмония на реакции восстановления анионов второй группы на ртутном капельном электроде. Если реакция восстановления BrO_4^- протекает с участием адсорбированных молекул воды в качестве доноров протона, то введение в раствор катионов тетраметиламмония, а также катионов тетраэтил- и тетрабутиламмония в малых концентрациях приводит в соответствии с теорией к ускорению реакции, а при возрастании концентрации наблюдается торможение реакции (рис.). Аналогичные закономерности были установлены и для реакции восстановления бромат- и иодат-анионов с участием доноров протона различной

природн.

Наиболее сильное ингибирующее действие на скорость электрохимических реакций оказывает ПАОВ, образующие на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои, например, 1-адамantanол, 3-оксигомоадамantan, адамantanовая кислота. В области потенциалов адсорбции этих веществ наблюдается резкое

Рис. Зависимость тока восстановления $2 \cdot 10^{-4}$ М NaBrO_4 от концентрации катионов тетрабутиламмония на ртутном капельном электроде при $E=0,8$ В в воде.



торможение реакции разряда аниона персульфата, причем было установлено, что в растворах без добавок и с добавками ПАОВ сохраняется одна и та же зависимость скорости реакции разряда аниона от потенциала электрода и концентрации электролита фона, структура конденсированного слоя органических веществ при степени заполнения $\Theta=I$ не зависит от состава раствора, а емкость двойного слоя, определенная экспериментально и рассчитанная из кинетических данных, совпадает /4/. Совокупность приведенных данных позволяет утверждать, что для реакции такого типа как реакция восстановления аниона персульфата, когда реагент и продукт реакции находятся в растворе, разряд протекает на двумерном конденсированном слое ПАОВ и снижение скорости реакции обусловлено уменьшением вероятности переноса электрона к разряжающейся частице. Поскольку при наличии конденсированного слоя ПАОВ на электроде зона реакции разряда анионов локализована на границе адсорбированный слой/раствор, находящиеся здесь доноры протонов не адсорбируются непосредственно на электроде, кроме того, напряженность поля в зоне реакции в этом случае значительно ниже, чем в отсутствие слоя ПАОВ, как вследствие уменьшения заряда электрода, так и из-за удаления зоны реакции от его поверхности. Указанное различие в напряженности поля для электростатически адсорбированных доноров протона /5/ и наряду с этим отсутствие влия-

ния специфического взаимодействия электрода с молекулами воды, находящимися на слое ПАОВ, повидимому, и обуславливает различие в протонно-донорных свойствах доноров протона на чистой и полностью закрытой конденсированным адсорбированным слоем поверхности электрода. Вследствие этого наличие на поверхности электрода двумерного конденсированного слоя органического вещества при $\Phi = I$ приводит к полному прекращению реакции восстановления анионов второй группы независимо от того, выступают ли в качестве доноров протона специфически (H_2O) или электростатически (NH_4^+ , H_3O^+) адсорбированные на электроде частицы.

Л и т е р а т у р а

1. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с.1231.
2. Федорович Н.В. Итоги науки. Электрохимия, 1979, т.14, с.5.
3. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с.923.
4. Стенина Е.В., Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б., Гырля Л.Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с.389.
5. Майрановский С.Г. В кн.: Полярграфия. Проблемы и перспективы. Рига: Зинатне, 1977, с.34.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОКСИДАХ НИКЕЛЯ

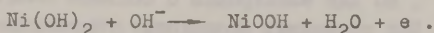
М.Я.Фиошин, И.А.Авруцкая, И.В.Рудик

Химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева

Электрохимически регенерируемые оксиды никеля, нанесенные на инертную токопроводящую основу, являются селективным окислителем спиртов в соответствующие кислоты в водной щелочной среде. Методами циклической вольтамперометрии и катодной хронопотенциометрии изучена кинетика электрохимических процессов на оксидах никеля в водной щелочной среде с добавками алифатических спиртов и инертных к окислению органических растворителей.

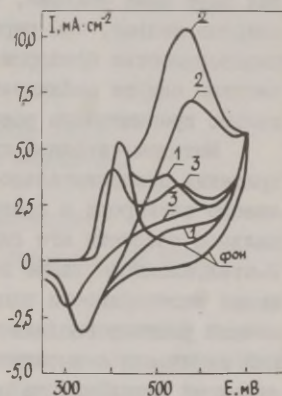
Для исследований были использованы оксиды никеля, электрохимически осажденные на платиновую основу. За счет изменения времени подготовки электрода варьировали количество оксидов.

На циклической вольтамперной кривой оксидно-никелевого электрода (рис.) с малым количеством оксидов наблюдали пик окисления гидрозакиси никеля при $E_{p,A}=415$ мВ (относительно х.с.э.) в соответствии с приведенной ниже реакцией и катодный пик при $E_{p,K}=320$ мВ, отвечающий восстановлению высших оксидов I/I'



Для электродов с большим количеством оксидов пики получаются менее четкими. При одинаковой скорости наложения потенциала с увеличением количества оксидов разность потенциалов $\Delta E = E_{p,A} - E_{p,K}$ возрастает от 90 до 130 мВ, а отношение токов I_A/I_K при этом изменяется мало и составляет 1,7-1,6. С увеличением скорости развертки потенциала ΔE увеличивается, а отношение токов I_A/I_K уменьшается и достигает единицы.

Рис. Циклические вольтамперные кривые оксидно-никелевого электрода в присутствии этанола: 1 - 0,02 М; 2 - 0,1 М; 3 - 0,1 М+40 % третичного бутанола на фоне 0,5 % NaOH; $t=30^\circ\text{C}$; $v = 20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$; $\tau_{\text{кат}}=30 \text{ с}$.



Введение в водный щелочный раствор этанола (0,005-0,1М) для электрода с меньшим количеством оксидов при скорости развертки потенциала $20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ приводит к появлению второго пика с $E_p=570-610$ мВ. С повышением концентрации этанола этот пик смещается в область более положительных потенциалов и высота его пропорциональна концентрации спирта. В присутствии этанола форма и положение пиков окисления-восстановления оксидов никеля практически не изменяется (рис). При концентрациях этанола выше 0,1 М высота второго пика значительно пре-

вышает высоту пика окисления оксидов никеля. С повышением температуры высота второго пика возрастает значительно, чем первого.

Продукт окисления этанола в щелочной среде - ацетат натрия, не влияет на циклическую вольтамперную кривую оксидно-никелевого электрода и не дает новых пиков. Увеличение скорости развертки потенциала до $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в присутствии этанола приводит к слиянию первого и второго пиков.

Аналогичная картина наблюдается и при скорости развертки $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, но для электродов с большим количеством оксидов никеля. Для последних происходит уменьшение высоты катодного пика, пропорциональное концентрации спирта и связанное с частичным восстановлением оксидов никеля за счет их химического взаимодействия со спиртом. Для других спиртов с хорошей растворимостью в водном щелочном растворе зависимость высоты пика окисления от концентрации близка к линейной. С ростом длины углеводородной цепи спирта происходит уменьшение высот пиков окисления, причем спирты нормального строения дают пики большие, чем разветвленные, а пики вторичных спиртов меньше, чем первичных. Для спиртов с ограниченной растворимостью пропорциональность между высотой пика и количеством спирта наблюдается до определенного предела, значительно превышающего растворимость спиртов.

Методом катодной хронопотенциометрии установлено, что сокращение продолжительности задержки потенциала оксидно-никелевого электрода в присутствии 2-этилгексанола, пропорциональное скорости его окисления, имеет место при содержании 2-этилгексанола также выше предела растворимости. Для улучшения растворимости плохо растворимых спиртов в водный щелочный раствор вводили третичный бутанол, не взаимодействующий химически с высшими оксидами никеля и подвергающийся анодному окислению на оксидно-никелевом электроде.

В количестве более 20 % об. третичный бутанол вызывает торможение процессов окисления-восстановления оксидов никеля, выражающееся в снижении высот пиков, увеличении разности потенциалов между ними. Потенциал начала выделения кислорода становится более положительным.

Аналогичное влияние третичный бутанол оказывает и на скорость окисления алифатических спиртов. Так, при содержании 40 % об. третичного бутанола относительное уменьшение высоты пика для метанола и этанола составляло 40 % и 52 %, соответственно, а для более высокомолекулярных спиртов с ограничен-

ной растворимостью в водной щелочной среде она возрастает от 82 % для изопропилового спирта до 95 % для изоамилового и гексилового спиртов. Эти результаты согласуются с полученными ранее методом катодной хронопотенциометрии /2/.

Таким образом, несмотря на улучшение растворимости алифатических спиртов в присутствии третичного бутанола, отмечается значительное снижение скорости их окисления по сравнению с водным щелочным раствором.

Л и т е р а т у р а

1. Amjad M., Fletcher D., Smith C. J. *Electrochem. Soc.*, 1977, v.124, p.204.
2. Рудик И.В., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума "Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических и органических средах". Ростов-на-Дону, 1984, с.133.

УПРУГОЕ ЭЛЕКТРОРАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.М.Фунтиков, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Свет, упруго (без изменения частоты) рассеянный на микронеоднородностях поверхности электродов, несет информацию об их адсорбционных и электронных свойствах. Однако на реальных поверхностях электродов имеются достаточно крупные неоднородности, в основном определяющие интенсивность рассеянного света. Выделить вклад в рассеяние микронеоднородностей можно, используя какой-либо модулирующий параметр, влияющий на их электронные свойства. Таким параметром естественно выбрать потенциал электрода.

В данной работе рассмотрен эффект изменения интенсивности упруго рассеянного на электроде света при изменении его потенциала E . В эксперименте регистрировалась величина

$$\Delta I_R / I_0 = \Delta E d I_R / I_0 dE,$$

где I_R - интенсивность упруго рассеянного в единичном телесном угле света, I_0 - интенсивность падающего света, ΔE - амплитуда модуляции потенциала. По аналогии с электроотражением /1/ в дальнейшем эта величина будет называться электро-рассеянием (ЭР).

Сигнал ЭР обнаружен для металлов с сильно различающимися оптическими и адсорбционными свойствами (серебро, свинец, платина), что указывает на возможность его регистрации для широкой группы металлов. Во всех случаях сигнал ЭР резко зависит от E и адсорбции. Необходимо отметить, что зависимости сигнала ЭР от E и частоты падающего на электрод света существенно отличаются от аналогичных зависимостей для электроотражения.

При построении механизма ЭР необходимо учитывать влияние изменения электронного профиля поверхности вблизи микро-неоднородностей при измерении заряда поверхности и адсорбции частиц, что должно вести к изменению интенсивности рассеянного света. Влияние особенно должно быть велико в окрестности неоднородностей с малым радиусом кривизны. К таким неоднородностям можно отнести границы зерен для поликристаллических электродов и ребра, образованные гранями с низкими индексами Миллера, получаемые в процессе электрополирования монокристаллических электродов. При этом полагается, что свет рассеивается когерентно на неоднородностях такого типа.

В случае серебра за счет малости мнимой части его диэлектрической проницаемости интенсивность рассеяния на таких неоднородностях должна возрасти, соответственно должен увеличиться сигнал ЭР. Однако здесь также возможен механизм некогерентного рассеяния, связанного с возбуждением на микро-неоднородностях и радиационным распадом поверхностных плазмонов /2/. Установлению роли такого механизма рассеяния света будет способствовать детальное выяснение механизма электро-модуляции рассеяния света. Отметим только, что рассеянный свет, в основном сохраняет свою поляризацию и сигнал ЭР крайне мал для рассеянного света с измененной поляризацией, т.е. рассеянный на микро-неоднородностях свет преимущественно сохраняет свою поляризацию. С другой стороны, при радиационном распаде поверхностных плазмонов поляризация рассеянного света не связана с поляризацией падающего на поверхность света. Таким образом, по-видимому, вклад второго механизма рассеяния в ЭР мал по сравнению с первым.

Наибольшую величину сигнала ЭР, примерно на два-три по-

рядка выше, чем, например, на свинце, удастся получить на серебряных электродах, подвергнутых процессу анодного разрыхления поверхности. Нужно заметить, что растворение и осаждение единиц монослоев серебра приводит к возрастанию сигнала ЭР в несколько раз, тогда как постоянная составляющая I_D изменяется на проценты, причем форма зависимостей сигнала ЭР от E изменяется слабо. Это указывает на то, что сигнал ЭР формируется именно на микронеоднородностях поверхности и процесс анодного разрыхления ведет к росту их числа.

Спектр ЭР серебра характеризуется наличием максимума при частоте света $\hbar\omega = 2,8$ эВ с резким спадом до нуля в области $\hbar\omega = 3,2-3,4$ эВ. Такое поведение спектра может быть объяснено в рамках моделей усиления электромагнитного поля вблизи неоднородностей с малым радиусом кривизны /3/.

Сопоставление данных по зависимостям производных по E адсорбции ионов от потенциала, полученных методом модуляционной интерферометрии /4/, с зависимостями от E сигнала ЭР указывает на связь величины сигнала ЭР с изменением адсорбции ионов. Однако вблизи п.н.э. серебра, по-видимому, сильное влияние на рассеяние света оказывает изменение свободного заряда на микронеоднородностях поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Бродский А.М., Урбах М.И. Успехи физ.наук, 1982, т. 138, с.413.
2. Бродский А.М., Урбах М.И. Электрохимия, 1981, т.17, с.364.
3. Кособукин В.А. Поверхность, 1983, № 12, с.5.
4. Фунтиков А.М. Электрохимия, 1983, т.19, с.1378.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И МОДУЛЯЦИОННОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

А.М.Фунтиков, С.К.Сигалаев

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Адсорбционные свойства серебряного электрода существенно образом определяются наличием на поверхности микронеод-

нородностей /1/. Существование эффекта гигантского усиления интенсивности комбинационного рассеяния света (КРС) /2,3/ позволяет использовать спектроскопию КРС как метод изучения адсорбционных свойств микрогетерогенностей, поскольку на них происходит эффект усиления. В настоящее время установлено /4/, что такими микрогетерогенностями могут быть адатомы серебра. В этом случае усиление обусловлено возникновением резонансного КРС в образующемся поверхностном комплексе с переносом заряда. Однако для объяснения наблюдаемого в эксперименте усиления до 10^6 в случае адсорбции пиридина на серебре необходимо привлечение механизмов, связанных с усилением на поверхности металла поля электромагнитной волны.

В данной работе использовалась адсорбция бензола из насыщенного раствора на серебре. Максимальное усиление поверхности интенсивности КРС в данном случае не превышало величину $5 \cdot 10^3$. Для улучшения отношения сигнал/шум весьма эффективной оказалась регистрация спектра с помощью оптического многоканального анализатора (ОМА), позволяющего одновременную регистрацию спектра шириной $1000-2000 \text{ см}^{-1}$.

Усиление интенсивности КРС бензола не связано с возникновением резонансного КРС на адатомах серебра, что следует из приведенных ниже фактов.

В отличие от пиридина, для которого интенсивность спектров КРС на предварительно анодно-окисленном и восстановленном серебряном электроде необратимо уменьшается на несколько порядков при сдвиге потенциала в отрицательную область /4/, спектры КРС бензола полностью обратимы в широкой области потенциалов отрицательнее п.н.з.

Интенсивность линии 992 см^{-1} КРС бензола растет с ростом частоты возбуждающего света в области $1,96-2,7 \text{ эВ}$, тогда как в случае пиридина для этой же линии наблюдается быстрый спад /4/.

При анодном разрыхлении поверхности наибольший рост интенсивности КРС в случае бензола наблюдается при значительно но больших степенях разрыхления, чем в случае пиридина.

Наблюдаемое в эксперименте усиление, по-видимому, полностью связано с усилением электромагнитного поля вблизи поверхности электрода. На реальность такого усиления указывают многочисленные эксперименты, рассмотренные в обзоре /5/ по генерации второй гармоники, КРС на коллоидных частицах и т.д., а также теоретические расчеты для гладких модельных выступов на поверхности /5/. В пользу такого усиления ука-

зывают и последние эксперименты по электрорассеянию света на серебряном электроде (см. материалы симпозиума). По нашему мнению усиление интенсивности КРС связано с усилением электромагнитного поля в окрестности ребер, образованных гранями с низкими индексами Миллера или на полиатомных ступенях роста. Эксперименты на электрополированных монокристаллах серебра (грань III) показали, что наибольшее усиление КРС наблюдается на поверхностях, где заметную часть поверхности составляют грани I00 и I10. Альтернативным механизмом усиления электромагнитного поля у поверхности серебра является возбуждение поверхностных плазмонов (обзор /3/). В этом случае интенсивность спектров КРС определялась бы адсорбцией не на микронеоднородностях, а полной адсорбцией.

С целью выявления такой возможности были получены зависимости производной адсорбции по потенциалу бензола от потенциала серебряного электрода методом модуляционной интерферометрии /6/. На кривой имеется широкий пик десорбции с крайне медленно спадающим хвостом в области отрицательных потенциалов. При потенциалах пика десорбции в тех же условиях эксперимента интенсивность линий КРС практически не зависит от потенциала. Таким образом, значительная десорбция бензола не приводит к изменениям интенсивности линий КРС. Это указывает на то, что гладкие участки поверхности серебра не участвуют в формировании сигнала КРС, т.е. усиление электромагнитного поля происходит в окрестности ребер, где и при больших отрицательных потенциалах еще адсорбированы молекулы бензола.

Л и т е р а т у р а

1. Витанов Т., Попов А. Электрохимия, 1974, т.10, с.1373.
2. Мариник В.В., Лазоренко-Маневич Р.М. Электрохимия, 1978, т.14, с.452.
3. Otto A. In: Light scattering in solids, Cardona M., Gunt-herodt G., München, 1983.
4. Мариник В.В., Лазоренко-Маневич Р.М., Колотыркин Я.М. Электрохимия, 1978, т.14, с.1747.
5. Кособукин В.А. Поверхность, 1983, т.12, с.5.
6. Фунтиков А.М. Электрохимия, 1983, т.19, с.1378,

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
ПРИ СОВМЕСТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОГО
И РАДИОИЗОТОПНОГО МЕТОДОВ

О.А.Хазова*, В.Н.Андреев, В.Ф.Стенин, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Природа и ориентация органических частиц, хемосорбированных на поверхности платиновых электродов, продолжает оставаться в центре внимания многих работ, выполненных в последнее время с помощью отражательной спектроскопии и тонкослойным электроаналитическим методом /1-3/. В настоящей работе при совместном использовании потенциодинамического и радиоизотопного методов в одном эксперименте исследована природа и ориентация частиц, адсорбированных на поверхности платинированного платинового электрода из растворов метанола, формальдегида и бензола. Радиоизотопным методом, используя радиоактивные препараты, меченные по углероду, определяли абсолютные количества адсорбированного вещества. С помощью потенциодинамических методов определяли общее количество занятых мест на поверхности по уменьшению адсорбции водорода и общее число электронов, отдаваемых при окислении. Сопоставляя эти величины находили, сколько адсорбционных центров занимает в среднем одна хемосорбированная частица и сколько электронов она отдает при окислении, при этом не требуется анализа продуктов реакции.

Все измерения проводились при контролируемом потенциале и в присутствии адсорбата в растворе, что позволило максимально приблизить условия опыта к стационарным условиям.

Для проверки комплексной методики в качестве модельных веществ были выбраны метанол и формальдегид, т.к. они неоднократно изучались каждым из использованных методов /4-6/.

Показано, что при адсорбции метанола в области потенциалов 0,0-0,65 В основным продуктом хемосорбции являются частицы состава COH , занимающие на поверхности $3 \pm 0,2$ места. В случае формальдегида показано, что при потенциале 0,40-0,45 В адсорбируются частицы состава CO , занимающие $2 \pm 0,2$ места и отдающие при своем окислении 2,5 электрона. Эти частицы при потенциалах 0,0-0,3 В могут быть восстановлены до частиц метанольного состава. Результаты, полученные для мо-

дельных веществ, хорошо согласуются с литературными данными /4-6/.

Исследована природа продуктов хемосорбции более сложных молекул бензола. В литературе отмечается /3/ способность молекул ароматических соединений менять ориентацию относительно поверхности гладкого платинового электрода от плоской до вертикальной (ребром) при увеличении концентрации раствора. В наших опытах показано, что на сильно платинированных электродах при изменении концентрации от 10^{-4} до 10^{-2} М количество вещества, определенное радиоизотопным методом, возрастает сильнее, чем заполнение поверхности по водороду. При этом частицы, адсорбированные из разбавленного раствора, занимают втрое больше адсорбционных мест, чем из насыщенного раствора, т.е. возможно различное расположение молекул на поверхности - плоское или горизонтальное и вертикальное. Степень окисления адсорбированных частиц на платинированных электродах не зависит от ориентации молекул на поверхности.

Установлено, что при адсорбции из насыщенного раствора бензола независимо от времени адсорбции и потенциала (в области 0,05-0,8 В) наблюдается только вертикальная ориентация частиц на поверхности, даже если заполнение не достигает предельных значений. Сопоставление полученных данных с литературными /7,8/ показывает, что фактор шероховатости оказывает существенное влияние на поведение хемосорбированных частиц.

Л и т е р а т у р а

1. Beden B., Bewick A., Kunimatsu K., Lamy C. J. Electroanalyt. Chem., 1981, v.121, p.343.
2. Beden B., Bewick A., Lamy C. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.150, p.505.
3. Soriaga M.P., Hubbard A.T. J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p.3937.
4. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Успехи химии, 1975, т.44, с. 1942.
5. Казаринов В.Е., Тисячная Г.Я. Электрохимия, 1971, т.7, с. 1552.
6. Андреев В.Н., Кулиев С.А., Васильев Ю.Б., Казаринов В.Е. Электрохимия, 1981, т.17, с.205.
7. Soriaga M.P., Stickney J.L., Hubbard A.T. J. Electroanalyt. Chem., 1983, v.144, p.207.

8. Soriaga M.P., Chia V.K.F., White J.H., Song D., Hubbard J. *Electroanalyt. Chem.*, 1984, v.162, p.143.

ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

Ю.И.Харкац

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Теоретические исследования монослойной адсорбции в двухкомпонентных системах, в которых рассматривался переход от чистого растворителя (В) к чистому адсорбирующемуся веществу (А), были проведены в ряде работ /1-5/.

В случае идеального раствора А в В и отсутствия взаимодействия между молекулами в адсорбционном слое система описывается изотермой Семенченко /1/

$$\Theta/(1-\Theta) = K \cdot X/(1-X) \quad , \quad (1)$$

где X - мольная доля вещества А, Θ - степень заполнения поверхности веществом А, K - константа адсорбционного равновесия.

Обобщением формулы (1) на случай взаимодействующих между собой молекул служит изотерма /3-5/

$$\Theta \exp(-2a\Theta)/(1-\Theta) = K \cdot X \exp(-2bX)/(1-X) \quad . \quad (2)$$

Здесь a и b - эффективные аттракционные постоянные, описывающие взаимодействие молекул в адсорбционном слое и в объеме раствора.

Поведение адсорбционной системы, описываемой изотермой (2), для случая a=b было подробно исследовано в работе /5/. Одним из интересных результатов этого исследования явилось обнаружение существования у изотермы двух несвязанных между собой ветвей - основной и петлевой, что приводит к возможности реализации в адсорбционной системе бипереходов - пары генетически связанных фазовых переходов первого рода. Бипереходы в адсорбционных системах исследовались также в работах /6-9/.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование адсорбционного поведения системы, описываемой изотермой (2),

в общем случае $b/a = \lambda \geq 1$. Это исследование показывает, что при значениях аттракционной постоянной $a > 2$ на изотерме зарождается s-образный участок. При выполнении условия

$$\ln K_{II} = b - a^{\pm} \left[\sqrt{b^2 - 2b} + \sqrt{a^2 - 2a} - \ln \frac{(b + \sqrt{b^2 - 2b})(a + \sqrt{a^2 - 2a})}{(b - \sqrt{b^2 - 2b})(a - \sqrt{a^2 - 2a})} \right] \quad (3)$$

происходит зарождение петлевой ветви решений. При выполнении условия

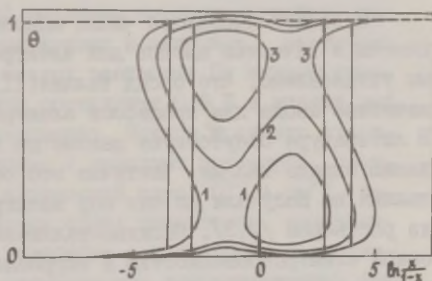
$$\ln K_G = b - a^{\pm} \left[\sqrt{b^2 - 2b} - \ln \frac{b + \sqrt{b^2 - 2b}}{b - \sqrt{b^2 - 2b}} \right] \quad (4)$$

в системе зарождается бипереход. И, наконец, при выполнении условия

$$\ln K_C = b - a^{\pm} \left[\sqrt{b^2 - 2b} - \sqrt{a^2 - 2a} + \ln \frac{(a + \sqrt{a^2 - 2a})(b - \sqrt{b^2 - 2b})}{(a - \sqrt{a^2 - 2a})(b + \sqrt{b^2 - 2b})} \right] \quad (5)$$

петлевая ветвь сливается с основной ветвью.

Рис. Вид зависимостей θ от $\ln X/(1-X)$ при $\lambda=0,8$ и $a=4$. 1 - $\ln K=0$; 2 - $\ln K=0,8$; 3 - $\ln K=-1,6$.



В качестве иллюстрации на рис. показаны изотермы при $\lambda = 0,8$, $a=4$ и ряде значений параметра K . Интересной особенностью поведения системы, связанной с тем, что кривые 4 и 5 могут пересекаться, является возможность существования трех переходов на одной ветви изотермы, получающейся после слияния основной и петлевой ветви.

Л и т е р а т у р а

1. Семенченко В.К. Ж.физ.химии, 1932, т.3, с.285.
2. Guggenheim E.A., Adam N.K. Proc.Roy.Soc., 1933, v.A139, p.218.
3. Guggenheim E.A. Trans.Faraday Soc., 1945, v. 41, p. 150.

4. Агрес Э.М., Алцубеева А.И., Федоров В.С., Левин С.З. *Ж. физ. химии*, 1977, т. 51, с. 168.
5. Дамаскин Б.Б. *Электрохимия*, 1982, т. 18, с. 656.
6. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 230, с. 132.
7. Харкац Ю.И. *Письма в ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 240.
8. Харкац Ю.И. *Электрохимия*, 1980, т. 16, с. 1820.
9. Kharkats Yu.I. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 115, p. 75.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНО-ТАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ш.Ш.Хидиров, А.А.Эскендеров

Дагестанский государственный университет им. В.И.Ленина

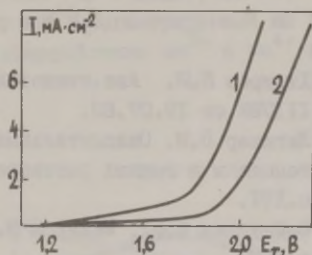
Известно небольшое число монооксидных электродов, применяемых в качестве анодов для электрохимических процессов. Нами установлено, что оксид таллия(III) можно использовать в качестве анода для процессов электрохимического синтеза /1/. В литературе отсутствуют данные по электрохимическому поведению оксида таллия. Частично это объясняется тем, что оксид таллия не получали до сих пор электролитическим осаждением из растворов /2,3/. Оксидно-таллиевый электрод обладает высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью в щелочных и кислых растворах.

Исследуемые оксидно-таллиевые электроды были получены путем электрохимического осаждения при заданном потенциале или плотности тока из щелочных, нейтральных или кислых растворов нитрата таллия(I). Изучение кинетики выделения кислорода на оксиде таллия, полученного путем электроосаждения на платиновом, графитовом и титановом подложках, проводили потенциодинамическим методом и методом стационарных потенциостатических поляризационных кривых. Потенциал измерялся относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Потенциодинамические кривые оксида таллия показаны на рисунке. Развертка потенциала с линейной скоростью осуществлялась со стационарного потенциала в анодную сторону, устанавливаемого в растворах гидроксида калия и серной кислоты.

Потенциодинамические кривые оксида таллия отличаются потенциалами выделения кислорода на нем – в растворе щелочи потенциал начала выделения кислорода несколько ниже, чем в растворе кислоты (1,9 В).

Рис. Потенциодинамические кривые оксидно-таллиевого анода в растворах: 1 М KOH (1) и 0,1 М H₂SO₄ (2). Скорость развертки потенциала 4 мВ·с⁻¹.



На стационарных потенциостатических поляризационных кривых оксида таллия, как и в случае оксидных электродов, имеются перегибы с тремя приблизительно линейными участками, что указывает на сложный механизм процесса выделения кислорода. Форма поляризационных кривых в щелочных растворах примерно такая же, как и в кислых растворах. На нижнем участке кривой тафелевский наклон составляет 0,6 В в кислых растворах и 0,5 В в щелочных растворах. Наклон среднего участка равен 0,4 и 0,3 В для кислых и щелочных растворов, соответственно. В области выше плотностей тока 10^{-3} А·см⁻² перенапряжение выделения водорода опять возрастает, независимо от pH раствора. Наличие перегибов с различными значениями тафелевского наклона на стационарных поляризационных кривых, очевидно, объясняется тем, что, наряду с разрядом молекул воды и выделением кислорода, происходит образование оксидов, состав которых меняется в зависимости от потенциала и плотности тока на оксидно-таллиевом аноде.

Установлено, что кинетика выделения кислорода на оксиде таллия вплоть до высоких положительных потенциалов не зависит от природы токопроводящей основы, а также от величины pH раствора, в которой проводилось электроосаждение оксида. Отмечено заметное изменение в кинетике выделения кислорода на активном слое оксида таллия, полученного путем электроосаждения из растворов, содержащих ионы Mn^{2+} и Pb^{2+} .

Введение в водные растворы кислоты и щелочи добавок метанола и этанола существенно изменяет форму потенциостатических поляризационных кривых, что может быть следствием ад-

сорбции и окисления этих добавок на поверхности таллия. Заметные изменения происходят и в области потенциалов выделения кислорода с увеличением концентрации вводимых добавок.

Л и т е р а т у р а

1. Хидиров Ш.Ш. Авт.свидетельство по заявке № 3624925/26/ III788 от 19.07.83.
2. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во Иностран.лит., 1954, с.171.
3. Файзуллин Ф.Ф., Макаров В.А. Электрохимия, 1971, т.7, с.1571.

ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ПЛАТИНЫ

Г.А.Цагарели, Л.Н.Джапаридзе, Ш.М.Махатадзе

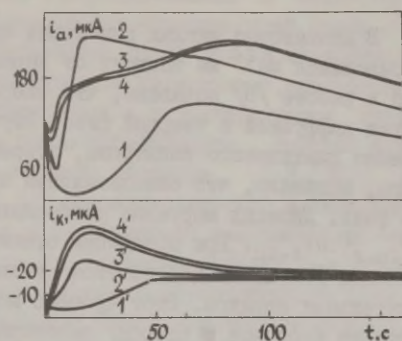
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Изучение электрохимического осаждения диоксида марганца было начато в начале нынешнего века. В литературе высказываются противоречивые точки зрения на механизм этой реакции и природу медленной стадии /1-3/.

Для изучения окисления Mn^{2+} нами был использован вращающийся дисковый электрод с кольцом. Электроокисление Mn^{2+} на чистой платине и на электроде покрытом слоем диоксида марганца протекает существенно различным образом. Поэтому был использован метод потенциостатической хроноамперометрии. Дисковому электроду наложили потенциал, при котором происходило электроосаждение MnO_2 . Одновременно производили регистрацию тока на кольцевом электроде при потенциале 0,088 В (все потенциалы приведены относительно ртутно-сульфатного электрода). В этих условиях должно происходить восстановление частиц, окисленных на дисковом электроде. В нейтральных растворах при протекании электроосаждения диоксида марганца на диске на кольце ток отсутствовал. На рис. приведены i, t -

кривые, которые снимали в продолжении более чем четырех минут при различных потенциалах дискового электрода в растворе $2 \cdot 10^{-2} \text{ M MnSO}_4 + 0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, и соответствующие им кривые, полученные на кольцевом электроде. Как видно из рис., на кольце наблюдается катодный ток. В работе /4/ считают, что Mn^{2+} окисляется до Mn^{4+} в одну стадию, а Mn^{3+} , регистрируемый на кольце, образуется в результате взаимодействия Mn^{2+} с Mn^{4+} в диффузионном слое.

Рис. 1, i -кривые окисления Mn^{2+} на дисковом электроде в растворе $2 \cdot 10^{-2} \text{ M MnSO}_4 + 0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при скорости вращения электрода $250 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$ и потенциалах: 1 - 0,750, 2 - 0,775, 3 - 0,800, 4 - 0,825 В. Соответствующие им катодные i -кривые кольцевого электрода обозначены цифрами со штрихом.



Однако из проведенных нами опытов можно сделать вывод, что частицы, восстанавливающиеся на кольце, являются продуктом растворения низших оксидов марганца в серной кислоте. С целью проверки этого предположения электрод с осадком на диске из нейтрального раствора слоем MnO_2 вносили в раствор $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. В этих условиях в отсутствие поляризации дискового электрода на кольце был зафиксирован катодный ток. Катодный ток наблюдали также и в том случае, если предварительное осаждение диоксида марганца на диске осуществляли в кислом растворе. Однако в этом случае ток заметно уменьшался. Степень окисленности диоксида марганца увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты в растворе при электроосаждении MnO_2 . Более окисленный оксид меньше растворяется в серной кислоте. Это и является причиной уменьшения тока на кольце.

Из рис. видно, что максимумы токов на кольце и диске не совпадают. Кроме того, ток на кольце при всех потенциалах дискового электрода стремится к одному и тому же пределу, хотя токи на дисковом электроде заметно различаются. При взаимодействии Mn^{2+} с Mn^{4+} приводящем к образованию Mn^{3+} , токи на кольце и диске должны изменяться симбатно. Если же Mn^{3+} образуется в результате взаимодействия диоксида марганца с серной кислотой, то скорость этой реакции должна зависеть от площади электрода. В этом случае величина тока на кольце должна быть одной и той же, даже если величины токов на диске не одинаковы. Именно такая картина наблюдается в наших опытах.

В достаточно кислых растворах при 25°C скорость процесса окисления Mn^{2+} не зависит от перемешивания раствора. Однако в работе /5/ показано, что скорость процесса контролируется диффузией в твердой фазе. Изученное нами анодное поведение платинового электрода, покрытого слоем диоксида марганца, показало, что окислительный процесс протекает в твердой фазе. Диоксид марганца изображают формулой $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}$. При повышении степени окисления марганца из диоксида должно высвобождаться эквивалентное количество положительных зарядов. Этот процесс может осуществляться при диффузии протонов в сторону раствора. Как известно, температурный коэффициент диффузии в твердых телах гораздо выше, чем в газах или жидкостях. Действительно, скорость электроокисления Mn^{2+} в кислых растворах увеличивается более чем в 10 раз при повышении температуры от 25° до 80°C.

Л и т е р а т у р а

1. Зарецкий С.А., Антоновская Э.И. Электрохимия марганца, Тбилиси: Мецниереба, 1967, с.232.
2. Fleishman M., Thirsk H.R., Tordasillas I.M. Trans.Faraday Soc., 1962, v.58, p.1865.
3. Слайдинь Г.Я. Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1980, №5, с.115.
4. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Изв. АН Латв. ССР, сер.хим., 1978, № 2, с.180.
5. Слайдинь Г.Я., Сприцисс А.А. Электрохимия, 1978, т. 14, с.926.

АДСОРБЦИОННОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ

Л.Е.Цыганкова, В.И.Вигдорович, Е.К.Оле, И.А.Семерикова

Тамбовский государственный педагогический институт

Институт физической химии АН СССР

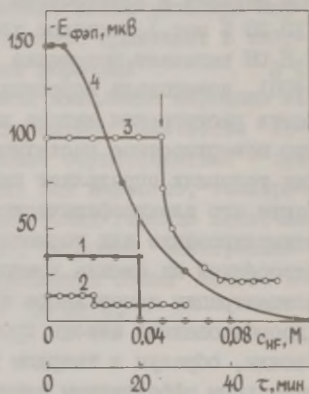
Государственный институт прикладной химии

В сильноокислых водных, этиленгликолевых и этанольных растворах HCl на титане формируется поверхностный оксид, который, согласно ЭСХА, представляет собой TiO_2 в модификации рутила. По данным фотоэлектрической поляризации, поверхностная оксидная фаза нестехиометрична и характеризуется избытком металла и электронным типом проводимости. Добавка воды (10–20 % мас.) в кислые хлоридные растворы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вызывает повышение ЭДС фотоэлектрической поляризации (ФЭП), потенциала коррозии и одновременно затормаживает скорость растворения титана на 2–3 порядка. Следует полагать, что поверхностное нестехиометрическое образование в подобных условиях определяет кинетику ионизации металла. Варьирование его электрофизических свойств и, как следствие этого, стимулирование или торможение растворения титана связано с адсорбцией на оксиде компонентов раствора. Так, повышение концентрации ионов хлора и водорода стимулирует ионизацию. Адсорбированные анионы проникают в решетку поверхностного оксида, образуя в твердом растворе замещения центры с положительным эффективным зарядом и большим сечением захвата неравновесных электронов, приводя тем самым к донорно-акцепторной компенсации. Одновременно снижается величина ЭДС фотоэлектрической поляризации. Подобный эффект оказывают и протоны, которые поверхностно-активны по отношению к TiO_2 . Адсорбция сольватированных ионов водорода, помимо частичного химического растворения оксида, ведет к рекомбинации неравновесных электронов. Рост c_{H^+} при $c_{\text{Cl}^-} = \text{const}$ активирует поверхностный нестехиометрический оксид, первоначально снижая ФЭП, которая через 10–15 минут достигает постоянного значения.

Особый случай адсорбционного активирования поверхностного оксида титана представляет сорбция молекул HF . Добавка в кислые растворы фторида водорода (10^{-2} – $5 \cdot 10^{-2}$ М и более),

независимо от природы растворителя и аниона фоновой кислоты (Cl^- , HSO_4^- , NO_3^-), вызывает возрастание скорости ионизации титана. Производное $(\partial I_{\text{г}}/\partial I_{\text{г}} c_{\text{HF}})_{c_{\text{F}}, E}$ обычно близок к 1. Наблюдаемые явления не удается объяснить посредством механизма комплексообразования, т.к. эффект сохраняется и после перехода в раствор титана в количестве, способном связать в комплекс весь фтор. Введение HF приводит к быстрому снижению величины ФЭП (рисунок). Абсолютное значение сдвига ЭДС фотоэлектрической поляризации определяется c_{HF} в объеме раствора. Удастся проследить весь интервал концентраций фторида водорода от практического отсутствия его влияния на ФЭП до снижения ЭДС до нуля. Очевидно, молекулы HF адсорбируются на поверхности оксида, образуя твердый раствор замещения.

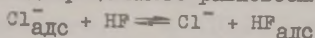
Рис. Зависимость ЭДС фотоэлектрической поляризации титана при 293 К от времени (1-3) и концентрации фтористого водорода (4) в водных (1,2), этиленгликолевых (3) и этанольных (4) растворах. Состав электролита: 1 - 1,0 М HCl + 2,0 М NaCl, 2 - 1,0 М NaOH + 2,0 М NaCl, 3 - 0,3 М HCl, 4 - 0,35 М HCl + 0,40 М LiCl (стационарные значения ФЭП). Стрелкой показан ввод соответствующего количества раствора HF для получения c_{HF} , М: 1 - 0,07, 2 - 0,10, 3 - 0,007.



При этом они, как и хлорид-ионы, выступают в роли эффективных центров рекомбинации неравновесных электронов, вызывая донорно-акцепторную компенсацию и, по существу, играя роль своеобразных катализаторов. Доля занятой ими поверхности пропорциональна концентрации HF в объеме, хотя в этом случае, очевидно, следует говорить о доле занятых вакансий в подрешетке кислорода. Фторид водорода обладает значительно большей поверхностной активностью на нестехиометрическом TiO_2 , чем Cl^- . Это следует из тех соображений, что он способен замещать $\text{Cl}_{\text{адс}}^-$ при соотношении $c_{\text{Cl}^-}/c_{\text{HF}}$ в растворе, рав-

ном 10^2 - 10^3 . За счет большего сродства к электрону фтора, чем хлора, адсорбированные фторид-содержащие частицы являются более эффективными акцепторами неравновесных электронов, нежели хлорид-ионы. Поэтому они уже в сравнительно небольшой концентрации снижают ФЭП до нуля. Для достижения подобного эффекта хлорид-ионами необходима c_{Cl^-} порядка 5 М.

Константа адсорбционного равновесия



близка к 50. В отличие от константы нестойкости комплексных ионов, она практически не зависит от природы растворителя (вода, этанол, этиленгликоль).

В щелочных растворах ($c_{NaOH} > c_{HF}$), где существуют исключительно фторид-ионы, они не оказывают активирующего воздействия, наблюдаемого в кислых средах, хотя некоторое снижение ФЭП (рисунок) и характер нестехиометрии TiO_2 сохраняются. Следует полагать, что в этих условиях происходит адсорбция OH^- , а F^- -ионы не способны заместить их в решетке поверхностного оксида. Поэтому последний в значительно меньшей степени модифицируется F^- -ионами, чем фторид-содержащими частицами в кислых средах.

В системах $nOH-H_2O-5 M HCl$, в которых пассивирующее действие воды проявляется максимально, удается проследить влияние c_{HF} в присутствии достаточно эффективного пассиватора. Рост объемной концентрации HF от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М систематически снижает торможение ионизации металла водой. $c_{HF}^{крит}$, равная $5 \cdot 10^{-2}$ М, полностью нивелирует действие H_2O - скорости процесса в безводной и обводненной средах выравниваются. В присутствии $c_{HF} > c_{HF}^{крит}$ вода уже не пассивирует, а стимулирует ионизацию титана.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ TAA^+ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

В.А. Чагелишвили, З.А. Хуцишвили

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Применение неводных растворителей позволяет провести исследование адсорбции тетраалкилзамещенных аммониевых катионов (TAA^+) в достаточно широкой области концентрации их

бинарных растворов. Такие исследования, видимо, были проведены в случае ртутного электрода только на примере системы ртуть/ацетонитриловые растворы перхлоратов TAA^+ . Нами методом изучения кривых зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E изучена адсорбция катионов тетраметиламмония (TMA^+), тетраэтиламмония ($TЭА^+$) и тетрабутиламмония ($TБА^+$) на ртутном электроде из этиленгликолевых (ЭГ), 1,2-пропиленгликолевых (1,2-ПГ) и 1,3-пропиленгликолевых (1,3-ПГ) растворов. В качестве аниона был выбран ClO_4^- .

Методом обратного интегрирования C, E -кривых были рассчитаны q, E -кривые (q - заряд поверхности электрода) изученных систем. Анализ адсорбционных данных в таких координатах является удобным, так как позволяет судить о поверхностном избытке адсорбата и энергетике процесса, обходя представления о модельной структуре двойного электрического слоя.

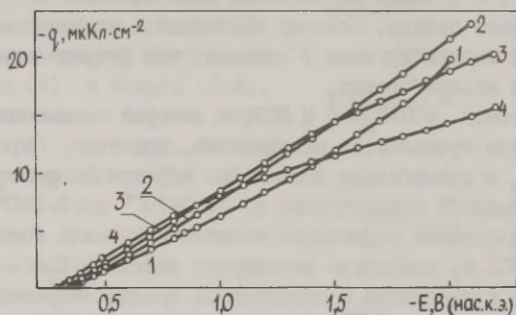


Рис. Зависимость заряда поверхности от потенциала ртутного электрода в 0,005 М растворах различных катионов в 1,2-ПГ: 1 - Li^+ , 2 - TMA^+ ; 3 - $TЭА^+$ и 4 - $TБА^+$. Температура $20^\circ C$.

Для изученных систем установлено, что при $E = const$ $q_{ЭГ} > q_{1,2-ПГ} > q_{1,3-ПГ}$ и этот ряд совпадает с рядом увеличения поверхностной активности молекул двухатомных спиртов на ртути.

На рисунке сопоставлены q, E -кривые для 0,005 М бинарных растворов перхлоратов TAA^+ и Li^+ в 1,2-ПГ. Кривая для Li^+ приведена в качестве примера специфически не адсорбирующегося катиона. Для ЭГ и 1,3-ПГ q, E -кривые имеют анало-

гичный характер. В области катодных потенциалов, не очень далеких от потенциала нулевого заряда (п.н.з.), с переходом от Li^+ к TBA^+ увеличивается скорость наращивания заряда поверхности электрода. В области крайне катодных потенциалов картина меняется на обратное, а именно $q_{TMA^+} > q_{TZA^+} > q_{TBA^+}$. С увеличением концентрации электролита наблюдаемое взаиморасположение кривых сохраняется.

Согласно условию электронейтральности системы $q = -F(z_-\Gamma_- + z_+\Gamma_+)$, где Γ_- и Γ_+ — поверхностный избыток анионов и катионов в двойном электрическом слое, z — заряд частицы. В катодной области потенциалов величиной Γ_- можно пренебречь и заряд электрода нейтрализуется зарядом адсорбированных катионов. Следовательно, в относительно близкой к п.н.з. катодной области потенциалов, на основе взаимного расположения кривых I-4 можно сделать вывод о проявлении специфической адсорбируемости катионов TAA^+ по сравнению с Li^+ . Специфическая адсорбируемость растет с ростом размера TAA^+ . При сравнительно больших катодных потенциалах адсорбируемость уменьшается с ростом размера катиона.

Адсорбция катионов TAA^+ в основном должна определяться их гидрофобным выжиманием из объема раствора на границу раздела фаз (выжимание не должно зависеть от потенциала электрода) и электростатическим взаимодействием с электродом, которое определяется потенциалом электрода. Второй эффект становится решающим с увеличением катодного значения потенциала электрода. С другой стороны, с увеличением размера TAA^+ для внесения единицы заряда в двойной электрический слой системе надо затратить все больше электрической энергии, то есть эффекты выжимания нивелируются, что и проявляется в уменьшении скорости роста заряда электрода при относительно высоких катодных потенциалах.

Электростатическое взаимодействие между электродом и заряженными частицами в растворе при увеличении концентрации последних должна увеличиваться, должны увеличиваться также силы выжимания. Следовательно, суммарный эффект должен привести к увеличению адсорбции с ростом концентрации. В действительности, для TBA^+ в ЭГ при больших катодных потенциалах электрода наблюдается четко выраженная инверсия q, E -кривых, т.е. $q_{0,02} < q_{0,005}$, а для I,2- и I,3-III рост заряда, вызванный увеличением концентрации, становится незначительным.

В настоящее время трудно объяснить наблюдаемое с увеличением концентрации поведение TBA^+ . Уменьшение скорости рос-

та q связано, по-видимому, с изменением эффективных величин z_+ при больших катодных потенциалах, а не величины Γ_+ . С ростом размера TAA^+ , концентрации электролита и катодного значения потенциала электрода увеличивается возможность образования второго адсорбированного слоя и его взаимодействия с противоионом. В таком случае можно допустить и увеличение присутствия противоионов или ассоциатов в адсорбционном слое, что и может быть причиной уменьшения q с ростом концентрации электролита, размера катионов TAA^+ и потенциала электрода.

ВЗАИМОСВЯЗЬ АДсорбЦИОННЫХ И КОРРОЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ

А.Н.Чемоданов, Л.А.Миркинц, Я.М.Колотыркин

Научно-исследовательский физико-химический институт

им. Л.Я.Карпова

ГИПИ лакокрасочной промышленности

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, свидетельствующий о наличии параллелизма в кинетических закономерностях двух формально независимых процессов, реализующихся на Pt-аноде в водных электролитах — реакции растворения металла (РРМ) и реакции выделения кислорода (РВК). Поскольку известно, что существенное влияние на кинетику РВК оказывают адсорбционные факторы, и прежде всего, состав и структура формирующихся на электроде окисных слоев, представляло интерес выявить подобные связи и для РРМ.

В работе* сопоставлены результаты изучения коррозионных, поляризационных и адсорбционных характеристик Pt-анода в водных электролитах различного состава, в частности, содержащих поверхностно-активные анионы и органические добавки. Скорость РРМ i_{Pt} измеряли радиометрическим методом с использованием электродов, предварительно облученных в ядер-

* В экспериментальной части работы принимали участие Ащелова И.И., Альбертинский Г.Л., Тагиров Г.М.

ном реакторе, скорость РНК оценивали по току, заполнение поверхности электрода хемосорбированным кислородом (ХК) определяли методами импульсной потенциодинамики.

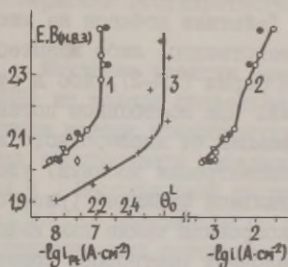


Рис. 1.

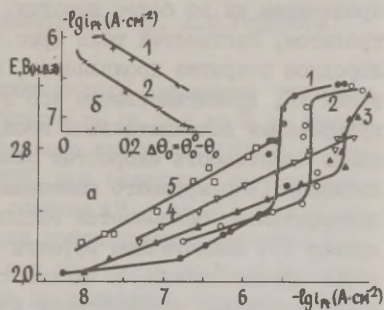


Рис. 2.

Рис. 1. Парциальная кривая растворения Pt (1) и соответствующая стационарная поляризационная кривая (2) для Pt-анода в 2 М смесях $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ с pH: \circ - 0,1; ∇ - 0,6; Δ - 1,1; \bullet - 1,5; \diamond - 2,0. 3 - степень заполнения поверхности анода хемосорбированным кислородом в функции потенциала для 1 М HNO_3 (pH 0,1).

Рис. 2. (а) - Влияние потенциала на скорость растворения Pt в 2 М HClO_4 с добавками метанола (М): 1 - без добавок; 2 - 0,03; 3 - 0,3; 4 - 1,0; 5 - 10.

(б) - Скорость растворения Pt как функция изменения степени заполнения поверхности анода хемосорбированным кислородом (варьировалась изменением концентрации в растворе поверхностно-активного компонента). 1 - 2 М $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$; $E=2,3$ В. 2 - $\text{KON} + \text{KF}$, pH=13,5; $E=2,2$ В.

Выявлены следующие закономерности.

Парциальные кривые растворения Pt в водных растворах электролитов с кислородсодержащими анионами (HClO_4 , H_2SO_4 и др.) близки по форме к соответствующим поляризационным кривым и содержат два тафельских участка, разделенных областью скачка потенциала. В диапазоне потенциалов нижнего участка кислородное заполнение θ_0 линейно возрастает с увеличением поляризации, скачок наступает при достижении предельной вели-

чины Θ_0 (рис.1). Введение в раствор поверхностно-активных добавок (пипериллен, метанол, ацетонитрил) в зависимости от их концентрации и электродного потенциала приводит либо к торможению, либо к ускорению РРМ и РВК. Оба эффекта обусловлены смещением нижних тафельских участков в анодную сторону и продлением их до более высоких, по сравнению с фоновым электролитом, плотностей тока (рис.2а). Действие добавок на кислородное покрытие проявляется, соответственно, либо в вытеснении ХК, преимущественно его второй формы (ХК-2), либо в стимулировании дополнительной посадки ХК. При постоянном потенциале зависимость скоростей обеих реакций от кислородного заполнения (варьируемого изменением концентрации добавки) удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией (рис.2б, кривая 1). Аналогичные эффекты зафиксированы также для некоторых других систем, в частности, щелочных растворов, содержащих различные концентрации поверхностно-активных анионов F^- (рис.2б, кривая 2).

Выявленные закономерности интерпретированы в рамках модели, согласно которой РРМ и РВК на Pt-аноде протекают с участием хемосорбированного кислорода, прежде всего, ХК-2, либо частиц, генетически связанных с этой поверхностной формой. Согласно развиваемым представлениям, адсорбция поверхностно-активных компонентов электролита не сводится к простому блокированию поверхности, но, помимо изменения величины Θ_0 , способствует стабилизации кислородного слоя на Pt и препятствует его трансформации, проявляющейся в виде скачка потенциала (кинетического предельного тока). Хотя модель не учитывает других возможных взаимодействий, в целом, при не слишком высоких концентрациях добавок она удовлетворительно описывает комплекс найденных кинетических и адсорбционных закономерностей.

ИМПЕДАНС ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

С.П.Шавкунов, И.Н.Шерстобитова

Пермский государственный университет им. А.М.Горького

Изучение реакции электрохимического выделения водорода (ЭВВ) на железе проводили в области pH от 0,3 до 5 с применением метода вращающегося дискового электрода (МВДЭ) и метода электродного импеданса (МЭИ) при заданном перенапряжении η . Использовали растворы состава $xM H_2SO_4 + (1-x)M K_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 1$), полученные по реакции нейтрализации исходных концентрированных растворов COH и H_2SO_4 марки ос.ч. с последующим разбавлением бидистиллятом до заданного состава. Методика эксперимента описана в работе /1/.

Анализ экспериментальных характеристик, полученных по МЭИ при $\eta = const$ проводили на основе исследования кривизны плоских кривых /2/. Частотная зависимость составляющих импеданса (ЧЭСИ) представляет собой кривую, расположенную в трехмерном Евклидовом пространстве, построенном на осях X, Y, Z , где X – активная составляющая (R_s , Ом), Y – реактивная (X_s , Ом), Z – круговая частота (ω , s^{-1}) или любая функция от ω . Исследование такой кривой проводили, анализируя ее проекции на соответствующие плоскости. Экспериментальные зависимости R_s и X_s от частоты подвергали полиномиальному регрессивному анализу /3/. Он позволил исключить случайные ошибки определения составляющих импеданса и задать их изменение от частоты в виде аналитических функций (полиномов), которые в дальнейшем участвовали в процедуре определения кривизны проекций ЧЭСИ.

Поляризационные кривые (ПК) железного электрода в растворах серной кислоты при $pH=1, 7-4$ имеют предельный ток, величина которого уменьшается пропорционально росту pH. На участке ПК-I (до предельного тока) $(\partial \eta / \partial pH)_c = 60 \pm 5$ мВ, а в области ПК-II (за предельным током) $(\partial \eta / \partial pH)_c = -55$ мВ, что согласуется с выводами теории замедленного разряда для кислой области pH в растворах с постоянной ионной силой. Для обработки поляризационных данных так же использовали полиномиальный регрессивный анализ.

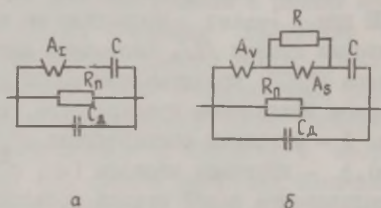
Для выявления природы предельного тока на ПК использо-

вали МВДЭ. Было установлено, что величина предельного тока зависит от частоты вращения ω и подчиняется уравнению

$$i_d = 0,62 n F c^* D^{2/3} \eta^{-1/6} \omega^{1/2},$$

где η — кинематическая вязкость, остальные обозначения общеприняты. Зависимости i_d от $\sqrt{\omega/2\pi}$ и I/i_d от $I\sqrt{\omega/2\pi}$ подчиняются уравнению прямой $Y = a_0 + a_1 X$, причем $a_0 = 0$, что говорит в пользу чисто диффузионных ограничений в объеме раствора. Поэтому импеданс Варбурга в эквивалентной электрической схеме (ЭЭС) процесса ЭВВ (рис., а) связали первоначально с диффузионными затруднениями в объеме раствора. Однако малая зависимость постоянной импеданса Варбурга (A_Σ) от pH (в опыте $(\partial A_\Sigma / \partial \text{pH})_\eta = 5$, по теории [10]) позволила предположить, что в кислых средах, так же как и в щелочных растворах, возможно проявление диффузионных затруднений на поверхности электрода /1/. В этом случае ЭЭС будет несколько сложнее (рис., б).

Рис. Эквивалентные электрические модели железного катода в разбавленных растворах серной кислоты.



В этой схеме первый импеданс Варбурга (z_v) отвечает за объемную диффузию ионов водорода, а второй z_Σ — за диффузию по поверхности адсорбированных атомов водорода $H_{\text{адс}}$. Схема (б) при $R \gg z_\Sigma$ имеет такую же ЧЭСИ как и схема (а), причем $z_\Sigma = z_v + z_\Sigma$. Возрастание суммарного диффузионного импеданса в схеме (а) будет зависеть от соотношения констант A_v , A_Σ , но в любом случае, когда они сопоставимы, A_Σ будет возрастать медленнее с ростом pH, чем по теории импеданса объемной диффузии.

Возрастание постоянной импеданса Варбурга от η (таблица) не противоречит ни природе импеданса Варбурга в растворе при неравновесных условиях протекания реакции, ни природе импеданса Варбурга поверхностной диффузии, если принять, что механизм ЭВВ в кислых растворах разряд-электрохимическая десорбция /4/. Действительно, в случае неравновесного процесса постоянная импеданса Варбурга обратно пропор-

циональна не объемной, а приповерхностной концентрации H_3O^+ , которая уменьшается с ростом η . A_B является зависимой от

Таблица

Параметры импеданса железного катода в разбавленных растворах серной кислоты (модель а, рН=1,82)

η , В	$A_{\Gamma}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$	$C, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$C_D, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_{\Pi}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
0,27	866,9	16,3	30,5	76,2
0,30	640,2	16,3	29,7	58,6
0,34	945,8	15,0	28,2	45,3
0,38	952,0	13,5	29,5	17,9
0,42	1143,3	17,5	29,0	10,6
0,455	1242,7	12,7	29,1	6,89

концентрации $H_{\text{адс}}$, которая в случае предлагаемого механизма также уменьшается с ростом η .

Л и т е р а т у р а

1. Шавкунов С.П., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Электрохимия, 1983, т.19, с.549, 706.
2. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977, с.519.
3. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983, с.257.
4. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Электрохимия, 1976, т.12, с.249, 828.

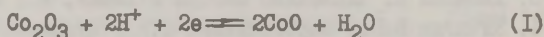
СВЯЗЬ МЕЖДУ АДсорбЦИЕЙ РАЗРЯЖАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ,
 ПОВЕРХНОСТНЫМИ РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯМИ И КИНЕТИКОЙ ВЫДЕЛЕНИЯ
 Cl_2 И O_2 НА ПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ АНОДАХ Co_3O_4

В.В.Шалагинов, Д.М.Шуб

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

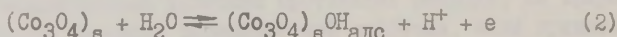
Информация о природе адсорбирующихся частиц и поверхностных окислительно-восстановительных реакций (ОВР) на пленочных металлооксидных анодах (Ti , Co_3O_4) получена с помощью циклической вольтамперометрии и зависимости дифференциальной емкости C от потенциала E . Вольтамперограммы снимались в растворах $(1-x) M NaCl+x M HCl$ или $(1-x) M Na_2SO_4+x M H_2SO_4$ при линейной развертке E со скоростью $v = 0,02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале потенциалов $0,6-1,3 \text{ В}$ (н.в.э.). Независимо от природы электролита в анодном и катодном полупериодах фиксируется два пика:

1) Размытый, с максимумом тока при потенциалах соответственно в пределах $E_1^a = 0,90-1,05$ и $E_1^k = 0,80-0,95 \text{ В}$. Наблюдается линейная зависимость $E_1^k (E_1^a)$ от pH с наклоном $\sim 0,06 \text{ В}$. Появление этих пиков и их зависимость от pH связывается с наиболее вероятной термодинамически возможной реакцией, происходящей в рамках шпинельной фазы Co_3O_4 (условно $CoO-Co_2O_3$), приводящей к изменению катионного состава на поверхности или в приповерхностном слое и формально соответствующем превращению



$$E = 0,86 - 0,059 \text{ pH}.$$

2) Пик при потенциалах, предшествующих потенциалам начала реакций выделения Cl_2 или O_2 на анодной ветви вольтамперограмм ($E_2^a = 1,23-1,30 \text{ В}$), и соответствующий ему катодный E_2^k . Исходя из линейной зависимости E_2^a (или E_2^k) от pH с наклоном $0,06 \text{ В}$, независимости токов в максимуме (I_2^a и I_2^k) от перемешивания раствора и некоторых других данных сделано предположение, что в результате разряда воды по реакции



происходит заполнение поверхности частицами $OH_{адс}$. Степень заполнения поверхности $OH_{адс}$ в хлоридных и бесхлоридных растворах, оцененная по количеству электричества под пиками и с

учетом фактора шероховатости, равным в среднем ~ 100 , составляет соответственно $\sim 0,5$ и $\sim 1,0$ монослоя.

С изложенным выше согласуются и результаты измерения зависимости C от E . Она имеет вид, типичный для полупроводника p -типа. Об образовании обедненного по свободным носителям тока слоя пространственного заряда примерно в области тех же потенциалов, при которых регистрируются пики на вольтамперограммах, свидетельствует появление двух линейных участков на $I/C^2, E$ -кривых, имеющих разные наклоны. Появление этих участков, по всей видимости, обусловлено рассмотренными окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) и адсорбционными процессами.

Изменения состава и, следовательно, состояния поверхности электрода влияет на электрокаталитическую активность электрода. Это иллюстрируется вольтамперограммами и C, E -зависимостями, полученными при изучении реакции выделения и восстановления Cl_2 . Сформированная гидроксидированная поверхность покрытий определяет их каталитическую активность в реакции выделения Cl_2 , что прежде всего отражается в зависимости скорости реакции от pH раствора. При восстановлении Cl_2 в области $I, I < E < I, 25$ В, где на поверхности присутствует $OH_{адс}$ -группы, имеется характерный максимум тока, который зависит от состава раствора, в частности pH и концентрации хлорида $[Cl^-]$. Снижение тока в максимуме $I_{макс}$ с уменьшением pH при постоянной $[Cl^-]$ и снижение $I_{макс}$ с увеличением $[Cl^-]$ при постоянном pH связывается с имеющей место конкурентной адсорбцией разряжающихся частиц на активных центрах поверхности. При $E < 0,85$ В появляется предельный ток, имеющий диффузионную природу (зависит от перемешивания). Предельному току предшествует участок, где происходит изменение состава поверхности по реакции (I) с появлением новых активных центров.

Таким образом, показано, что существует тесная взаимосвязь между поверхностными процессами, влияющими на состав и состояние поверхности и электродными реакциями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ ЛИТИЙ/НЕВОДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ С ПОЗИЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРИРОДЫ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ

Е.М.Шембель, И.М.Максюта, О.С.Ксенжек, Л.И.Недужко

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

В связи с проблемой создания химических источников тока с высокими удельными характеристиками, большое внимание уделяется электрохимическому поведению щелочных металлов, в частности лития.

Целью настоящей работы явилось изучение границы раздела литиевый электрод/электролит с помощью метода переменного тока, позволяющего на основе частотной зависимости составляющих импеданса определить параметры пассивирующей пленки, образующейся на поверхности литиевого электрода и оценить ее влияние на электрохимический процесс. Исследовалось влияние на параметры пленки таких факторов как природа соли и растворителя, присутствие двуокиси серы, время выдерживания электрода в растворе и способ обработки поверхности литиевого электрода.

Все измерения проводились в атмосфере сухого аргона. Использовались соли - перхлорат и тетрафторборат лития, растворители - пропиленкарбонат (ПК), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил (АН), γ -бутиролактон (γ -БЛ). Рабочий и вспомогательный электроды располагались параллельно. Измерения проводились по последовательной схеме замещения в диапазоне частот 200 Гц-100 кГц. Обработка импедансных измерений проводилась по методике работы [1].

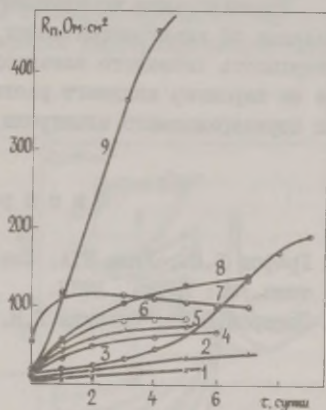
С использованием годографов в координатах зависимости $I/\omega C_p$ от R_p вычислены суммарное сопротивление и суммарная емкость пленки. Сопоставление этих величин показало, что изменение суммарной емкости пленки по мере выдерживания электрода в электролите связано не только с изменением толщины пленки, но и с изменением концентрации и подвижности носителей заряда в ней.

Суммарное сопротивление, измеренное на переменном токе, ниже, чем сопротивление пленки, измеренное на постоянном токе. Это свидетельствует о протекании процессов с различным временем релаксации, что характерно для полупроводников. В ли-

температуре имеются данные, подтверждающие полупроводниковую природу пленки /2/.

При анализе импедансных измерений использовалась эквивалентная схема, в которой учитывались параметры поверхностных уровней и пространственного заряда. Исследования показали, что основной вклад в суммарное сопротивление вносят поверхностные уровни, которые могут быть обусловлены явлениями адсорбции.

Рис. Изменение сопротивления пассивирующей пленки во времени. Электролиты: 1 - ПК+АН, 1 М LiClO_4 ; 2 - ПК+ДМФ, 1 М LiClO_4 ; 3 - ПК, 1 М LiClO_4 , 12 % SO_2 , электрод анодно обработанный; 4 - ПК, 1 М LiClO_4 ; 5 - γ -БД, 1 М LiBF_4 ; 6 - ДМСО, 1 М LiClO_4 ; 7 - ПК+ДМСО, 1 М LiClO_4 , 12 % SO_2 ; 8 - ПК, 1 М LiBF_4 ; 9 - ПК, 1 М LiClO_4 , 12 % SO_2 .



Графики изменения суммарного сопротивления пленки от времени приведены на рисунке. Как видно из рисунка, динамические характеристики сопротивления пленки сильно зависят от состава раствора. Электролит на основе смеси ПК, ДМСО, 1 М LiClO_4 , SO_2 пассивирует поверхность лития в меньшей степени, чем каждый компонент. Уменьшение сопротивления связано с растворением диметилсульфоксидом дитионата лития, который образуется при взаимодействии лития с двуокисью серы. Добавка ДМСО приводит к частичной депассивации поверхности литиевого электрода.

Проведенные исследования показали, что на поведение литиевого электрода влияет способ подготовки его поверхности. По сравнению со срезанным электродом, на анодно обработанном электроде скорость пассивации лития значительно ниже.

На основании сопоставления величины постоянной Варбурга с сопротивлением пленки и скоростью ее роста можно высказать предположения о расположении зоны роста пленки и ее

химической стабильности. В зависимости от соотношения подвижностей реагентов, участвующих в образовании пленки, зона роста пленки может проходить на границе электрод/пленка (раствор ПК, LiClO_4 , 12 % SO_2), пленка/электролит (раствор ПК+АН, LiClO_4) или в глубине пленки (раствор ПК, LiClO_4). В электролитах с добавкой АН наряду с образованием пленки идет ее химическое растворение. Соотношение скорости образования и скорости растворения обеспечивает определенную скорость роста пленки во времени.

Использование импедансных измерений позволяет получить сведения об электрохимических свойствах пленки, пассивирующей поверхность литиевого электрода, и оценить параметры, влияющие на характер анодного растворения лития и на его работу как перезаряжаемого электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
2. Поваров Ю.М., Ситнина Е.Н. Электрохимия, 1981, т.17, с.633.

АДСОРБЦИЯ n-ОКТИЛОВОГО СПИРТА НА ГРАНИ (III) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Г.Д.Шилоткач, Ю.М.Вьжиков, Г.А.Добренев

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

Исследование адсорбции n-октилового спирта на ртутном и висмутовом электродах /1,2/ показало, что для полной характеристики состояния адсорбционных слоев необходим учет ряда дополнительных факторов. По мере увеличения размеров гидрофобных радикалов в молекулах таких адсорбатов, как алифатические спирты, появляется необходимость учета возможности появления эффектов двумерной конденсации.

В настоящем исследовании излагаются результаты изучения адсорбции n-октилового спирта на грани (III) монокристаллического висмутового электрода в растворе 0,05 М K_2SO_4 с до-

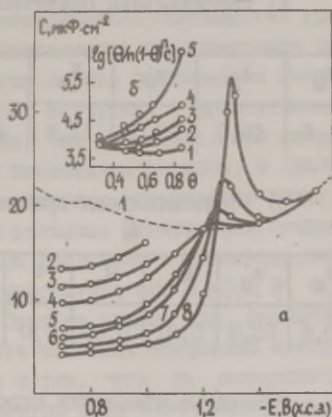
бавками адсорбата в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М. Очистка реактивов, подготовка электродов и методика измерения дифференциальной емкости электрода проводилась также, как и в работе /3/. При обработке экспериментальных результатов использовалось уравнение изотермы адсорбции Фрумкина-Дамаскина, дополненное фактором n в виде

$$C_s = \frac{\theta}{n(1-\theta)^n} \exp(-2an\theta). \quad (I)$$

Выбор значения параметра n может быть основан как на структурных соображениях (модель Стьюарта-Бриггса), так и на экспериментальных данных по измерению дифференциальной емкости электрода.

Рис. а) Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в водном растворе $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ и с добавками n -октилового спирта: 1 - 0; 2 - $0,1 \cdot 10^{-3}$; 3 - $0,2 \cdot 10^{-3}$; 4 - $0,4 \cdot 10^{-3}$; 5 - $0,8 \cdot 10^{-3}$; 6 - $1 \cdot 10^{-3}$; 7 - $1,6 \cdot 10^{-3}$; 8 - $2 \cdot 10^{-3}$ М.

б) Графическая проверка условия линейности изотермы адсорбции, n : 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4; 5 - 5 ($E = -0,7 \text{ В}$).



На рисунке, характеризующем C, E -кривые (а), полученные в присутствии n -октилового спирта, одновременно представлены результаты линеаризации изотермы адсорбции. Как показывает линейная форма уравнения (I), данные эксперимента отвечают значению $n=4$ (б).

Из таблицы видно, что молекулярно-структурное моделирование позволяет сделать выбор строения адсорбционного слоя. Модельные значения интегральных емкостей при вертикальной и горизонтальной ориентациях молекул адсорбата характеризуются величинами одного порядка, но отличными от опытного значения K .

Однако при вертикальной ориентации ($v=22 \text{ \AA}^2$) и значении $n=4$ (рис. б) необходима ассоциация большого числа молекул. В

то же время в случае горизонтальной ориентации молекул спирта на поверхности металла ($s=60 \text{ \AA}^2$) образование двойного ассоциата приводит расчеты K практически к соответствующему экспериментальному значению. Горизонтальная структура адсорбционного слоя позволяет объяснить еще более глубокое снижение емкости ДЭС при адсорбции *n*-октилового спирта на ртутном электроде ($C_d=2,2 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$; $K=3,1 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$; трехмерный ассоциат молекул) /1/.

Таблица

Данные моделирования адсорбционного монослоя
при $E=-0,7 \text{ В}$, $q=-2 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$, $\epsilon_1=12,0$
Обозначения по работе /5/.

а) вертикальная ориентация адсорбата:

d_M	d_H	s_M	K_n	$s_{оп}$	θ	K_H	$K_{оп}$	$K_{мод}$
14,5	13,0	22,0	11,8	43,5	0,50	1,49	5,79	4,79

б) горизонтальная ориентация адсорбата:

s_M	s_H	θ_H	θ_n	d	s_n	K_n	K_H	$K_{оп}$	$K_{мод}$
60,5	55,5	0,91	0,09	5,0	5,0	23,4	3,9	5,79	6,39

Указанные изменения строения адсорбционного слоя при переходе от висмута к ртути обусловлены, вероятнее всего, различной степенью взаимодействия поверхности металла с растворителем.

Л и т е р а т у р а

1. Мелик-Гайказян В.Н. Ж.физ.химии, 1952, т.26, с.1184.
2. Палым У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Электрохимия, 1966, т.2, с.664.
3. Фрумкин А.Н., Цярно М.П., Григорьев Н.Б., Палым У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1130.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
5. Добренъков Г.А., Гусева Л.Т. Электрохимия, 1975, т.11, с.1721.

РОЛЬ АДСОРБЦИИ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНА И ЕГО МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ

И.В.Щукин, Ю.Б.Васильев

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Изучены основные закономерности и кинетика адсорбции лигносульфоновых кислот (ЛСК) и ряда ароматических соединений, имитирующих отдельные фрагменты и функциональные группы лигнина: ванилинового спирта, бензойной кислоты, *p*-толилсульфоновой кислоты, 4-гидрокси-3-метоксибензилсульфоновой кислоты. Адсорбция всех изученных соединений происходит замедленно во времени и определяется кинетикой собственно процесса адсорбции, которая удовлетворительно описывается уравнением Рогинского-Зельдовича. Зависимость стационарного заполнения от объемной концентрации хорошо описывается изотермой Темкина. Адсорбируемость всех изученных ароматических веществ довольно высока, но ниже, чем у бензола, что связано с тем, что она определяется бензольным кольцом, и наличие заместителей создает дополнительные стерические затруднения для адсорбции бензольным кольцом. Зависимость стационарного заполнения от потенциала платинового электрода имеет вид колоколообразной кривой с максимумом при $E_r \approx 0,2$ В, т.е. в области адсорбции водорода. Подобие кривых для различных ароматических веществ и близость констант скоростей адсорбции подтверждают предположение о том, что на поверхности платинового электрода адсорбируется один и тот же фрагмент молекулы, которым в данном случае может быть лишь бензольное кольцо. При $E_r > 0,2$ В наблюдается снижение стационарного заполнения поверхности платинового электрода, если при каждом потенциале адсорбция происходила на чистой поверхности. В зависимости от природы заместителя, главным образом от его полярности, этот спад начинается при более или менее анодных значениях и происходит более или менее круто.

Если же адсорбцию провести при потенциале максимальной адсорбции, а затем потенциал скачкообразно изменить в анодную сторону, выдерживая при каждом новом значении время, равное времени адсорбции, то легко видеть, что полученная кривая не совпадает со стационарной.

При скачкообразном изменении потенциала от потенциала

максимальной адсорбции к более положительным значениям $E_r > I$ В наблюдается линейное уменьшение заполнения с ростом логарифма времени выдержки вследствие электроокисления хемосорбированных частиц. Тафельские зависимости для окисления хемосорбированных частиц всех изученных веществ при постоянном заполнении поверхности имеют наклон порядка 100–125 мВ. Скорость окисления определяется потенциалом электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, т.е. зависит от заполнения хемосорбированными кислородсодержащими частицами, образовавшимися из воды при данном E_r . Таким образом, в замедленной стадии электроокисления хемосорбированных частиц ЛСК и других ароматических соединений, моделирующих лигнин, участвует частица, образующаяся в предшествующей быстрой электрохимической стадии из растворителя. В этой области потенциалов такой частицей является $OH_{адс}$. Так как электроокисление всех изученных веществ с заметной скоростью начиналось в области потенциалов, когда заполнение поверхности $OH_{адс} > 0,1$, наблюдается тафельский наклон около 120 мВ, т.е. вдвое больший, чем при окислении метанола, что согласуется с работой [1].

Хотя заполнение поверхности платинового электрода в области потенциалов окисления мало, процесс в стационарных условиях протекает через стадию адсорбции, о чем свидетельствует дробная степень в уравнении $i = ko^{\beta}$. Зависимость скорости окисления от pH имеет такой же характер, что и для окисления хемосорбированных частиц. Этот факт говорит об участии одной из форм адсорбированного кислорода в процессе окисления.

Л и т е р а т у р а

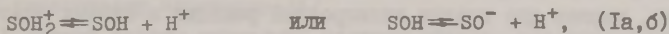
1. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б., Хазова О.А., Бескоровайная С.С. В кн.: Топливные элементы. М.: Наука, 1968, с.198.

ЗАВИСИМОСТЬ ψ_1 -ЭФФЕКТА И КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ
ХЛОРА И КИСЛОРОДА ОТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ
НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Р.Г. Эренбург

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Известно, что поверхность окислов переходных металлов, например, RuO_2 в водных растворах гидратирована. Экспериментально установлено также, что эти гидраты могут участвовать в кислотно-основном равновесии типа



где S - активное место. Нами было предположено, что заряженные группы, обязательно участвующие в равновесии (в выражениях (I) это SOH_2^+ и SO^-), определяют значение ψ_1 -потенциала в плоскости расположения зарядов. Это предположение позволяет объяснить, в частности, дробные порядки хлорной и кислородной реакций на ОРТА по H^+ , наблюдаемые в широком интервале рН.

Пусть реализуется, например, (Ia). Тогда условием термодинамического равновесия будет

$$RT \ln \theta_+ + F \psi_1 = RT \ln \theta_0 + RT \ln a_{H^+} + \text{const} \quad (I)$$

где θ_+ и θ_0 - степени покрытия поверхности группами SOH_2^+ и SOH ; $\theta_+ + \theta_0 = 1$, откуда

$$\theta_0 / (1 - \theta_0) \sim a_{H^+}^{-1} \exp(\psi_1 F / RT) \quad (2)$$

Из (2) следует, что в области средних заполнений справедливо

$$\psi_1 \approx \text{const} + RT / F \ln a_{H^+} \quad (3)$$

Используя условие электронейтральности

$$K(E - \psi_1) = A \theta_{A^-} - B \theta_+,$$

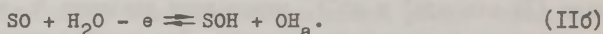
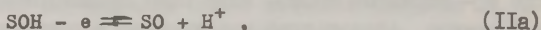
где K и E - интегральная емкость и потенциал электрода, θ_{A^-} - степень покрытия адсорбированными анионами, можно из уравнения (2) получить соотношение

$$\theta_0 / (1 - \theta_0) \sim a_{H^+}^{-1} \exp(-a \theta_0) \exp(EF / RT),$$

где $a \equiv B/K$, которое идентично логарифмической изотерме адсорбции. Анализ показывает, что вследствие этого линейность

зависимости $\psi_1(\text{pH})$, т.е. соотношение (3) соблюдается в широкой области pH, причем ψ_1 весьма слабо зависит от потенциала электрода. С помощью этих закономерностей можно объяснить понижение адсорбции анионов и возрастание адсорбции катионов, наблюдающиеся при увеличении pH, а также практически независимость адсорбции ионов от потенциала окисного электрода.

Зависимость ψ_1 от pH непосредственно влияет на кинетику реакций, в частности, хлорной и кислородной, протекающих на окисной поверхности. Было установлено, что первые стадии этих реакций представляют собой окисление активного места, и их продукты участвуют затем в медленной стадии реакции. Например, первые две стадии кислородной реакции в кислых растворах можно представить в виде



Отсюда видно, что ψ_1 -потенциал относится к плоскости, которая может совпадать с центрами разряжающихся частиц.

Формально-кинетический анализ показывает, что учет зависимости ψ_1 от pH приводит к дробному порядку реакции по H^+ , равному в данном случае $r(\text{H}^+) = 1 + \beta$, где β — истинный коэффициент переноса медленной стадии. То же выражение для порядка получается и для щелочных растворов, если учесть зависимость от ψ_1 -потенциала приповерхностной концентрации OH^- , вероятно, участвующих в медленной стадии.

Зависимость ψ_1 от pH в значительной мере определяет специфику кинетических закономерностей на окисных электродах и должна также учитываться при термодинамическом анализе протекающих на них процессов.

АДСОРБЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
НА МОДЕЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ И
НА ОПЛАВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю.И.Эрлих, Т.Э.Эрлих, Э.И.Луст

Тартуский государственный университет

При изучении адсорбции пиридина /1/, сложных эфиров /2/ и кетонов /3/ на оплавленной поверхности висмутового электрода было обнаружено явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов, обусловленное поликристаллической природой поверхности электрода /4/.

В данной работе адсорбция сложных эфиров исследовалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E на гранях (001), (111), ($\bar{1}0\bar{1}$), (01 $\bar{1}$) и на модельных поликристаллических (ПК) электродах висмута, поскольку в результате электронографических исследований ранее установлено, что на оплавленной поверхности висмута входят в основном названные грани /4/.

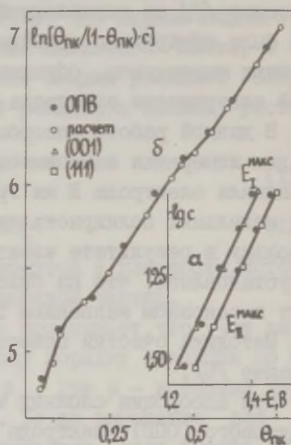
Методика очистки веществ и проведения измерений описана ранее /5/.

При адсорбции сложных эфиров на оплавленной поверхности висмутового (ОПВ) электрода на C, E -кривых образуются два катодных максимума, также как и на C, E -кривых модельного электрода, поверхность которого состоит из области грани (111) и грани (01 $\bar{1}$). Зависимости потенциалов более положительных пиков $E_I^{\text{макс}}$ и более отрицательных пиков $E_{II}^{\text{макс}}$ от логарифма концентрации пропилацетата (ПА) (кривые 1 и 2 на рисунке) и бутилацетата (БА) на C, E -кривых ОПВ электрода почти совпадают с соответствующими $E^{\text{макс}}, \lg c$ -кривыми для граней (001) и (111), изображенные также на рисунке. По всей вероятности, первый максимум на C, E -кривой ОПВ электрода описывает адсорбцию-десорбцию ПА на области грани (001) или ($\bar{1}0\bar{1}$) ($E^{\text{макс}}, \lg c$ -кривые для граней (001) и ($\bar{1}0\bar{1}$) совпадают), а второй - адсорбцию-десорбцию на грани (111) ПК поверхности. Согласно этим данным, поверхность ПК электрода эквипотенциальна и при адсорбции органических соединений на электродах.

Проведенный анализ показал, что на экспериментальных изотермах, рассчитанных по модели параллельных конденсаторов, наблюдается задержка при степенях заполнения ПК поверх-

ности $0,4 < \Theta_{ПК} < 0,6$. Весьма вероятно, что проявлению задержки на изотермах и расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов благоприятствует макроскопическая природа кристаллографической гетерогенности поверхности висмутовой капли, поскольку при адсорбции органических соединений на равномерно неоднородной поверхности аналогичные явления отсутствуют /6/, но эти явления обнаружены при адсорбции ПА и БА на модельных ПК электродах.

Рис. Зависимость потенциала адсорбционно-десорбционных максимумов от логарифма концентрации ПА (а); изотерма адсорбции БА на оплавленной поверхности висмутового электрода (б).



Использование уравнения Фрумкина в координатах зависимости $\Theta_{ПК}$ от $y=c/c_0=0,5$ для определения аттракционной постоянной и константы адсорбционного равновесия по форме адсорбционной изотермы необосновано, так как на каждом однородном участке макрополикристаллической поверхности (МПКП) электрода адсорбция подчиняется уравнению Фрумкина, а общая степень заполнения $\Theta_{ПК}$ определяется как сумма $\sum \Theta_{ПК} = X_i \Theta_i$ (I), где X_i - доля поверхности, занятая гранью i , Θ_i - степень заполнения на грани i . Согласно уравнению (I), величины $\Theta_{ПК}$ и $c_{\Theta_{ПК}}=0,5$ для МПКП электрода зависят от доли выхода граней и являются усредненными, поэтому и рассчитанные по изотерме Фрумкина адсорбционные параметры являются кажущимися.

Для анализа экспериментальных изотерм адсорбции органических молекул на поверхности висмутовой капли целесообразно применить выпрямляющие координаты зависимости $\ln[\Theta_{ПК}/(1-\Theta_{ПК})c]$ от $\Theta_{ПК}$. Как видно из рисунка, изотермы состоят из двух практически линейных участков, отвечающих, соответственно, преимущественному заполнению более поверхностно-активных участков (граней) при низких $\Theta_{ПК}$, и заполнению менее поверхностно-активных участков ПК поверхности (граней) при высоких $\Theta_{ПК}$.

На изотермах для каплевидного висмутового электрода наблюдается загиб при степенях заполнения $0,45 < \theta_{\text{ПК}} < 0,6$, как и на изотермах для модельного ПК электрода, поверхность которого состоит из области грани (III) ($X_1=0,5 \pm 0,05$) и грани (011̄). Поскольку начало загиба на изотермах для модельного ПК электрода зависит от отношения X_1/X_2 , то по форме изотермы для каплевидного висмутового электрода можно приблизительно оценить доли выхода основных граней на поверхности ($X_{\text{акт}} \approx 0,45$, $X_{\text{неакт}} \approx 0,55$).

В отличие от рассчитанных по уравнению Фрумкина и по уравнению (I) теоретических изотерм, экспериментальные изотермы для каплевидного висмутового и модельного ПК электродов на начальном участке ($0,03 < \theta_{\text{ПК}} < 0,15$) нелинейны и искривляются в направлении пониженных значений $\ln[\theta_{\text{ПК}}/(1-\theta_{\text{ПК}})c]$. Совпадения опытной и рассчитанной изотерм можно добиться только с учетом поправок в виде a'_3 и V'_3 , описывающих влияние дефектов и границы раздела между гранями, а также адсорбцию БА на термодинамически неравновесных гранях и переходных межкристаллитных областях, которые наряду с макроскопическими монокристаллическими плоскостями встречаются на поверхности каплевидного висмутового электрода /4/. Приведенная на рисунке экспериментальная изотерма БА моделирована на поверхности электрода, состоящей из трех областей, со следующими характеристиками: $X_1=0,35$; $a_1^0=1,63$; $V_1^0=110 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$; $X_2=0,60$; $a_2^0=-1,45$; $V_2^0=85 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$; $X_3=0,05$; $a_3^0=1,80$; $V_3^0=180 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$. Поскольку величины a_1^0 и V_1^0 практически совпадают с соответствующими значениями для грани (101̄) ($a_{(101\bar{1})}^0=1,53$ и $V_{(101\bar{1})}^0=104 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$), а величины a_2^0 и V_2^0 с соответствующими значениями для грани (001) ($a_{(001)}^0=1,35$; $V_{(001)}^0=85 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$), то можно предположить, что на ОПВ электрода выходят именно эти грани. Этот результат находится в полном согласии с данными работы /7/, где установлено, что на ОПВ электроде имеются монокристаллические области с миллеровскими индексами (101̄), (001) и (III), их доли $X_i=0,30$; $0,55$ и $0,15$, соответственно. Значения аттракционной постоянной a'_3 и константы адсорбционного равновесия V'_3 должны превышать соответствующие параметры для граней модельного ПК и ОПВ электродов.

Проведенный нами анализ многочисленных данных показал, что при адсорбции сложных эфиров и кетонов на ОПВ электроде в большинстве случаев на изотермах наблюдается задержка при степенях заполнения поверхности $0,4 < \theta_{\text{ПК}} < 0,6$, свидетельствующая о том, что при определенных условиях затвердевания

расплавленного висмута поверхностная структура электрода (соотношение граней) является относительно хорошо воспроизводимой.

Л и т е р а т у р а

1. Сальве М., Адумаа А., Палым У. Уч.зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 289, с.54.
2. Эрлих Ю.Й., Эрлих Т.Э., Палым У.В. Электрохимия, 1975, т. II, с.1009.
3. Эрлих Ю.Й., Палым У.В. Электрохимия, 1974, т.10, с.1866.
4. Эрлих Ю.Й., Цярная М.П., Эрлих Т.Э., Палым У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с.342.
5. Палым У.В., Цярная М.П., Сальве М.А. Электрохимия, 1977, т. 13, с.873.
6. Батраков В.В., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1975, т.11, с. 956.
7. Луст Э.Й., Сальве М.А., Палым У.В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VII. Материалы Всесоюзного симпозиума. Изд. Тартуского ун-та, 1985, с.210.

ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ ФРУМКИНА И РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

А.Б.Эршлер, И.М.Левинсон

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Адсорбцию молекул из газовой фазы на жесткой решетке описывает в простом случае изотерма Фрумкина. Но если молекула занимает m узлов такой решетки, то в предположении о хаотическом распределении молекул по поверхности получается изотерма

$$\bar{\alpha}_2 = \frac{\theta [1 - \theta(m-q)/m]^{m-1}}{\rho m (1-\theta)^m} \exp[-2qa\tilde{\theta} - a(n-q)\tilde{\theta}^2], \quad (1)$$

$$\tilde{\theta} = q\theta/m [1 - \theta(m-q)/m],$$

где \tilde{a}_2 - активность адсорбата в объемной фазе, число q определяется через число узлов решетки - ближайших соседей молекулы адсорбата qz и координационное число узла z, ρ - функция z и симметрии молекулы. При не слишком больших степенях заполнения Θ ход формулы (1) с хорошей точностью описывается приближенным уравнением Флори-Хаггинса, но со смещенной оценкой аттракционной постоянной a

$$\tilde{a}_2 = \frac{\Theta}{\rho m (1-\Theta)^m} \exp \left[-2q \left(\frac{q}{n} \right) a \Theta - \frac{(n-1)(n-q)}{n^2} \Theta \right] \quad (2)$$

Рассмотрение выражения для числа размещений P молекул по поверхности, используемого при выходе этих уравнений, показывает, что в случае молекул простой симметричной формы при достаточно больших Θ это число в расчете на один узел оказывается меньше 1. Иными словами, такие степени заполнения недостижимы при хаотическом распределении по поверхности, и можно ожидать перехода к упорядоченному расположению. При еще больших Θ становится справедливой изотерма Фрумкина независимо от m . Согласно теории плоских решеток [1-3] переход к упорядоченному распределению носит в ряде случаев характер фазового перехода 2-го рода; изотерма адсорбции двухступенчатая.

Поверхность воды можно представить как срез поперек пакета цепочек тетраэдрических атомов кислорода, связанных между собой водородными связями. Жесткость структуры (набора структур) обеспечена тем, что обрыв водородных связей - основная причина большого поверхностного натяжения воды. Сеченные цепи молекул H_2O близко к поперечному сечению алифатической цепи, и такая модель оправдывает применение приведенных выше изотерм адсорбции для описания адсорбции из водного раствора после переопределения параметров. Известным образом изменяется смысл аттракционной постоянной /4/. Вместо активности \tilde{a}_2 нужно использовать функцию $q = \tilde{q} / (\tilde{a}_1)^{m_v}$, где \tilde{a}_1 - активность растворителя, m_v - отношение молекулярных объемов растворителя и адсорбата. В экспоненте правой части этих изотерм появится дополнительное слагаемое $-2m a_h \Phi_2$, (Φ_1 - объемная доля вещества в растворе), где a_h учитывает взаимодействия адсорбата с раствором. В разбавленных растворах этот член близок к нулю и значения a_h не известны. Однако при симметричном выборе стандартных состояний и $m=1$ адсорбционный коэффициент B изотермы определяется формулой

$$\ln B = (\epsilon_{O_1} - \epsilon_{O_2}) / RT \Gamma_{\infty} - a - a_h \quad (3)$$

где σ_{01} — межфазное натяжение границы ртуть/жидкость. Мы нашли с помощью этой формулы a_n для ряда спиртов, кислот и сложных эфиров (от -I до 3), пользуясь данными Дамаскина с со-трудниками.

Предсказанный теорией жестких решеток фазовый переход 2-го рода, по видимому, был впервые обнаружен нами при изучении адсорбции 5-бром-2-ацетилтиофена (БАТ) на ртути методом кривых заряжения. Была получена двухступенчатая изотерма адсорбции /5/, причем величина предельной адсорбции $2,5 \cdot 10^{-6}$ М. м⁻² — соответствовала планарной ориентации молекул этого соединения. Появление второй ступени на изотерме не сопровождается дальнейшим понижением емкости электрода ($C_{\text{мин}} = 13,4 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при -0,5 В), но вызывает резкое увеличение того компонента сигнала электроотражения ($\Sigma 0$), которая отвечает появлению на поверхности планарно ориентированных молекул (правда, измерения $\Sigma 0$ проводились нами /6/ в тех же растворах, но на свинце). Появление второй ступени изотермы не связано, таким образом, с переходом к перпендикулярной ориентации. Точка фазового перехода приходится на значения $\Theta = 0,8$, $V_g = 4-5$. Крутизна изотермы в окрестностях этой точки больше, чем в теоретических решениях /2,3/, возможно, потому, что последние не учитывали межмолекулярных взаимодействий.

Итак, на границе ртуть/водный раствор обнаружена нетривиальная особенность изотермы адсорбции, предсказанная теорией жестких решеток. Расчеты константы a_n также дали разумные результаты, хотя при этом использовались данные по адсорбции из разбавленных растворов совместно с поверхностным натяжением органической фазы. Это указывает, что уравнения, полученные методами теории жестких решеток, в частности, изотерма Фрумкина, описывают данную жидкую границу с точностью до числа при одном потенциале. Если же эти изотермы точно описывают эксперимент при нескольких значениях электрической переменной, то они конгруэнтны относительно этой переменной. Неконгруэнтность экспериментальных изотерм означает, что параметр решетки не остается постоянным.

Л и т е р а т у р а

1. Bellemans A., Wigam R.E. J.Chem.Phys., 1967, v.46, p.2922.
2. Baxter R.J. Exactly solved models in statistical mechanics. London: Academ.Press, 1982, 486 p.

3. Gaunt D.S. J.Chem.Phys., 1967, v.46, p.3237.
4. Schuchowitzky A. Acta Physicochim.URSS, 1949, v.19, p.176.
5. Левинсон И.М., Эршлер А.Б., Тедорадзе Г.А., Кноц Л.Л., Кушнев В.В. В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с.181.
6. Эршлер А.Б., Фунтиков А.М., Левинсон И.М. Электрохимия, 1982, т.18, с.1577.

ПАРАМЕТРЫ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ
НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РАСТВОРОВ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Э.К.Юриадо

Тартуский государственный университет

В работе /1/ была исследована специфическая адсорбция анионов в системе $0,1m \text{ LiX} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$ в диметилсульфоксиде (ДМСО), где X обозначает поверхностно-активный анион Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и NO_3^- , m показывает его долю в смеси с общей постоянной концентрацией $c=0,1 \text{ M}$. Было установлено, что адсорбция анионов I^- и Br^- приводит к перезарядке поверхности висмута при всех изученных m и зарядах электрода q, а заряд специфической адсорбции q_1^1 для анионов NO_3^- до абсолютной величины ниже заряда электрода даже при самых высоких изученных значениях q и m. Адсорбция анионов Cl^- и Br^- имеет место в области перезарядки поверхности электрода специфически адсорбированными анионами. Целью настоящей работы является установление основных адсорбционных параметров.

С этой целью нами были выбраны видоизменения вириальной изотермы

$$F_v = \ln(q_-^1/zmc) = \ln \beta_v - 2B_v q_-^1/z \quad (1)$$

$$F_1 = \ln(q_-^1/zmc) + zF \psi_o/RT = \ln \beta_1 - 2B_1 q_-^1/z \quad (2)$$

В этих уравнениях β_v и β_1 обозначают соответственно константу адсорбционного равновесия, B_v и B_1 - вторые вириальные коэф.

коэффициенты, ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

Зависимости F_v от q_1^1 для всех исследованных анионов оказались прямыми. В таблице приведены значения $a_v = \ln \beta_v$ и B_v (для $q = 4$ мкКл.см⁻²). Применение изотермы (2) обосновано при условии $|q_1^1| < |q_1|$, которое выполняется только для анионов NO_3^- , но так как значения q_1^1 анионов NO_3^- несколько искажены из-за небольшой адсорбции ClO_4^- при $q \geq 0$ /I/, то параметры изотерм (1) и (2) для NO_3^- в основном являются ориентировочными.

Исследованием строения двойного слоя в условиях сильной специфической адсорбции в различных растворителях обнаружено наличие ионных ассоциатов в плотном слое и расчет значений ψ_0 без учета ионной ассоциации приводит к искаженным результатам. С целью определения истинных адсорбционных параметров был рассчитан заряд катионов q_+^1 , входящих в состав ионных ассоциатов в плотном слое, в зависимости от q_1^1 . Было установлено, что значения q_+^1 возрастают с ростом q_1^1 и составляют примерно одну треть из q_1^1 и мало зависят от природы адсорбированного специфически аниона. Истинные параметры адсорбционного равновесия, не зависящие от c , были определены по формулам /2/

$$B = B_v - \sqrt{4A^2 c + q^2}, \quad \ln \beta = \ln \beta_v + zF\psi_0 / RT. \quad (3)$$

Полученные значения B (при $q = 4$ мкКл.см⁻²) приведены в таблице.

Таблица

Зависимость параметров адсорбции ионов от природы растворителя

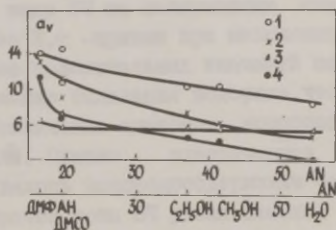
Растворитель	Параметр	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SCN ⁻	NO ₃ ⁻
ДМСО	B_v^*	860	900	500	980	1000
	B	540	580	180	660	680
	a_v	10,8	9,2	6,8	7,4	1,4
ДМФ	B_v	1000	1000	980	800	680
	a_v	14,0	13,1	11,0	6,4	3,2
АН	B_v	900	620		360	
	a_v	14,7	11,1		5,6	

* B_v и B даны в А².ион⁻¹.

Параметры изотермы (I) в таблице показывают, что полученные в ДМСО данные в общих чертах близки к соответствующим результатам в диметилформамиде (ДМФ) и ацетонитриле (АН). Как следует из таблицы, отталкивательное взаимодействие адсорбированных галогенидов в ДМСО слабее, чем в ДМФ, а для анионов SCN^- и NO_3^- несколько сильнее по сравнению с растворами в ДМФ. Надо подчеркнуть, что все приведенные в таблице значения V значительно выше, чем в водных растворах (например, для I^- $V_v = 410 \text{ \AA}^2 \cdot \text{ион}^{-1}$ при $q = 4 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$). Это связано с ослаблением экранирующего действия катионов диффузного слоя на отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными ионами при переходе от водной среды к органическим растворителям /3/. По сравнению с литературными данными для анионов Br^- на границе $\text{Hg}/\text{ДМСО}$ /4/ на обоих электродах имеет место общая тенденция возрастания V_v при переходе от ДМСО к ДМФ, однако значения V_v на висмуте несколько выше.

Значения a_v , характеризующие прочность адсорбционной связи, заметно зависят от природы аниона и возрастает в последовательности $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Увеличение поверхностной активности галогенидных ионов в среде ДМСО в таком же ряду установлено и на ртутном электроде /5/. Сопоставление значений a_v на висмуте в различных растворителях свидетельствует о том, что a_v в ДМСО ниже, чем в ДМФ и АН, однако выше, чем в воде и в этаноле. Такое соотношение значений a_v является результатом как усиления взаимодействия молекул растворителя с висмутом в ряду $\text{АН} \leq \text{CH}_3\text{OH} \leq \text{H}_2\text{O} < \text{ДМСО} < \text{ДМФ}$, так и различной сольватацией анионов молекулами ДМСО по сравнению с ДМФ и АН. Согласно работам /6,7/, взаимодействие растворенного вещества с растворителем можно частично рассматривать как образование донорно-акцепторной связи между растворенным

Рис. Зависимость параметра a_v от акцепторного числа АН растворителя для ионов 1 - I^- , 2 - Br^- , 3 - SCN^- , 4 - Cl^- .



веществом и растворителем и полуколичественно можно характеризовать акцепторным числом. Чем выше акцепторное число растворителя, тем сильнее его молекулы сольватируют частицы, являющиеся донорами электронной пары. На рисунке значения a_v сопоставлены с акцепторными числами ΔN различных растворителей. Как видно, с увеличением ΔN прочность адсорбционной связи анионов с висмутом ослабляется, а ход изменения a_v с ΔN заметно зависит от природы аниона. Из рисунка следует, что разница в прочности адсорбционной связи является наибольшей для анионов Cl^- молекулами протонных и апротонных растворителей. С ростом размеров ионов различия в сольватации уменьшаются и адсорбируемость анионов SCN^- мало зависит от природы растворителя.

Л и т е р а т у р а

1. Юриадо Э.К., Палым У.В. Электрохимия, 1977, т.13, с.454.
2. Вьяртну М.Г., Палым У.В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 110.
3. Дамаскин Б.Б., Ганжина И.М. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1540.
4. Северова Т.А., Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б. Электрохимия, 1973, т.9, с.873.
5. Payne R. J.Amer.Chem.Soc., 1967, v.89, p.489.
6. Gutmann V. Electrochim.Acta, 1976, v.21, p.661.
7. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Успехи химии, 1979, т.48, с. 1747.

ВЛИЯНИЕ ТОКА ВЧ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО И АНОДНОГО ПРОЦЕССОВ НА СТАЛИ УВА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Л.К.Ягунова, С.М.Белоглазов

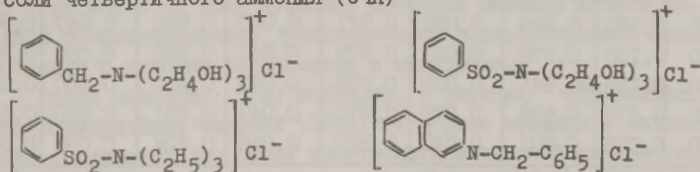
Калининградский государственный университет

В настоящей работе исследовано влияние тока ВЧ, наложением которого можно уменьшить коррозию и наводороживание стали, и органических ингибиторов на кинетику катодного выделения водорода и анодного растворения стали УВА в нейтральной среде. Температурно-кинетическим методом определена природа электродной поляризации. Критериями при определении замедленной стадии, которые использовались в работе, являлись величина энергии активации $E_{эфф}$, графическая зависимость $E_{эфф}$ от E и основные параметры, характеризующие электродные реакции, коэффициенты α и β и предлогарифмический коэффициент b в уравнении Тафеля. Токи обмена рассчитывались из уравнений:

$$- \eta_k = (-2,3RT/\alpha zF) \lg i_0 + (2,3RT/\alpha zF) \lg i_k$$

$$\eta_a = (-2,3RT/\beta zF) \lg i_0 + (2,3RT/\beta zF) \lg i_a$$

В качестве органических ингибиторов исследовались некоторые соли четвертичного аммония (СЧА)



При исследовании влияния тока ВЧ на поляризацию стальных образцов было замечено, что E, τ - кривые при наложении тока ВЧ смещаются в область более положительных значений потенциалов, уменьшается перенапряжение выделения водорода, что казалось бы должно привести к увеличению адатомов водорода на поверхности и в глубине металла. Однако пластичность при скручивании, по которой оценивалось водородосодержание стали, в случае прохождения через образец тока ВЧ увеличивается от 38 до 70 %, что свидетельствует об уменьшении концентрации абсорбционного водорода под действием тока ВЧ. Наблюдаемое явление, видимо, можно объяснить влиянием тока ВЧ на два про-

цесса: 1) процесс разряда молекул воды, 2) десорбция водорода из металла. Причем влияние его на скорость десорбции водорода из металла выражено более резко, что может быть связано с возможностью отрыва водорода от дислокаций под действием тока ВЧ.

Как показали проведенные исследования, введение в электролит СЧА вызывает смещение потенциала катодно поляризуемой стали в электроотрицательную сторону, увеличивает перенапряжение катодной и анодной реакций и уменьшает значения токов обмена. Так, если ток обмена в 3 % растворе NaCl на стали для анодного процесса составляет $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, то при введении в электролит добавки № 4 он уменьшается до $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. СЧА – катионоактивные добавки и их взаимодействие с поверхностью металла должно быть обусловлено преимущественно физической адсорбцией, определяющейся электростатическим притяжением. Однако, как показали исследования, эти соединения проявляют различный ингибирующий эффект в зависимости от их молекулярной структуры, т.е. для них характерна и специфическая адсорбция.

Таблица

Основные параметры, характеризующие катодную реакцию
 $E = -0,85 - -1,15 \text{ В}$

t°, C	Без добавок		Добавка 1		Добавка 2		Добавка 4	
	α	β	α	β	α	β	α	β
20	0,105	0,895	0,029	0,971	0,040	0,960	0,047	0,953
30	0,130	0,870	0,021	0,979	0,046	0,956	0,050	0,969
40	0,159	0,841	0,025	0,975	0,047	0,953	0,050	0,950
50	0,172	0,828	0,028	0,972	0,049	0,951	0,090	0,910
60	0,199	0,801	0,040	0,960	0,066	0,934	0,098	0,902

Исследование замедленной стадии при катодном процессе показали, что при введении органических соединений возможна замена одной лимитирующей стадии на другую. Так, если в области потенциалов от $-0,85$ до $-1,15 \text{ В}$ замедленной стадией является подвод вещества к электроду, то при введении в электролит ингибиторов лимитирующей становится стадия перехода (таблица).

Для анодного процесса в электролите без ингибиторов и при введении СЧА значения $E_{эфф}$ изменяются от 12 до 20 кДж·моль⁻¹, значения коэффициента β много меньше единицы ($\sim 0,023$),

что соответствует концентрационной поляризации.

Из результатов работы следует, что при наложении тока ВЧ ингибирующий эффект исследованных СЧА увеличивается, что, видимо, связано с влиянием тока ВЧ на строение двойного электрического слоя, а, следовательно, и условия адсорбции органических соединений на стали.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ, КАТИОНОВ И КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ, РОДИИ, ИРИДИИ И ИХ СПЛАВАХ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА

А.А.Яковлева, И.Л.Кувшинова, Е.А.Наживин, Я.М.Колотыркин

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

Для выяснения связи электрокаталитических свойств поверхности Pt, Rh, Ir и их сплавов со свойствами сложных по составу адсорбционных слоев, сформированных в процессах окислительного синтеза при высоких потенциалах, например, пероксисульфата, перкарбоната и других, проведено систематическое изучение характера адсорбированного кислорода, анионов и катионов на этих металлах методами меченых атомов, катодной потенциодинамики, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и импеданса.

Ранее показано, что, например, в реакции образования пероксисульфата аммония (ПДСА) изученные металлы и сплавы резко различаются по своей электрокаталитической активности, наиболее активна Pt - выход по току ПДСА 80 %, для Rh и Ir выход по току составляет всего 6-10 %. Сплавы Pt-Rh, Pt-Ir с низким содержанием Rh и Ir активнее Pt, селективность на этих электродах выше, чем на Pt почти на 10 %.

На основании исследования состава и свойств поверхностных адсорбционных слоев было показано, что электрокаталитическая активность для изученных систем находится в прямой связи с количеством и прочностью связи адсорбированных анионов, кислорода и катионов.

Зависимости адсорбции анионов I⁻ от потенциала на всех металлах и сплавах носят сложный полиэкстремальный характер,

как это видно из рис., а, где показана адсорбция прочносвязанных сульфатных частиц, оставшихся на электроде после 5-минутной отмычки электрода в воде после прекращения поляризации.

Для Rh и Ir (кривые 5,6) эти зависимости близки между собой и существенно отличаются от таковой для Pt (кривая 1) по

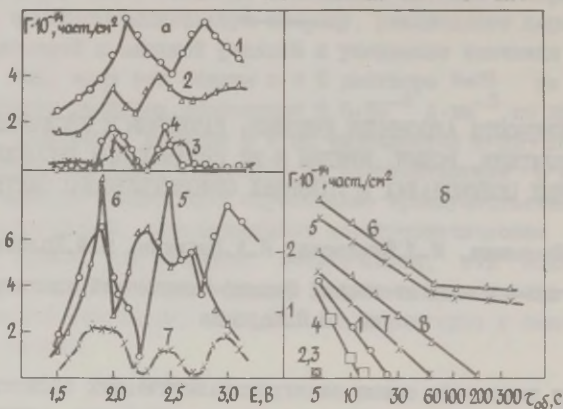


Рис. а - Зависимость величины адсорбции сульфатных частиц от потенциала окисления для Pt (1), Pt-10 % Rh (2), Pt-3 % Rh (3), Pt-5 % Ir (4), Rh (5), Ir (6) в 3,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,1$ М H_2SO_4 и для Rh в растворе с добавкой 10^{-2} М NH_4CNS (7).

б - Зависимость количества необменявшихся частиц от времени обмена при $E_{\text{ок}} = E_{\text{обм}} = 2,8$ В для Pt (1), Pt-3 % Rh и Ir (2,3), Pt-10 % Rh (4), Rh (5), Ir (6) в 3,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,1$ М H_2SO_4 и в присутствии 10^{-2} М NH_4CNS для Rh (7) и Ir (8).

положению точек экстремумов, более резким изменением величины адсорбции с потенциалом и наличием большего количества прочносвязанных частиц. На низколегированных сплавах (кривые 3,4) зависимости Γ от E сильно сглажены, причем в области эффективного синтеза ПДСА выше 2,5 В на этих электродах обнаруживается исчезающе малое количество прочносвязанных частиц (сотые доли монослоя). Существенно, что введение в раствор промотирующей добавки роданида аммония, повышающей выход по току ПДСА на Rh и Ir до 50-60 %, сопровождается резким (в 2-3 раза) снижением величины адсорбции сульфат-ионов и сглаживанием адсорбционных экстремумов (кривая 7).

О прочности связи адсорбированных частиц с поверхностью можно судить по скорости их изотопного обмена на одноименные ионы раствора в процессе поляризации (рис. 5, б) и по энергии связи электронов на уровне ν_{2p} (таблица). Видно, что с наибольшей скоростью обмен проходит на низколегированных сплавах (за 5 с, кривые 2-4) и с наименьшей - на Rh и Ir (кривые 5, 6), для которых при потенциалах окисления выше 2,4 В около 30 % частиц не обмениваются даже после многочасовой анодной поляризации. Из таблицы следует, что для аноднополяризованных Rh и Ir энергия связи электронов на уровне ν_{2p} возрастает почти на 1 эВ по сравнению с величиной, характерной для сульфат-иона на Pt и снижается на 0,4 эВ для низколегированных сплавов и в присутствии промотирующих добавок.

Таблица

Зависимость энергии связи электронов на уровне ν_{2p} от материала электрода и состава раствора

Электрод	$E_{св}$ на уровне ν_{2p} , эВ	Электрод	$E_{св}$ на уровне ν_{2p} , эВ
Pt	168,8	Ir	169,6
Pt в присутствии NH_4CNS	168,4	Rh	169,7
Pt-3 % Rh	168,4	Rh в присутствии NH_4CNS	169,0

Методом РФЭС с угловым разрешением изучена также адсорбция катионов и распределение частиц в поверхностном слое. Например, в процессе синтеза персульфата аммония максимальное количество катионов NH_4^+ зафиксировано на низколегированных сплавах и не обнаружено на Rh и Ir. Показано также, что катионы располагаются ближе к слое адсорбированного на поверхности металла кислорода, чем сульфат-ионы.

Импульсным потенциодинамическим методом установлено, что состав и свойства оксидных слоев на Rh и Ir, образующихся в процессе синтеза ПДСА, существенно отличаются от Pt. Хемосорбированный кислород на поверхности этих металлов при потенциалах выше 1,8 В присутствует в виде двух форм, одна из которых связана с поверхностью намного слабее, а другая - заметно сильнее, по сравнению с Pt. Установленная корреляция между количеством слабосвязанного кислорода на Rh и Ir и скоростью выделения O_2 дает основание предположить, что эта реак-

ция протекает с преимущественным участием слабосвязанной формы кислорода. Характерной особенностью низколегированных сплавов является намного более высокая прочность связи с поверхностью оксидных пленок, по сравнению с Pt.

В условиях реакции электроокисления карбонат-анионов количество форм хемосорбированного кислорода на Pt зависит от концентрации карбоната и температуры раствора. В условиях, благоприятных образованию перекисных соединений (низкие температуры, высокие содержания аниона), наблюдается сокращение степени заполнения поверхности Pt хемосорбированным кислородом формы ХК-2.

Полученные данные убедительно показывают, что электрокаталитически активная поверхность, формирующая в процессе поляризации, и ее свойства определяются природой химического взаимодействия компонентов электролита и металла, а прочность связи аниона с окисленной поверхностью является одним из решающих факторов, управляющих селективностью анодного процесса и его кинетикой.

ВОЗМОЖНОСТИ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ КАТОДОВ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Т.Х.Яэтма, Р.В.Марвет

Таллинский политехнический институт

Кинетика электрохимического восстановления кислорода на металлических электродах определяется в значительной степени состоянием поверхности электрода /1-3/. При разработке амперометрических датчиков концентрации кислорода (АДКК) с катодами из никеля или его сплавов имеет большое значение подготовка поверхности последних с целью достижения максимальной активности, обеспечивающей долговременную и стабильную работу датчиков со сохранением нормальных метрологических параметров.

Исследованию электрохимического восстановления кислорода на никеле посвящено сравнительно небольшое количество работ. Практически отсутствуют аналогичные работы для хромникелевых сплавов, являющихся хорошими материалами катодов АДКК.

Имеются лишь отдельные сведения о применении хрома в качестве диффузионного кислородного электрода топливного элемента /4/.

В работах, посвященных исследованию восстановления кислорода на никеле указывается часто на трудности получения хорошо воспроизводимых данных вследствие его легкой окисляемости /5-7/. При этом обращается большое внимание подготовке и очистке поверхности электрода. Применяется шлифовка кварцевым порошком, опускание в раствор под поляризацией, восстановление при катодных потенциалах, переменная анодно-катодная поляризация. Целью описанных приемов является получение чистой неокисленной поверхности электрода, обеспечивающей воспроизводимые результаты измерений.

Аналогичными проблемами придется сталкиваться и при работе АДКК. Более подходящим для работы АДКК с никелевым катодом является область потенциалов от 0,1 до 0,25 В по отношению к водородному электроду в том же растворе E_r . (При более отрицательных потенциалах происходит значительная адсорбция и абсорбция водорода на никеле, что приводит к искажению линейной зависимости выходного сигнала АДКК от концентрации кислорода в анализируемой среде).

По данным работы /6/ происходит при значениях E_r до 0,3 В накопление адсорбированного кислорода на поверхности электрода, однако, значительного упрочения связи кислорода с поверхностью при этом не происходит. При потенциалах $E_r > 0,3$ В происходит упрочение связи адсорбированного кислорода с поверхностью электрода. Во время выдержки при $E_r = 0,5$ В происходит такое упрочение связи, что остается некоторая часть адсорбированных частиц, не восстанавливающихся при катодной поляризации.

Приведенные данные согласуются хорошо с результатами испытания АДКК с никелевыми и хромоникелевыми катодами. При смещении рабочего потенциала катода до $E_r = 0,5$ В происходит его необратимая пассивация. Динамические характеристики датчика свидетельствуют о сильном снижении активности катода.

Из вышесказанного следует, что оптимальный диапазон рабочих потенциалов никелевого катода АДКК находится практически на границе области пассивации. Следовательно, для обеспечения нормальной долговременной работы датчика имеет первостепенное значение подготовка и активация поверхности его катода. Для решения этой задачи следует выбрать методы, обеспечивающие освобождение поверхности катода от окислов с одно-

временной активацией его поверхности.

Восстановление в атмосфере водорода не дает желаемых результатов, так как при повышенных температурах происходит спекание поверхности электрода, в ходе чего, в первую очередь, происходит уменьшение количества активных центров. В литературе имеются сведения, что умеренное термическое окисление никеля (при температурах до 300–400°C) приводит к повышению скорости суммарного процесса восстановления кислорода на никеле /8/, однако, такая обработка катода АДКК не дает положительных результатов. Химическая и электрохимическая полировка катода не дают также желаемых результатов, так как эти процессы связаны с анодной поляризацией электрода, пассивирующей его поверхность.

Положительные результаты дает катодное восстановление материала катода в кипящем 50 % растворе КОН. Датчики с катодами из никелевой и хромоникелевой проволоки, обработанной таким способом, работали в электродной паре со свинцовым анодом ($E_r = 0,2$ В в 27 % КОН) стабильно в течение 1,5–2 года.*) Можно предположить, что решающим фактором при активации поверхности катода данным способом является некоторое разрушение его поверхности при сильной катодной поляризации. Однако описанный метод трудно технически реализуемый для массового производства АДКК.

Перспективным методом одновременной очистки и активации поверхности электрода (или материала электрода) является его механическая шлифовка и полировка. По проведенным многочисленным опытам можно сделать вывод, что важную роль при этом имеет механическая активация обрабатываемой поверхности. По имеющимся в настоящее время данным можно заключить, что наиболее эффективной является полировка поверхности катода с максимально тонкими абразивными материалами при больших линейных скоростях. При этом, однако, следует избегать нагревания полируемой поверхности, так как это приводит в свою очередь к снижению достигнутой активации. Более сложным является применение описанного метода для обработки проволочного материала, при котором требуется проведение непрерывного процес-

*) Следует отметить, что нет прямых и достоверных методов, подсказывающих ресурс активности катода АДКК во времени. Поэтому самой надежной критерией достигнутой активности катодов АДКК является время сохранения их нормальных метрологических параметров.

са с постоянными условиями полировки. Несмотря на указанные трудности нам удалось разработать технологию механической обработки проволоки, обеспечивающую стабильную работу АДКК в течение 1,5–2 года.

Для выяснения факторов, влияющих более сильно на активацию катодов АДКК, были проведены опыты с чисто механическим воздействием на материал катода без дополнительной очистки его поверхности от окислов. Применались механическим растяжением никелевая и хромникелевая проволоки (относительное растяжение 25–30 %). Такая обработка привела к значительному повышению активности катодов АДКК. Например, хромникелевая проволока, имеющаяся низкую электрохимическую активность, не позволяющую реализовать датчики в гальванической паре со свинцовым анодом, активировалась после растяжения настолько, что изготовленные из нее датчики работали с нормальными метрологическими параметрами в течение 6–9 месяцев. По сравнению с вышеприведенными методами последний способ является технически самым простым и можно без труда создать оборудование для непрерывной обработки проволоочного материала.

Рассматривая вышеприведенные методы, ведущие к положительным результатам по активации поверхности хромникелевых и никелевых катодов, можно предположить, что во всех случаях имеет место, наряду с другими факторами, механическая активация поверхности электрода. Описанные в электрохимической литературе методы подготовки поверхности электродов содержат также часто элементы механической активации (например, полировка кварцевым порошком).

Описанный в настоящем сообщении объект исследования АДКК с проволочным катодом не является самым подходящим для выяснения всех возможностей механической активации в электрокатализе. Однако можно указать на ряд областей (например, порошковые электрокатализаторы, материалы электродов химических источников тока), где есть большая перспектива для изучения влияния механического воздействия, как простого и технически хорошо реализуемого метода активации их поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Фрумкин А.Н., Хрущева Е.И., Тарасевич М.Р., Шумилова Н.А. Электрохимия, 1965, т.1, с.17.
2. Некрасов Л.Н., Хрущева Е.И., Шумилова Н.А., Тарасевич М.Р.

Электрохимия, 1966, т.2, с.350.

3. Danjanovic A., Boskris J.O'M. Electrochim.Acta, 1966, v. 11, p.376.
 4. Трачук С.В., Воронин Н.Н. Ж.физ.химии, 1958, т.32, с.201.
 5. Гу-Лин-ин, Шумилова Н.А., Багоцкий В.С. Электрохимия, 1967, т.3, с.460.
 6. Самойлов Г.П., Хрущева Е.И., Шумилова Н.А., Багоцкий В.С. Электрохимия, 1968, т.4, с.1364; 1969, т.5, с.470; 1972, т.8, с.1169.
 7. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. Итоги науки и техники. Серия электрохимия. М., 1981, с.42.
 8. Хрущева Е.И., Моравская О.В., Кароник В.В., Еремина Л.В., Шумилова Н.А., Багоцкий В.С. Электрохимия, 1975, т.11, с. 620.
-

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Абидор И.Г.	3	Брунерс Р.У.	216
Абуладзе Н.А.	5	Будевский Е.	224
Аврцкая И.А.	346	Букур Н.Г.	56
Агладзе Т.Р.	8, 199	Бунэ Н.Я.	59, 274
Азербайева З.И.	113	Буренков И.И.	245
Аккулов А.Г.	110	Бурмистр М.В.	276
Аксиментьева Е.И.	10		
Алексеев Д.В.	12	Вадуев И.А.	177
Алумаа А.Р.	250, 253	Варес П.М.	310
Андреев В.Н.	63, 354	Васильев Ю.Б.	61, 63, 381
Анни К.Л.	14, 17	Васина С.Я.	262
Анохина И.В.	21	Введенский А.В.	21
Антропов Л.И.	23, 336	Величко Г.И.	40
Арольд Я.И.	26	Весман Г.Х.	325
Афанасьев Б.Н.	29	Вигдорович В.И.	363
Афанасьева Л.Ф.	240	Витанов Т.	224
		Володин Г.Ф.	289
Багоцкая И.А.	31	Волошин А.А.	245
Банников В.С.	227	Волошин В.Ф.	65
Батурин А.Н.	33	Вольфович Ю.М.	67
Батурова Л.П.	35	Воронко Л.Ю.	123
Бахтияров Н.Г.	240	Воротынцев М.А.	69, 186
Белоглазов С.М.	395	Восекалис А.В.	121
Беляева М.Е.	37	Выжимов Ю.М.	73, 378
Бек Р.Ю.	257, 279	Вяэртнуу М.Г.	14, 17, 75
Бекетаева Л.А.	113		
Бендерский В.А.	40, 43	Гайдадымов В.Б.	88
Бессарабова И.М.	45	Галкин А.Л.	79
Блуштейн А.С.	47, 108, 219	Гальямов Б.Ш.	184
Богдановская В.А.	315	Гамбург И.Д.	235
Богословский К.Г.	10	Ганжина И.М.	219
Боженко Л.Г.	174	Герасименко М.А.	23
Бойко Е.Б.	317	Герович В.М.	91
Бойцов В.Г.	31	Гираве М.А.	82
Бостанов В.	224	Гладких И.П.	219
Ботухова Г.Н.	341	Гогичадзе И.Л.	262
Бочаров А.Д.	192	Головин В.А.	118
Брамян В.А.	50	Гонтмахер Н.М.	84
Бродский А.М.	53, 108	Городецкий В.В.	283

Григорьев В.П.	84	Казаринов В.Е.	31, 37, 63, 186, 349, 354
Григорьева И.В.	156	Кайнарбаева К.Р.	299
Гринберг В.А.	61	Каксис А.З.	121
Грипан Д.Н.	123	Калиш Т.В.	37
Гришина Т.М.	86	Калугин В.Д.	123
Громова Н.В.	281	Капустин Ю.И.	151
Громько В.А.	88	Карасевский А.И.	126
Гутерман В.Е.	84	Каримов А.Н.	128
Гуцалюк Н.И.	299	Касаткин Э.В.	130
Гыря Л.Н.	344	Кварацхелия Г.Р.	133
Дайкин Л.И.	53	Кварацхелия Р.К.	133
Дамаскин Б.Б.	91, 94, 292, 301	Кейс Х.Э.	136
Данилов Ф.И.	97	Кензин В.И.	245
Демин А.А.	242	Кизим Н.Ф.	140
Денисова О.О.	199	Кикабидзе М.П.	190
Джанибахчиева Л.Э.	8	Киселев Е.Ю.	156
Джапаридзе Дж.И.	154	Китаев Г.А.	102
Джапаридзе Л.Н.	360	Кичигин В.И.	142, 276
Джапаридзе Ш.С.	5	Ключихин В.Л.	145
Джардамалиева К.К.	299	Коваленко В.С.	327
Дильмагамбетов С.Н.	299	Кодинцев И.М.	147
Добренков Г.А.	73, 118, 378	Козлов В.А.	149
Добрыднев С.В.	140	Козловская Л.С.	171
Дрозд П.И.	100	Кокарев Г.А.	147, 151
Друзь В.А.	299	Кокцлашвили Р.Г.	154
Дяткина С.Л.	91	Колесников В.А.	151
Евсеева М.А.	102	Колотыркин Я.М.	8, 12, 283, 368, 397
Елкин В.В.	105	Колядко Е.А.	264
Еронько О.Н.	29	Комаров Ф.Ф.	317
Зайденберг А.З.	108	Комиссаров Л.Ю.	292
Закарина Н.А.	110	Кондриков Н.Б.	156
Закумбаева Г.Д.	113	Кононов Ю.А.	102
Захаркина Н.С.	166	Корнышев А.А.	159
Иванов С.Н.	116	Коровин Н.В.	160, 162
Изотов В.Ю.	126	Корчинский Г.А.	163
Икрянникова Г.И.	118	Коршин Г.В.	247
Ильин И.Е.	156	Коршунов В.Н.	166
Кавардаков Н.И.	142	Кравцов В.И.	168
		Кривенко А.Г.	43
		Ксенжек О.С.	376
		Куанышев А.Ш.	110

Кувинова И.Л.	397	Маслий А.И.	224
Куйдина В.П.	110	Матинян Н.С.	3
Кузнецов А.А.	171	Махатадзе Ш.М.	360
Кузнецов В.В.	142, 174	Магавариани Т.Ш.	133
Кузнецов Ю.И.	177	Маширин А.А.	320
Кузовлева К.Т.	29	Мельниченко И.А.	240
Кузьмин О.В.	227	Мещеряков М.А.	227
Кулиев С.А.	180	Мещерякова Е.В.	86
Куминов Е.М.	181	Миллер Н.Б.	130
Куприн В.П.	242	Миркин М.В.	230
Курмаз В.А.	43	Миркинд Л.А.	10, 233, 368
Кучеренко С.С.	174	Мичри А.А.	37
		Молдау М.Э.	267
Лазоренко-Маневич Р.М.	184	Молодов А.И.	235
	204	Моргунов А.А.	160
Ларченко Л.И.	130	Морозова М.В.	338
Лебедева О.К.	86	Мулдагалиева И.Х.	128
Лев М.Д.	186	Мурашев Е.В.	240
Левинсон И.М.	388	Мурыгина Н.Г.	219
Лежава Т.И.	190	Мясников И.А.	307
Лилин С.А.	192		
Людмаа В.Р.	195, 325	Наживин Е.А.	397
Лосев В.В.	59, 235, 274	Наумов В.И.	79, 289
Лошкарев М.А.	240	Наурызбаев М.К.	230
Лошкарев Ю.М.	33, 323	Недужко Л.И.	376
Лубнин Е.Н.	199, 274	Некрасов Л.Н.	237
Лукьянычева В.И.	204	Некрасова Н.А.	250
Лукьянычева Л.Ю.	202	Нестеренко А.Ф.	240, 333
Луст Э.И.	205, 210, 385	Нечаев Е.А.	242
Львов А.Л.	294	Николаев А.И.	174
		Нилов А.П.	230
Мазалевская Л.А.	65	Новикова Э.Н.	299
Майорова Н.А.	214	Новицкий С.П.	245
Макарова Л.Л.	276	Новосельский И.М.	247
Максимов Ю.М.	216		
Максимук Н.И.	247	Образцов В.Б.	97
Максюта И.М.	376	Овчинникова Т.М.	166
Мамбетказиев Е.А.	128	Олейник С.В.	177
Мансуров Г.Н.	47, 108, 219	Опалева Н.С.	123
Марвет Р.В.	400	Отпрышко Т.М.	299
Мартынов Г.А.	222	Османов О.М.	82
Маршаков И.К.	21	Опе Е.К.	363

Палы У.В.	17, 75, 94, 205 210, 250, 296	Сафронов А.Ю.	315
Павасенко С.А.	242	Свердлова Н.Д.	219
Паст В.Э.	267, 320	Семерикова И.А.	363
Паст У.Э.	250, 253	Сердюкова Г.Г.	29
Паутов В.Н.	257	Серянов Ю.В.	294
Перегудова С.М.	237	Сибирев А.Л.	233
Петрий О.А.	47, 84, 108, 202 219, 259, 262, 292	Сигалаев С.К.	351
Плесков Ю.В.	154	Сидельникова О.Н.	224
Подловченко Б.И.	216, 264	Сильк Т.Х.	296
Подобаев А.Н.	8	Симбирцева Г.В.	43
Пономарев Е.А.	43	Синяк Д.Е.	88
Поперенко Л.В.	100	Скибина Л.М.	174
Попов Ю.А.	12	Скопенко В.С.	65
Поталова Г.Ф.	130	<u>Скорчелетти В.В.</u>	35
Потоцкая В.В.	126	Скундин А.М.	108
Прукс А.А.	136	Слесаренко О.А.	317
Пташник Г.А.	97	Смирнов С.Е.	160
Пуллеритс Р.Я.	267	Соколова Л.А.	184
Пшежецкий С.Я.	145	Сокольский Д.В.	299
Пшеничников А.Г.	37	Сонгина О.А.	45
Пярноя М.П.	271	Стась И.Е.	50
Рауд Т.А.	296	Стащик В.Н.	128
Резник М.Ф.	59, 274	Стенин В.Ф.	354
Решетников С.М.	276	Стенина Е.В.	301, 344
Рогинская Д.Е.	184	<u>Столяров Г.К.</u>	168
Рогожников Н.А.	279	Сурвила А.А.	304
Романенко И.В.	65	Сухарев В.Я.	307
Ротенберг З.А.	281	Тамм Л.В.	310
Рудик И.В.	346	Тамм Ю.К.	26, 310, 312
Рузавин С.И.	283	Тарасевич Е.М.	147
Румянцев Е.М.	192	Тарасевич М.Р.	315
Рысакова Л.В.	286	Тарелкин А.В.	168
Савельева О.Н.	162	Татаев О.А.	82
Сазонтьева Т.В.	289	Ташлынов И.С.	317
Салве М.А.	75, 94, 210	Тенно Т.Т.	320
Салем Р.Р.	222	Токтабаева Н.Ф.	110
Сафаралиев Г.К.	82	Трофименко В.В.	323
Сафронов В.А.	84, 292	Тюйр А.А.	195, 325
		Тюрикова О.Г.	130
		Тюрин Ю.М.	79, 289
		Удрис Е.Я.	162

Укше А.Е.	328	Шавкунов С.П.	371
Укше Е.А.	331	Шайкевич И.А.	100
Усова Г.А.	227	Шалагинов В.В.	374
		Шейнман А.К.	65
Фастовец В.В.	333	Шембель Е.М.	376
Фатеев Д.Ф.	336	Шерстобитова И.Н.	371
Федоров Д.В.	338	Шилоткач Г.Д.	73, 378
Федорова О.В.	174	Шостак С.М.	102
Федорович Н.В.	43, 341, 344	Шуб Д.М.	274, 374
Фюшин М.Я.	346	Шумилова Н.А.	204
Фокина Л.А.	204		
Фролов Д.Г.	227	Шукан И.В.	381
Фукс С.Л.	166		
Фунтиков А.М.	349, 351	Эренбург Р.Г.	383
		Эрлих Т.Э.	385
Газова О.А.	354	Эрлих Ю.И.	385
Харкац Д.И.	356	Эрмлер А.Б.	181, 388
Хидиров Ш.Ш.	358	Эскендеров А.А.	358
Хирх-Алан И.Ф.	23	Эстебесов С.А.	235
Хорани Д.	63		
Хуцишвили З.А.	365	Юриадо Э.К.	391
		Юрьев О.А.	245
Цагарели Г.А.	360	Юрьева Л.П.	237
Цанава Б.В.	190		
Цыганкова Л.Е.	363	Ясон Л.Э.	271
		Ягунова Л.К.	395
Чагелишвили В.А.	365	Яковлева А.А.	397
Чан Нгок Хай	31	Яцук Л.А.	23
Чемоданов А.Н.	368	Ятма Т.Х.	400
Черешкова И.А.	29		
Черняк А.С.	315		

СОДЕРЖАНИЕ

И.Г.АБИДОР, Н.С.МАТИНЯН. Двойной электрический слой на границе раздела бислойная липидная мембрана/раствор электролита	3
Н.А.АБУЛАДЗЕ, Ш.С.ДЖАПАРИДЗЕ. Адсорбция n-децилового спирта на ртути из этиленгликолевых растворов	5
Т.Р.АГЛАДЗЕ, А.Н.ПОДОБАЕВ, Я.М.КОЛОТЫРКИН, Л.Э.ДЖАНИБАХЧИЕВА. Адсорбционно-электрохимические процессы на свежесформированной поверхности меди и никеля	8
Е.И.АКСИМЕНТЬЕВА, К.Г.БОГОСЛОВСКИЙ, Л.А.МИРКИНД. Адсорбционные явления в процессах анодно-инициируемой электрохимической полимеризации	10
Ю.В.АЛЕКСЕЕВ, Ю.А.ПОПОВ, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Обобщенная модель двойного слоя, учитывающая состав электролита	12
К.Л.АНИИ, М.Г.ВЯЭРТНУ. Адсорбция катионов цезия на отдельных гранях монокристалла висмута в этанольной среде	14
К.Л.АНИИ, М.Г.ВЯЭРТНУ, У.В.ПАЛЬМ. Строение двойного электрического слоя на гранях (III), (0II) и (2II) монокристалла висмута в этанольных растворах $LiClO_4$	17
И.В.АНОХИНА, А.В.ВВЕДЕНСКИЙ, И.К.МАРШАКОВ. Кинетические особенности анодного растворения Ag, Au-сплавов, связанные с формированием и реорганизацией поверхностного слоя	21
Л.И.АНТРОПОВ, М.А.ГЕРАСИМЕНКО, И.Ф.ХИРХ-ЯЛАН, Л.А.ЯЦОК. Определение п.н.э. и вольта-потенциалов на границе жидкие металлы/растворы электролитов импульсными методами	23
Я.И.АРОЛЬД, Ю.К.ТАММ. Исследование катодного выделения водорода на кобальте в щелочной среде	26
Б.Н.АФАНАСЬЕВ, О.Н.ЕРОНЬКО, Г.Г.СЕРДУКОВА, К.Т.КУЗОВЛЕВА, И.А.ЧЕРЕПКОВА. Анализ уравнений, описывающих кинетику электрохимических реакций в присутствии органических ПАВ	29
И.А.БАГОЦКАЯ, ЧАН НГОК ХАЙ, В.Г.БОЙЦОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Потенциалы нулевого заряда металлов подгруппы галлия в различных растворителях и их связь с рабо-	

той выхода	31
А.Н.БАТУРИН, Ю.М.ЛОШКАРЕВ. О связи между квантово-химическими параметрами адсорбции амидов и их действием как ингибиторов наводороживания.	33
Л.П.БАТУРОВА, <u>В.В.СКОРЧЕЛЕТТИ</u> . Изучение адсорбционных процессов на висмуте в щелочных средах	35
М.Е.БЕЛЯЕВА, А.А.МИЧРИ, Т.В.КАЛИШ, А.Г.ПШЕНИЧНИКОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Адсорбция водорода на родии	37
В.А.БЕНДЕРСКИЙ, Г.И.ВЕЛИЧКО. Метод лазерного температурного скачка в исследовании электрохимических систем.	40
В.А.БЕНДЕРСКИЙ, А.Г.КРИВЕНКО, В.А.КУРМАЗ, Е.А.ПОНОМАРЕВ, Г.В.СИМБИРЦЕВА, Н.В.ФЕДОРОВИЧ. Лазерная фотоэлектрохимия. Исследование адсорбции и электродных реакций короткоживущих промежуточных частиц	43
И.М.БЕССАРАБОВА, О.А.СОНГИНА. Кинетика анодного окисления триоксида на твердых электродах	45
А.С.БЛУВШТЕЙН, Г.Н.МАНСУРОВ, О.А.ПЕТРИЙ. Зависимость степени переноса заряда от потенциала при адсорбции хлорид-анионов на тонкопленочном золотом электроде	47
В.А.БРАМИН, И.Е.СТАСЬ. Частотная зависимость импеданса электрохимических систем с индуктивностью	50
А.М.БРОДСКИЙ, Л.И.ДАЙХИН. Использование точно решаемых моделей для описания адсорбции на границе металл/электролит.	53
Н.Г.БУКУН. Анализ годографов как метод исследования характеристик фазовой границы электрод/электролит	56
Н.Я.БУНЭ, М.Ф.РЕЗНИК, В.В.ЛОСЕВ. Электрохимическое и адсорбционное поведение ОРТА с различным содержанием RuO_2 в условиях хлорного электролиза	59
Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ, В.А.ГРИНБЕРГ. Адсорбция фторорганических соединений на платиновом электроде.	61
Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ, В.Е.КАЗАРИНОВ, Д.ХОРАНИ, В.Н.АНДРЕЕВ. Особенности адсорбции и электрохимического поведения ароматических соединений на платине	63
В.Ф.ВОЛОШИН, В.С.СКОПЕНКО, А.К.ШЕЙНМАН, Л.А.МАЗАЛЕВСКАЯ, И.В.РОМАНЕНКО. Изучение сорбции моно-, бигеттариллов и их четвертичных солей на железном электроде	65
Ю.М.ВОЛЬФКОВИЧ. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионообменной	

мембраны на ее электрохимические и сорбционные свойства	67
М.А.ВОРОТЫНЦЕВ. Теория ионной адсорбции на переходных металлах	69
Ю.М.ВЫЖИМОВ, Г.Д.ШИЛОТКАЧ, Г.А.ДОБРЕНЬКОВ.Радиохимическое исследование адсорбции α -нафтаола и салициловой кислоты на висмутовом электроде	73
М.Г.ВЯЗЪРТНУ, М.А.САЛВЕ, У.В.ПАЛЪМ. Расчет величины и параметров адсорбции ионов в условиях умеренной поверхностной активности.	75
А.Л.ГАЛКИН, В.И.НАУМОВ, Ю.М.ТЮРИН. Кинетика и механизм пассивации реакции выделения хлора на платиновом аноде в солянокислых растворах.	79
М.А.ГИРАЕВ, О.М.ОСМАНОВ, Г.К.САФАРАЛИЕВ, О.А.ТАТАЕВ. Двойной электрический слой на границе раздела карбида кремния/электролит в присутствии полисульфида	82
Н.М.ГОНТМАХЕР, В.Е.ГУТТЕРМАН, В.А.САФОНОВ, О.А.ПЕТРИЙ, В.П.ГРИГОРЬЕВ. Кинетические закономерности поведения алюминия при обновлении поверхности электрода в диметилформамидных электролитах	84
Т.М.ГРИШИНА, О.К.ЛЕБЕДЕВА, Е.В.МЕЩЕРЯКОВА.Изменение адсорбционной и электрокаталитической активности родия при некоторых способах обработки его поверхности	86
В.А.ГРОМЫКО, В.Б.ГАЙДАДЪМОВ, Ю.Е.СИНЯК.Образование различных поверхностных кислородных соединений при адсорбции кислорода на платине.	88
Б.Б.ДАМАСКИН, В.М.ГЕРОВИЧ, С.Л.ДЯТКИНА.Влияние растворителя и природы органического вещества на зависимость энергии адсорбции от потенциала электрода	91
Б.Б.ДАМАСКИН, У.В.ПАЛЪМ, М.А.САЛВЕ. Сопоставление модельных теорий ионной адсорбции на идеально поляризуемых электродах	94
Ф.И.ДАНИЛОВ, В.Б.ОБРАЗЦОВ, Г.А.ПТАШНИК. Об оценке механизма электродных реакций при высоких степенях заполнения электрода молекулами ПАОВ.	97
П.И.ДРОЗД, Л.В.ПОПЕРЕНКО, И.А.ШАЙКЕВИЧ.Спектроэллипсометр для исследования кинетики электрохимических процессов	100
М.А.ЕВСЕЕВА, Г.А.КИТАЕВ, С.М.ШОСТАК, Ю.А.КОНОНОВ. Изучение совместной адсорбции на медном электроде	

двух поверхностно-активных добавок.	I02
В.В.ЕЛКИН. Направленные графы линейных электрохимических систем	I05
А.З.ЗАЙДЕНБЕРГ, А.С.БЛУВИШТЕЙН, Г.Н.МАНСУРОВ, А.М.СКУНДИН, А.М.БРОДСКИЙ, О.А.ПЕТРИЙ. Исследование двойного электрического слоя на границе тонкая пленка висмута/электролит.	I08
Н.А.ЗАКАРИНА, Н.Ф.ТОКТАБАЕВА, В.П.КУЙДИНА, А.Г.АККУЛОВ, А.Ш.КУАНЫШЕВ. Хемосорбция водорода и оксида углерода на Pt- и Pd-электродах различной дисперсности.	I10
Г.Д.ЗАКУМБАЕВА, Л.А.БЕКЕТАЕВА, З.И.АЗЕРБАЕВА. Влияние потенциала на адсорбцию и превращение CO_2 на родий-содержащих электродах в кислых растворах	I13
С.Н.ИВАНОВ. Взаимодействие ионов раствора вблизи поверхности диэлектрика. Изотерма специфической ионной адсорбции на диэлектрических поверхностях.	I16
Г.И.ИКРЯНИКОВА, В.А.ГОЛОВИН, Г.А.ДОБРЕНЬКОВ. Влияние объемных и поверхностных взаимодействий на состояние межфазной границы водно-пропаноловых растворов с кадмием	I18
А.З.КАКСИС, А.В.ВОСЕКАЛНС. Адсорбционные свойства границы раздела диоксид марганца/раствор	I21
В.Д.КАЛУГИН, Д.Н.ГРИЦАН, Н.С.ОПАЛЕВА, Л.Ю.ВОРОНКО. Адсорбция ПАВ и кинетические параметры раздела ионов свинца на твердом электроде	I23
А.И.КАРАСЕВСКИЙ, В.Ю.ИЗОТОВ, В.В.ПОТОЦКАЯ. Квантовые эффекты при сольватации металлической и полупроводниковой поверхности электролитом.	I26
А.Н.КАРИМОВ, В.Н.СТАЦКО, И.Х.МУЛДАГАЛИЕВА, Е.А.МАМБЕТКАЗИЕВ. Влияние природы материала электрода на электрохимические реакции с участием дигиридилельных комплексов серебра.	I28
Э.В.КАСАТКИН, Г.Ф.ПОТАПОВА, О.Г.ТЮРИКОВА, Л.И.ЛАРЧЕНКО, Н.Б.МИЛЛЕР. Влияние различных хемосорбируемых компонентов электролита на состояние поверхности платины в процессах электросинтеза пероксосоединений	I30
Р.К.КВАРАЦХЕЛИЯ, Т.Ш.МАЧАВАРИАНИ, Г.Р.КВАРАЦХЕЛИЯ. Вольт-амперометрия бромат-иона на индивидуальных металлах и сплавах	I33
Х.Э.КЕЙС, А.А.ПРУКС. Изучение электроокисления окиси углерода на платине	I36
Н.Ф.КИЗИМ, С.В.ДОБРЫДНЕВ. Возникновение дипольного двой-	

ного электрического слоя при наличии градиента плотности.	140
В.И.КИЧИГИН, Н.И.КАВАРДАКОВ, В.В.КУЗНЕЦОВ. Катодное поведение моноклицида титана в сернокислых растворах	142
В.Л.КЛОЧИХИН, С.Я.ПШЕЖЕЦКИЙ. Влияние колебательных мод поверхности на скорость переноса заряда через границу раздела фаз	145
И.М.КОДИНЦЕВ, Г.А.КОКАРЕВ, Е.М.ТАРАСЕВИЧ. Сорбция катионов натрия на электрохромных пленках	147
В.А.КОЗЛОВ. Результаты комплексного исследования адсорбции ионов на свинцовом электроде из водных растворов. Электромодуляция фазы отражения, электроотражение, нелинейные электрические параметры	149
Г.А.КОКАРЕВ, В.А.КОЛЕСНИКОВ, Ю.И.КАПУСТИН. Межфазные явления и механизм электродных процессов на оксидах.	151
Р.Г.КОКИЛАШВИЛИ, Ю.В.ПЛЕСКОВ, Дж.И.ДЖАПАРИДЗЕ. Фотокаталитическое выделение водорода на ртутном электроде в подкисленных этиленгликолевых растворах трибензиламина	154
Н.Б.КОНДРИКОВ, И.Е.ИЛЫН, Е.Ю.КИСЕЛЕВ, И.В.ТРИГОРЬЕВА. Адсорбция и модифицирующее действие неорганических и органических добавок в условиях процесса электро синтеза пероксобората натрия	156
А.А.КОРНЫШЕВ. Микроскопическое моделирование нелинейного отклика контакта металл/раствор неактивного электролита на зарядание	159
Н.В.КОРОВИН, А.А.МОРГУНОВ, С.Е.СМИРНОВ. Кинетика и строение двойного электрического слоя при реакциях выделения водорода на интерметаллидах в щелочных и кислых растворах электролитов	160
Н.В.КОРОВИН, О.Н.САВЕЛЬЕВА, Е.Я.УДРИС. Влияние природы катионов ряда металлов на каталитические и адсорбционные свойства поверхностного скелетного никеля.	162
Г.А.КОРЧЕНСКИЙ. Диффузионное электрохимическое выпрямление и двойнослойные эффекты	163
В.И.КОРЕЛНОВ, Н.С.ЗАХАРКИНА, Т.М.ОВЧИННИКОВА, С.Л.ФУКС. Адсорбционные и электрокаталитические свойства полимерных гидроксосоединений редкоземельных элементов	166
В.И.КРАВЦОВ, [Г.К.СТОЛЯРОВ], А.В.ТАРЕЛКИН. Кинетика катодного и анодного процессов с участием сульфатных	

комплексов церия(III) и церия(IV) на платиновом и иридиевом электродах	168
А.А.КУЗНЕЦОВ, Л.С.КОЗЛОВСКАЯ. Изучение многостадийных катодных процессов методом фарадеевского импеданса	171
В.В.КУЗНЕЦОВ, О.В.ФЕДОРОВА, С.С.КУЧЕРЕНКО, Л.Г.БОЖЕНКО, Л.М.СКИБИНА, А.И.НИКОЛАЕВ. Влияние состава раствора на кинетику разряда ионов Cd^{2+} , Al^{3+} и Cr^{3+}	174
Ю.И.КУЗНЕЦОВ, И.А.ВАЛУЕВ, С.В.ОЛЕЙНИК. Роль потенциала в процессах конкурирующей адсорбции анионов на пассивном железе	177
С.А.КУЛИЕВ. Исследование механизма адсорбции и электроокисления продуктов хемосорбции кислот на платиновом электроде	180
Е.М.КУМИНОВ, А.Б.ЭЙШЕР. Расчет параметров адсорбции молекул анилина, адсорбирующегося в двух ориентациях из нейтральных растворов	181
Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, Ю.Е.РОГИНСКАЯ, Б.Ш.ГАЛЛИМОВ, Л.А.СОКОЛОВА. Неоднородный пространственный заряд микрогетерогенной поверхности оксидных рутений-титановых анодов	184
М.Д.ЛЕВИ, М.А.ВОРОТЫНЦЕВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Моделирование импедансных характеристик электродов с неоднородной поверхностью при замедленной диффузии органических веществ	186
Т.И.ЛЕЖАВА, Б.В.ЦАНАВА, М.П.КИКАБИДЗЕ. Влияние адсорбции анионов на процесс разряда ионов меди	190
С.А.ЛИЛИН, Е.М.РУМЯНЦЕВ, А.Д.БОЧАРОВ. Электрохимическое поведение никеля в водно-спиртовых растворах электролитов при высоких анодных потенциалах	192
В.Р.ЛООДМАА, А.А.ТЮР. Влияние цинка на электрохимические свойства сплавов алюминия со ртутью	195
Е.Н.ЛУБНИН, Т.Р.АГЛАДЗЕ, О.О.ДЕНИСОВА. Изучение поверхностных комплексов с переносом заряда методом Оже-электронной спектроскопии	199
Л.Ю.ЛУКЪЯНЫЧЕВА, О.А.ПЕТРИЙ. Измерение емкости обновляемого платинового электрода в серноуксильном растворе	202
В.И.ЛУКЪЯНЫЧЕВА, Л.А.ФОКИНА, Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, Н.А.ШУМИЛОВА. Особенности спектров электроотражения на восстановленной платине в щелочных растворах	204
Э.И.ЛУСТ, У.В.ПАЛЫМ. Сравнительное изучение адсорбции циклогексанола, третичного бутилового спирта и бутилацетата на модельных поликристаллических элект-	

родах висмута	205
Э.И.ЛУСТ, М.А.САЛВЕ, У.В.ПАЛЪМ. Двойной электрический слой на модельной поликристаллической поверхности висмута	210
Н.А.МАЙОРОВА. Электровосстановление диоксида углерода в водных и неводных растворах. Порядок реакции и роль адсорбции в процессе восстановления	214
Ю.М.МАКСИМОВ, Р.У.БРУНЕРС, Б.И.ПОДЛОВЧЕНКО. Разряд-иони- зация адсорбированного водорода на гладком палла- диевом электроде	216
Г.Н.МАНСУРОВ, А.С.БЛУШТЕЙН, О.А.ПЕТРИЙ, И.П.ГЛАДКИХ, И.М.ГАНШИНА, Н.Г.МУРЫГИНА, Н.Д.СВЕРДЛОВА. Исследо- вание адсорбции на металлах платиновой группы и зо- лоте методом поверхностной проводимости	219
Г.А.МАРТЫНОВ, Р.Р.САЛЕМ. Электронная структура плотной части двойного электрического слоя	222
А.И.МАСЛИЙ, В.БОСТАНОВ, Е.БУДЕВСКИЙ, Т.ВИТАНОВ, О.Н.СИ- ДЕЛЬНИКОВА. Емкость двойного слоя и кинетические параметры бездислокационных кубической и октаэдри- ческой граней серебра.	224
М.А.МЕШЕРЯКОВ, В.С.БАННИКОВ, Ю.Г.ФРОЛОВ, О.В.КУЗЬМИН, Г.А.УСОВА. Фотоэлектрохимические свойства электро- химически-активной хемосорбционной метки на крем- ниевом электроде	227
М.В.МИРКИН, А.П.НИЛОВ, М.К.НАУРЫЗБАЕВ. Исследование ки- нетики электродных процессов на твердых электродах с использованием нестационарной модели	230
Л.А.МИРКИНД, А.Л.СИБИРЕВ. Адсорбция карбоксил-содержа- щих олигомеров на анодно-поляризованной гладкой платине	233
А.И.МОЛОДОВ, И.Д.ГАМЕБУРТ, С.А.ЭСТЕБЕСОВ, В.В.ЛОСЕВ. Ис- следование кинетики первой быстрой стадии иониза- ции меди и влияние на нее адсорбции ацетонитрила методом емкостных кривых, полученных в широкой об- ласти потенциалов при импульсном реверсировании тока	235
Л.Н.НЕКРАСОВ, С.М.ПЕРЕГУДОВА, Л.П.ЮРЬЕВА. О возможности участия донора протона в элементарном акте реакций электрохимического восстановления органических сое- динений.	237
А.Ф.НЕСТЕРЕНКО, Е.В.МУРАШЕВИЧ, Н.Г.БАХТИЯРОВ, Л.Ф.АФА- НАСЬЕВА, И.А.МЕЛЬНИЧЕНКО, М.А.ЛОШКАРЕВ. Эффекты со-	

адсорбции ПАОВ различной ионогенности и их влияние на кинетику электродных процессов.	240
Б.А.БЕЧАЕВ, В.П.КУПРИН, А.А.ДЕМИН, С.А.ПАНАСЕНКО. Закономерности избирательной адсорбции органических веществ на различных электродах.	242
С.П.НОВИЦКИЙ, И.И.БУРЕНКОВ, А.А.ВОЛОШИН, В.И.КЕНЗИН, О.А.ПРЬЕВ. Аппаратура для изучения кинетики электрохимических процессов и строения двойного электрического слоя переменноточковым методом.	245
И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ, Н.И.МАКСИМОВ, Г.В.КОРШИН. Кинетика процесса $\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+} + e$, $\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e$ на гранях кристалла меди и потенциалы нулевого заряда.	247
У.Э.ПАСТ, Н.А.НЕКРАСОВА, А.Р.АЛУМАА, У.В.ПАЛЫМ. Анализ кривой дифференциальной емкости электрода с неравномерно неоднородной поверхностью в растворе органических соединений.	250
У.Э.ПАСТ, А.Р.АЛУМАА. Адсорбция некоторых серусодержащих гетероциклических соединений на висмуте.	253
В.Н.ПАУТОВ, Р.Ю.БЕК. Изучение адсорбции ионов серебра на золоте методом импеданса.	257
О.А.ПЕТРИЙ. Адсорбция и электродные процессы на некоторых новых электродных материалах.	259
О.А.ПЕТРИЙ, И.Л.ГОГИЧАДЗЕ, С.Я.ВАСИНА. Электровыделение водорода из кислых растворов на интерметаллидах на основе Zr.	262
Б.И.ПОДЛОВЧЕНКО, Е.А.КОЛЯДКО. Влияние природы металла группы платины на образование и свойства адатомных покрытий серебра.	264
Р.Я.ПУЛЛЕРИТС, В.Э.ПАСТ, М.Э.МОЛДАУ. Об адсорбции тиомочевинны на сурьме.	267
М.П.ПЯРНОЯ, Л.Э.ЯАСОН. Влияние обработки поверхности висмута на емкость двойного слоя.	271
М.Ф.РЕЗНИК, Е.Н.ЛУБНИН, Н.Я.БУНЭ, В.В.ЛОСЕВ, Д.М.ПУБ. Влияние состава поверхностного слоя ОРТА на кинетику выделения хлора и кислорода.	274
С.М.РЕШЕТНИКОВ, Л.Л.МАКАРОВА, В.И.КИЧИГИН, М.В.БУРМИСТР. Адсорбция мономерных и полимерных солей четвертичного аммония на железе и никеле.	276
Н.А.РОГОЖНИКОВ, Р.Ю.БЕК. Адсорбция ионов цианида на золоте электроде.	279
Э.А.РОТЕНБЕРГ, Н.В.ГРЦМОВА. Фотоэмиссионный подход к ис-	

следованию структуры двойного электрического слоя.	281
С.И.РУЗАВИН, В.В.ГОРОДЕЦКИЙ, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Электросорбция ионов кода на электроосажденном висмуте	283
Л.В.РЫСАКОВА. Адсорбционные и ингибиторные свойства азотсодержащих гетероциклов в зависимости от рН среды.	286
Т.В.САЗОНТЬЕВА, В.И.НАУМОВ, Д.М.ТОРИН, Г.Ф.ВОЛОДИН. Потенциалы нулевых зарядов гальванических осадков меди, олова, свинца и сплавов олово-свинец и их роль в обеспечении заданных физико-механических характеристик поверхностей.	289
В.А.САФОНОВ, Б.Б.ДАМАСКИН, Л.Д.КОМИССАРОВ, О.А.ПЕТРИЙ. Изучение двойного электрического слоя на железном электроде в апротонных средах и модельная интерпретация полученных данных	292
Ю.В.СЕРЯНОВ, А.Л.ЛЬВОВ. Исследование адсорбции фосфатов на кобальте методом сложных потенциодинамических импульсов.	294
Т.Х.СИЛЬК, Т.А.РАУД, У.В.ПАЛЫМ. Оценка изменения шероховатости висмутового электрода эллипсометрическим способом	296
Д.В.СОКОЛЬСКИЙ, В.А.ДРУЗЬ, К.К.ДЖАРДАМАЛИЕВА, З.Н.НОВИКОВА, С.Н.ДИЛМАГАМБЕТОВ, Т.М.ОПРЫШКО, Н.И.ГУЦАЛЖ, К.Р.КАЙНАРБАЕВА. Адсорбция кислорода и водорода на катализаторах - металлах VIII группы	299
Е.В.СТЕНИНА, Б.Б.ДАМАСКИН. Модельная теория полярографических максимумов третьего рода.	301
А.А.СУРВИЛА. Импеданс электровосстановления лабильных комплексов металлов в условиях принудительной конвекции	304
В.Я.СУХАРЕВ, И.А.МЯСНИКОВ. О влиянии адсорбции на проницаемость межфазных энергетических барьеров	307
Ю.К.ТАММ, Л.В.ТАММ, П.М.ВАРЕС. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции катодного выделения водорода на никеле и железе	310
Ю.К.ТАММ. О роли хемосорбированной воды в процессе катодного выделения водорода	312
М.Р.ТАРАСЕВИЧ, В.А.БОГДАНОВСКАЯ, А.Ю.САФРОНОВ, А.С.ЧЕРНЯК. Адсорбция глицилглицина и некоторых аминокислот на различных электродных материалах.	315
И.С.ТАШЛЫКОВ, Ф.Ф.КОМАРОВ, О.А.СЛЕСАРЕНКО, Е.Б.БОЙКО. Влияние имплантации ионов серебра на адсорбцию кислорода и окисление поверхности никеля	317

Т.Т.ТЕННО, А.А.МАШИРИН, В.Э.ПАСТ. Катодные процессы электрохимического датчика кислорода.	320
В.В.ТРОФИМЕНКО, В.С.КОВАЛЕНКО, Ю.М.ЛОШКАРЕВ. Влияние адатомов на кинетику стадии разряда в процессах электрокристаллизации металлов	323
А.А.ТЮЙР, Г.Х.ВЕСМАН, В.Р.ЛООДМАА. Исследование электрохимического поведения магния и сплава Mg-Hg в растворах галогенидов	325
А.Е.УКШЕ. Быстрые некомпенсационные методы измерения импеданса	328
Е.А.УКШЕ. Процессы электрохимической инжекции в твердые электроды	331
В.В.ФАСТОВЕЦ, А.Ф.НЕСТЕРЕНКО. Изучение адсорбции поверхностно-активных веществ на ртути методом накопления приэлектродного слоя	333
Ю.Ф.ФАТЕЕВ, Л.И.АНТРОПОВ. Адсорбция и хемосорбция компонентов щелочного раствора на поверхности алюминия	336
Ю.В.ФЕДОРОВ, М.В.МОРОЗОВА. Адсорбируемость и влияние на катодный процесс кислотной коррозии никеля смеси индола и ионов роданида.	338
Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Г.Н.БОТУХОВА. Кинетические закономерности реакции восстановления анионов при участии в лимитирующей стадии разряда доноров протона различной природы	341
Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Л.Н.ГЫРЛЯ, Е.В.СТЕНИНА.Механизм влияния органических катионов и конденсированных слоев органических веществ на восстановление анионов первой и второй групп	344
М.Я.ФИШИН, И.А.АВРУЦКАЯ, И.В.РУДИК. Кинетика электрохимических процессов на оксидах никеля.	346
А.М.ФУНТИКОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Упругое электрорассеяние света на твердых металлических электродах	349
А.М.ФУНТИКОВ, С.К.СИГАЛАЕВ. Исследование адсорбции бензола на серебряном электроде методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и модуляционной интерферометрии	351
О.А.ХАЗОВА, В.Н.АНДРЕЕВ, В.Ф.СТЕНИН, В.Е.КАЗАРИНОВ.Изучение природы хемосорбированных органических частиц при совместном использовании потенциодинамического и радиоизотопного методов	354
Ю.И.ХАРКАЦ. Особенности адсорбционного поведения двух-	

компонентных систем взаимодействующих молекул . . .	356
Ш.Ш.ХИДИРОВ, А.А.ЭСКЕНДЕРОВ. Кинетика выделения кислорода на оксидно-талловом электроде	358
Г.А.ЦАГАРЕЛИ, Л.Н.ДЖАПАРИДЗЕ, Ш.М.МАХАТАДЗЕ. Окисление ионов Mn^{2+} на вращающемся дисковом электроде из платины	360
Л.Е.ЦЫГАНКОВА, В.И.ВИГДОРОВИЧ, Е.К.ОШЕ, И.А.СЕМЕРИКОВА. Адсорбционное активирование поверхностных оксидных пленок на титане	363
В.А.ЧАГЕЛИШВИЛИ, З.А.ХУЦИШВИЛИ. Адсорбция катионов TAA^+ на ртутном электроде из двухатомных спиртов . . .	365
А.Н.ЧЕМОДАНОВ, Л.А.МИРКИНД, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Взаимосвязь адсорбционных и коррозионных явлений на платиновом аноде	368
С.П.ШАВКУНОВ, И.Н.ШЕРСТОБИТОВА. Импеданс железного электрода в разбавленных растворах серной кислоты . .	371
В.В.ШАЛАГИНОВ, Д.М.ШУБ. Связь между адсорбцией разряжающихся частиц, поверхностными редокс-превращениями и кинетикой выделения Cl_2 и O_2 на пленочных металлооксидных анодах Co_3O_4	374
Е.М.ШЕМБЕЛЬ, И.М.МАКСЮТА, О.С.КСЕНЖЕК, Л.И.НЕДУЖКО. Исследование границы литий/неводный электролит с позиции полупроводниковой природы пассивирующей пленки.	376
Г.Д.ШИЛОТКАЧ, Ю.М.ВЫЖИМОВ, Г.А.ДОБРЕНЬКОВ. Адсорбция n-октилового спирта на грани (III) монокристаллического висмутового электрода	378
И.В.ШУКИН, Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ. Роль адсорбции в процессах электрохимического окисления лигнина и его модельных соединений на платине	381
Р.Г.ЭРЕНБУРТ. Зависимость ψ_c -эффекта и кинетики выделения хлора и кислорода от кислотно-основного равновесия на гидратированной поверхности окисных электродов	383
Ю.Й.ЭРЛИХ, Т.Э.ЭРЛИХ, Э.Й.ЛУСТ. Адсорбция сложных эфиров на модельных поликристаллических электродах и на оплавленной поверхности висмутового электрода.	385
А.Б.ЭРШЕР, И.М.ЛЕВИНСОН. Теория адсорбции Фрумкина и решеточные модели адсорбционного слоя.	388
Э.К.ЮРИАДО. Параметры специфической адсорбции ионов на висмутовом электроде из растворов в диметилсульфоксиде	391

Л.К.ЯГУНОВА, С.М.БЕЛОГЛАЗОВ. Влияние тока ВЧ на кинетику катодного и анодного процессов на стали У8А в нейтральной среде	395
А.А.ЯКОВЛЕВА, И.Л.КУВИНОВА, Е.А.НАЖИВИН, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Особенности адсорбции анионов, катионов и кислорода на платине, родии, иридии и их сплавах при высоких анодных потенциалах в условиях окислительного синтеза.	397
Т.Х.ЯЭТМА, Р.В.МАРВЕТ. Возможности активации никелевых катодов амперометрических датчиков концентрации кислорода	401

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ УИ.
Тезисы докладов всесоюзного симпозиума 21-23 июня 1985 г.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.
Ответственный редактор У. Пальм.
Подписано к печати 15.05.1985.
МВ 03669.
Формат 60x84/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 24,65.
Учетно-издательских листов 24,26. Печатных листов 26,5.
Тираж 500.
Заказ № 545.
Цена 1 руб. 70 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

I руб. 70 коп.