

УДК 541.13—532.61;541.183.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

У. В. Пальм, В. Э. Паст

Рассмотрено влияние кристаллографического строения поверхности твердого электрода, а также специфического взаимодействия растворителя с металлом, на свойства двойного электрического слоя и адсорбцию ионов и дипольных молекул на металлах, не адсорбирующих водород. Обсужден вопрос о влиянии строения двойного электрического слоя на кинетику выделения водорода на висмуте, олове, свинце и кадмии в кислых и щелочных растворах.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2035 |
| II. Влияние кристаллографического строения поверхности электрода на свойства двойного электрического слоя и на адсорбцию | 2037 |
| III. Влияние природы металла и хемосорбции молекул растворителя на строение межфазной границы | 2038 |
| IV. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику катодного выделения водорода | 2043 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в количественном изучении строения двойного электрического слоя, явлений адсорбции и закономерностей протекания электрохимических реакций на электродах из самых различных металлов. Для количественной проверки теоретических концепций о строении межфазной границы электрод/раствор наиболее подходящим оказались металлы, на которых в широком интервале потенциалов ϕ в хорошем приближении могут быть реализованы условия идеальной поляризуемости¹⁻⁴. В отличие от ртути, на твердых электродах (наряду с вопросом о влиянии химической природы металла) принципиально новой проблемой является изучение влияния кристаллографических характеристик поверхности металла на строение двойного электрического слоя, в частности, на плотную часть его. В этом направлении наиболее перспективным является исследование строения межфазной границы на различных гранях монокристалла.

Как показал А. Н. Фрумкин с сотр.^{5, 6}, одним из наиболее точных методов изучения строения двойного электрического слоя является измерение зависимости дифференциальной емкости C от ϕ . Однако, при измерении емкости твердых металлов необходимо устранить источники ложной частотной дисперсии емкости (шероховатость поверхности, явление затекания и др.)^{3, 4, 7, 8}. К настоящему времени разработан и успешно применяется ряд методов выглаживания поверхности изучаемых электродов.

А. Н. Фрумкин с сотр.⁹ показано, что перспективным способом получения твердых электродов с близким к единице коэффициентом

шероховатости поверхности является оплавление металла. В лаборатории электрохимии Тартуского государственного университета на примере висмута разработана специальная методика получения каплевидных оплавленных электродов с гладкой поверхностью^{10, 11}. Впоследствии упомянутая методика была применена при изготовлении каплевидных электродов из Sb^{12} , Sn^{13} и Cd^{14} . Как видно из рис. 1, зависимость $1/C$ от обратной емкости диффузного слоя $1/C_d$ на висмуте в широком интервале концентраций KF (0,001—2 М) может быть изображена при различных зарядах поверхности ε прямыми линиями со средним котангенсом угла наклона 1,01—1,02¹⁵. Согласно работе¹⁶, наклон прямой $1/C$ от

Рис. 1. Зависимость обратной дифференциальной емкости $1/C$ от обратной емкости диффузного слоя $1/C_d$ в интервале концентрации KF от 0,001 до 2,0 М при различных ε : 1—0; 2—3; 3—+2 мккул/см²

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмута (1, 5) и ртути (1', 3') в 0,1 М растворах NaF (Bi , Hg) и HClO_4 (Bi) с добавкой камфоры: 1, 1'—0; 2, 2'— $2 \cdot 10^{-4}$; 3, 3'— $1,5 \cdot 10^{-3}$; 4— $5 \cdot 10^{-3}$; 5— $7 \cdot 10^{-3}$ М. (Потенциалы даны по отношению к точке нулевого заряда)

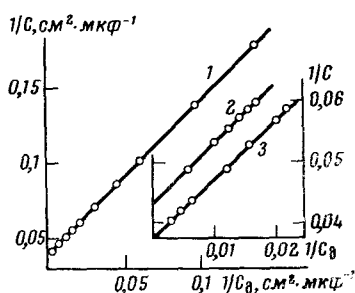


Рис. 1

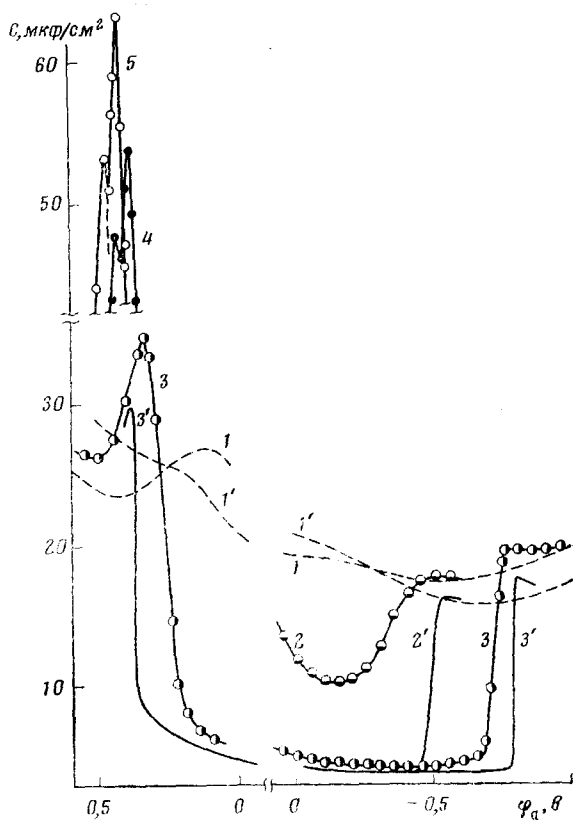


Рис. 2

$1/C_d$ при $\varepsilon=0$ в случае сурьмы отличается от единицы менее, чем на 10%. Эти результаты говорят о том, что указанные оплавленные электроды имеют совершенно гладкую поверхность.

Среди твердых электродов висмут является металлом, обладающим (вслед за ртутью) самой широкой областью потенциалов идеальной поляризуемости как в водной^{10, 15}, так и в неводной^{17–19} средах. С другой стороны, по ряду физических и химических свойств висмут существенно отличается от ртути и подобных ей металлов и относится к группе полуметаллов. Поэтому висмут является интересным объектом при выявлении влияния природы металлической фазы, а также кристаллографического строения поверхности на параметры двойного слоя и адсорбцию. В данном обзоре на примере висмута, с привлечением соответствующих

данных на других электродах, сосредоточено основное внимание на следующих вопросах:

- 1) влияние кристаллографического строения поверхности электрода на характеристики двойного слоя и адсорбции молекул и ионов;
- 2) влияние природы металла и хемосорбции молекул растворителя (в частности, воды) на строение межфазной границы и на адсорбцию;
- 3) зависимость закономерностей катодного выделения водорода от природы металла и строения двойного слоя.

II. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И НА АДсорбцию

Преобладающее большинство литературных данных о строении двойного слоя и адсорбции на твердых металлах относится к электродам с поликристаллической поверхностью. Измерения на отдельных гранях монокристалла в основном связаны с определением потенциала нулевого заряда $\varphi_{e=0}$ грани. Закономерности адсорбции ионов и молекул на гранях монокристалла изучены количественно на $Zn^{20, 21}$, Bi^{22} , Au^{23} и Ag^{24} . Накопленный экспериментальный материал все же свидетельствует о значительном влиянии кристаллографических характеристик на параметры двойного слоя. Как установлено в работах ^{20, 21, 25} на Zn , а также в исследованиях на Bi^{26-30} , роль характера поликристалличности поверхности проявляется особенно ярко при адсорбции органических соединений с сильным аттракционным взаимодействием в адсорбционном слое.

При изучении адсорбции пиридина ²⁶, некоторых алифатических кетонов ²⁷, сложных эфиров ²⁸ и камфоры ²⁹ на оплавленном висмутовом электроде имеет место явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов (рис. 2). Аналогичные явления, обнаруженные в ряде случаев также на поликристаллической поверхности цинка ^{20, 21, 25}, отсутствуют на однородной поверхности ртути и на грани (111) монокристалла висмута. Согласно данным для висмута, адсорбция пиридина, большинства изученных кетонов и сложных эфиров сопровождается раздвоением катодных максимумов, выраженным тем отчетливее, чем выше концентрация органического вещества в растворе. На кривых зависимости C от φ в растворах пропилацетата образуются даже три пика. Анодные максимумы, получаемые в случае твердых металлов только на висмуте, менее склонны расщепляться; раздвоение анодных пиков обнаружено лишь при адсорбции на Bi пропилацетата ²⁸ и камфоры ²⁹.

Как и в случае цинкового электрода, расщепление максимумов адсорбции на висмуте обусловлено поликристалличностью электрода, на поверхность которого выходят грани с различными кристаллографическими индексами. Отдельные узкие пики в области адсорбционно-десорбционных максимумов (рис. 2) описывают десорбцию органических молекул с различных граней монокристалла, одной из которых является грань (111). Можно считать, что среди нескольких факторов основной причиной расщепления максимумов является различие в значениях $\varphi_{e=0}$ на различных гранях монокристалла. Значение $\varphi_{e=0}$ базисной грани (111) монокристалла висмута в растворе K_2SO_4 составляет $-0,68$ в относительно насыщенного каломельного электрода ³¹, т. е. на 30 мв отрицательнее, чем $\varphi_{e=0}$ на оплавленном электроде ^{10, 32}. На основе значения $\varphi_{e=0}$ грани (111) можно по потенциалам пиков приблизительно оценить $\varphi_{e=0}$ остальных двух граней, проявляющихся в адсорбционных измерениях. Значение $\varphi_{e=0}$ грани, соответствующей первому, т. е. наименее катодному, пику расщепленного максимума пропилацетата, равня-

ется $-0,61 \div -0,62$ в, а $\varphi_{\varepsilon=0}$ грани, отвечающей среднему пику, находится в пределах $-0,63 \div -0,65$ в³⁰. Следует, однако, подчеркнуть, что приведенные значения являются лишь ориентировочными и не позволяют идентифицировать грани.

Электроннографическим анализом установлено, что проявлению расщепления адсорбционных максимумов благоприятствует макроскопическая природа кристаллографической гетерогенности поверхности висмутового электрода, характеризующаяся наличием на поверхности относительно больших монокристаллических участков²⁸⁻³⁰. Высокоразвитая поликристалличность и связанная с ней заметная энергетическая неоднородность способствуют проявлению широкого спектра взаимодействий в адсорбционном слое, что приводит к размыванию максимумов, а не к их расщеплению^{25, 30}. Математический анализ электронограмм показал, что на совершенно гладкой (характеризуемой сильно растянутыми рефлексам) оплавленной поверхности висмута имеются относительно большие монокристаллические области с миллеровскими индексами (100), (101), (111) и (211)³⁰. Наряду с макроскопическими монокристаллическими плоскостями, иногда встречаются агрегаты монокристаллов из двух — четырех кристаллитов и индексами (100), (111), (101) (552), (321) и др. Статистической обработкой полученных электроннографических данных удалось показать, что в основном на поверхность оплавленной капли висмута выходят две — три четко выраженные грани монокристалла (их доля от общей поверхности капли $\sim 80-90\%$). Кристаллографическая структура оплавленной поверхности статистически воспроизводится в различных опытах благодаря стабильности режима изготовления висмутовых электродов^{10, 11}.

III. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И ХЕМОСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

Как впервые было показано А. Н. Фрумкинным с сотр.^{33, 34}, влияние природы металла на строение двойного слоя и адсорбцию может очень сильно проявляться через его гидрофильность. Установлено, в частности, что из-за сильной хемосорбции молекул воды классическая теория диффузного слоя оказывается неприменимой для описания двойного слоя на галлии³⁵.

Как показывают литературные данные, в области $\varepsilon \geq 0$ параметры адсорбции органических соединений и ионов значительно зависят от природы металла, как из-за различной их гидрофильности, так и вследствие специфического взаимодействия функциональной группы в молекуле адсорбата с поверхностью электрода. В табл. 1 приведены значения стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^0$ алифатических спиртов, кислот и кетонов на ртути³⁶⁻³⁸ и висмуте^{27, 39, 40}. Как видно из табл. 1, значения $-\Delta G_A^0$ для высших членов гомологического ряда приведенных соединений несколько ниже, чем для ртути. Поскольку функциональная группа в молекуле высших гомологов уже настолько удалена от поверхности электрода, что можно пренебречь специфическим взаимодействием ее с электродом, то такое различие является результатом разности энергии адсорбции воды на Вi и Hg. Сравнение значений $-\Delta G_A^0$ для различных соединений показывает, что энергия адсорбции молекул воды на Вi в среднем на $0,3-0,4$ ккал/моль больше, чем на Hg. С другой стороны, сопоставление данных по адсорбции спиртов на висмуте и кадмии⁴¹ показывает, что энергия адсорбции воды на Вi на $0,35-0,45$ ккал/моль меньше, чем на Cd.

ТАБЛИЦА 1

Стандартные свободные энергии адсорбции алифатических соединений

| Соединение | $(-\Delta G_A^0)_{\text{Hg}}$ ккал/моль | $(-\Delta G_A^0)_{\text{Bi}}$ ккал/моль | $(-\Delta G_A^0)_{\text{Hg}} -$ $(-\Delta G_A^0)_{\text{Bi}}$ ккал/моль |
|--|--|--|---|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 1,86 | 1,87 | -0,01 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | 3,05 | 2,65 | 0,40 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | 3,83 | 3,47 | 0,36 |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ | 4,58 | 4,26 | 0,32 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ | 5,39 | 5,09 | 0,30 |
| $(-\Delta G_A^0)_{n=6} -$ $(-\Delta G_A^0)_{n=2}^*$ | 3,53 | 3,22 | 0,31 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | 3,1 | 3,3 | -0,2 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ | 3,8 | 3,7 | 0,1 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ | 4,55 | 4,4 | 0,15 |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ | 5,55 | 5,1 | 0,45 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ | 6,3 | 5,9 | 0,4 |
| $(-\Delta G_A^0)_{n=6} -$ $(-\Delta G_A^0)_{n=2}$ | 3,2 | 2,6 | 0,6 |
| Метилэтилкетон | — | 3,55 | — |
| Метилпропилкетон | 4,7 | 4,3 | 0,4 |
| Метилбутилкетон | 5,35 | 5,00 | 0,35 |

* n — число атомов углерода в углеводородном радикале.

Эффект относительного повышения свободной энергии адсорбции на висмуте, по сравнению со ртутью, для первых членов гомологического ряда вызван заметным специфическим взаимодействием атомов кислорода в функциональной группе с поверхностью висмута. Разницу специфического взаимодействия функциональных групп с Bi и с Hg можно характеризовать величиной

$$[(\Delta G_A^0)_{n=6} - (\Delta G_A^0)_{n=2}]_{\text{Hg}} - [(\Delta G_A^0)_{n=6} - (\Delta G_A^0)_{n=2}]_{\text{Bi}} = (\Delta \Delta G_A^0)$$

Из табл. 1 видно, что энергия взаимодействия ОН-группы с висмутом на 0,31, а СООН-группы на 0,60 ккал/моль больше, чем со ртутью. Интересно отметить, что атом кислорода в молекуле воды и спирта взаимодействует с поверхностью висмута примерно одинаково. Более сильное взаимодействие группы СООН с поверхностью электрода, чем ОН-группы, обусловлено тем, что в карбоксильной группе имеется два атома кислорода. Вытекающие из табл. 1 закономерности нашли подтверждение также при сопоставлении адсорбционной активности алифатических соединений на висмуте и на свободной поверхности раствора^{27, 42, 43}.

На основе полученных данных по адсорбции можно составить ряд изменения поверхностной активности алифатических соединений, отражающий взаимодействие функциональной группы с поверхностью электрода. Судя по значениям $-\Delta G_A^0$, взаимодействие функциональной группы с поверхностью Bi усиливается в ряду: $\text{OH} < \text{C}=\text{O} < \text{COOH}$ ^{29, 44}. Эта последовательность отражает усиление специфического взаимодействия атомов кислорода с поверхностью висмута.

Как известно, при адсорбции ароматических соединений на электродах существенную роль играет π -электронное взаимодействие ароматического ядра с положительными зарядами поверхности, которое, в принципе, должно зависеть от природы металла. В табл. 2 приведены значе-

ния выигрыша энергии адсорбции — ΔG_A при переходе от границы раздела раствора с воздухом к границе с висмутом или ртутью при $\Delta\sigma = 0,5 \text{ мкдж/см}^2$ ⁴⁵. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что для всех ароматических соединений адсорбция на поверхности висмута энергетически более выгодна, чем на свободной поверхности раствора. Согласно таблице, значения — ΔG_A для Hg на 0,3—1,3 ккал/моль выше, чем для Bi.

ТАБЛИЦА 2

| Соединение | — ΔG_A , ккал/моль | | Соединение | — ΔG_A , ккал/моль | |
|-------------------|----------------------------|------|-----------------------------|----------------------------|-----|
| | Bi | Hg | | Bi | Hg |
| Фенол | 1,0 | 1,8 | o-Толуидин | 1,5 | 2,2 |
| Циклогексанол | 0,3 | — | Пиридин | 0,6 | 0,9 |
| Пирокатехин | 1,8 | 2,7 | Бензол | 0 | 0,5 |
| Гидрохинон | 2,8 | 3,7 | Толуол | 0,4 | 0,7 |
| o-Крезол | 1,3 | — | Нафталин | 2,2 | — |
| Бензиловый спирт | 1,3 | — | α -Нафтол | 3,9 | — |
| Бензойная кислота | 1,3 | 1,74 | α -Нафтиламин | 3,6 | — |
| Анилин | 1,2 | 2,5 | α -Нафтойная кислота | 3,6 | — |

Как выше было показано, одной из причин пониженной поверхностной активности органических соединений на висмуте является более сильная, чем на ртути, адсорбция молекул воды. Наряду с этим необходимо учитывать также полуметаллический характер висмута, что приводит к ослаблению π -электронного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью. Энергию π -электронного взаимодействия между адсорбированными молекулами бензольного ряда и незаряженной поверхностью висмута можно приблизительно оценить сопоставлением величин — ΔG_A для фенола и циклогексанола. Согласно данным табл. 2, разница в величинах — ΔG_A для фенола и $C_6H_{11}OH$ 0,7 ккал/моль характеризует энергию π -электронного взаимодействия производных бензола; однако, в зависимости от природы и строения, а также от ориентации адсорбированных молекул, это значение может несколько изменяться. Энергия дополнительного π -электронного взаимодействия при включении в молекулу второго бензольного кольца (производные нафталина) заметно превышает энергию взаимодействия функциональной группы (OH, NH₂ и др.) с поверхностью Bi.

Различия в адсорбционном поведении органических соединений на ртути и висмуте заметно усиливаются при высоких положительных зарядах поверхности. Экспериментальные данные показывают, что анодные адсорбционно-десорбционные максимумы алифатических соединений на висмуте смещены на 0,1—0,15 в в сторону менее положительных ϕ , чем на ртути^{27–29}. Основной причиной этого эффекта является заметное усиление хемосорбции молекул воды с ростом ϵ на висмуте⁴⁶.

Существенным результатом различной гидрофильности металлов и различного взаимодействия функциональной группы с поверхностью электрода при адсорбции органических соединений являются заметные различия в ориентации молекул адсорбата в адсорбционном слое^{27–29, 39–45}. На висмутовом электроде органические соединения ориентированы в адсорбционном слое более вертикально, чем на поверхности ртути. Различия в ориентации адсорбированных молекул отчетливо проявляются при адсорбции кумарина на висмуте и ртути. Молекулы ку-

марина адсорбируются на Hg^{47} и Bi^{48} в двух различных положениях: в вертикальном при $\epsilon < 0$ и в наклонном вблизи $\varphi_{\epsilon=0}$. Как видно из рис. 3, области адсорбции кумарина на Hg в двух различных положениях разделены узкими пиками переориентации: в то же время на висмуте максимум переориентации практически отсутствует. Теоретический анализ экспериментальных кривых зависимости C от φ при адсорбции кумарина на основе модели трех параллельных конденсаторов показал, что ориентация молекул кумарина в адсорбционном слое на висмуте заметно более вертикальна, чем на ртути, в результате чего

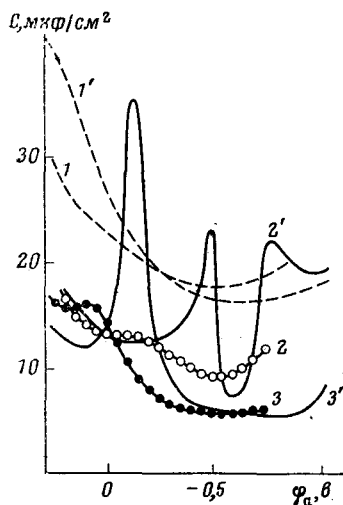


Рис. 3

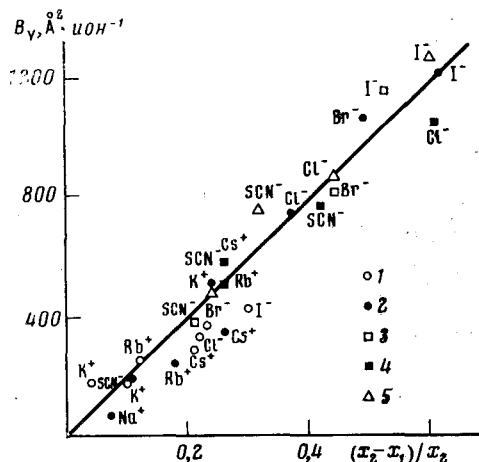


Рис. 4

Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости висмута (1—3) и ртути (1'—3') в 1 N растворах K_2SO_4 (Bi) и Na_2SO_4 (Hg) с добавкой кумарина: 1, 1'—0; 2, 2'— $7 \cdot 10^{-4}$; 3, 3'— $5 \cdot 10^{-3}$ М. (Потенциал электрода измерен относительно т. н. з.)

Рис. 4. Зависимость второго вириального коэффициента от отношения $(x_2 - x_1)/x_2$ для различных ионов в следующих растворителях: 1—вода; 2—метанол; 3—ацетонитрил; 4—ДМФ; 5—этанол

аттракционное взаимодействие между плоско- и вертикально-ориентированными молекулами на висмуте является значительно более сильным, чем на ртути⁴⁸.

Хотя в литературе имеется мало данных о строении двойного слоя в неводных растворителях, все же можно утверждать, что специфическое взаимодействие молекул растворителя с поверхностью металла в плотном слое проявляется также в случае неводных растворителей. В табл. 3 приведены для различных неводных растворителей значения разности потенциала нулевого заряда на ртути и висмуте ($\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Bi-Hg}}$) и разности потенциала при постоянном высоком отрицательном заряде ($\Delta\varphi_{\epsilon \ll 0}^{\text{Bi-Hg}}$)¹⁹. Последняя величина должна относительно мало зависеть от природы растворителя^{34, 49}.

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что значения $\Delta\varphi_{\epsilon \ll 0}^{\text{Bi-Hg}}$ (при $\epsilon = -10 \div -17$ мккул/см²) сравнительно мало, а величины $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Bi-Hg}}$ заметно больше зависят от природы растворителя. Видно, что в случае всех исследованных растворителей преимущественная ориентация диполей отрицательным концом к поверхности металла при $\epsilon = 0$ выражена на висмуте несколько сильнее, чем на ртути. Особенно заметные эффекты наблюдаются в среде ДМФ, а также ДМСО. Сопоставлением

кривых ϵ от ϕ на Hg и Ga или сплаве In—Ga показано, что вблизи $\Phi_{\epsilon=0}$ галлия или сплава In—Ga молекулы ДМСО имеют явно выраженную ориентацию отрицательным концом диполя к поверхности электрода⁴⁹. В то же время в среде АН специфическое взаимодействие диполей АН с Ga или сплавом In—Ga выражено весьма слабо.

Природа растворителя сильно сказывается на закономерностях адсорбции ионов на электродах. Наиболее систематические данные об адсорбции ионов из неводных растворителей имеются для висмутового электрода^{47, 49, 50-56}. В табл. 4 представлены значения константы адсорбционного равновесия ($\ln \beta_{\epsilon=0}$), относящиеся к вириальной изотерме, для различных ионов на висмуте.

ТАБЛИЦА 3

| Растворитель | $\Delta\Phi_{\epsilon<0}^{\text{Ві-Hg}}, \epsilon$ | $\Delta\Phi_{\epsilon=0}^{\text{Ві-Hg}}, \epsilon$ | $\Delta\Phi_{\epsilon<0}^{\text{Ві-Hg}} - \Delta\Phi_{\epsilon=0}^{\text{Ві-Hg}}, \epsilon$ | Электролит |
|--------------------------|--|--|---|---------------------------------------|
| H ₂ O | -0,145 | -0,190 | -0,045 | 0,1 N Na ₂ SO ₄ |
| CH ₃ OH | -0,14 | -0,18 | -0,04 | 0,1 M NH ₄ F |
| Ацетонитрил (АН) | -0,13 | -0,16 | -0,03 | 0,1 M NaClO ₄ |
| Диметилформамид (ДМФ) | -0,14 | -0,25 | -0,11 | 0,1 M NaClO ₄ |
| Диметилсульфоксид (ДМСО) | -0,09 | -0,15 | -0,06 | 0,1 M LiClO ₄ |

ТАБЛИЦА 4

Значения константы адсорбционного равновесия

| Растворитель | H ₂ O | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | ДМФ | АН |
|-------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|-------|------|
| Ион | | | | | |
| Na ⁺ | -9 | — | — | — | — |
| K ⁺ | -7 | -2,6 | -5,0 | — | — |
| NH ₄ ⁺ | -6,7 | — | — | -17,5 | — |
| Rb ⁺ | -3,8 | -2,1 | — | -14,3 | — |
| Cs ⁺ | -1,4 | -1,6 | — | -11,5 | — |
| Cl ⁻ | 1,75 | 4 | 4,5 | 11,6 | — |
| Br ⁻ | 4,5 | 6,1 | — | 12,5 | 11,1 |
| I ⁻ | 8,1 | 10,4 | 11,7 | 14,0 | 14,7 |
| I ⁻ на грани (111) | 8,8 | — | — | — | — |
| SCN ⁻ | 5,2 | 5,3 | 5,9 | 6,4 | 5,6 |
| NO ₃ ⁻ | 0,4 | — | — | 3,2 | — |

Видно, что свободная энергия адсорбции очень сильно зависит от природы поверхностно-активного иона и значительно возрастает при переходе от катионов к анионам. Из щелочных катионов наиболее высокую поверхностную активность проявляют Cs⁺ и Rb⁺, остальные изученные катионы адсорбируются значительно слабее.

Существенное различие свободной энергии адсорбции катионов и анионов указывает на различную природу сил, вызывающих специфическую адсорбцию анионов и катионов. Для данного иона свободная энергия адсорбции существенно зависит от природы растворителя. При адсорбции катионов из протонных растворителей (вода, спирты) значения $\ln \beta_{\epsilon=0}$ на несколько порядков выше, чем из апротонных (ДМФ) растворителей. Основной причиной этого эффекта служит заметное усиление сольватации катионов при переходе к апротонным растворителям⁴⁷; определенную роль играет также различная энергия взаимо-

действия молекул соответствующих растворителей с поверхностью электрода. В анион-активных системах имеет место обратное явление — свободная энергия адсорбции значительно возрастает (исключением является анион SCN^-) при переходе от протонных растворителей к апротонным, что, в основном, связано с ослаблением сольватации анионов в апротонных растворителях⁵⁷. В результате ослабления сольватации галогенидов в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ апротонные растворители приводят к нивелированию свободной энергии адсорбции.

Судя по имеющимся в литературе данным⁵³, свободная энергия адсорбции катионов мало зависит от природы электрода. В то же время энергия адсорбции анионов на висмуте в водных и спиртовых растворах заметно ниже, чем на ртути. В среде ДМФ (для АН на ртути нет данных) энергия адсорбции анионов на Bi ⁵⁶ практически такая же, как на Hg ⁵⁸.

Существенное влияние оказывает природа растворителя на отталкивательное взаимодействие специфически адсорбированных ионов. Как было установлено на примере висмутового электрода, отталкивательное взаимодействие увеличивается при данном $\epsilon = \text{const}$ как при возрастании радиуса ионов, так и при увеличении размеров молекул растворителя. На рис. 4 сопоставлены значения второго вириального коэффициента B с отношением $(x_2 - x_1)/x_2^*$ ^{17, 51}. В первом приближении приведенную на рис. 4 зависимость можно считать линейной; она говорит о том, что отталкивательное взаимодействие адсорбированных ионов почти пропорционально усиливается с удалением плоскости расположения центров заряда специфически адсорбированных ионов от внешней плоскости Гельмгольца. Эту закономерность можно качественно объяснить ослаблением экранирующего действия диффузного слоя на отталкивание между специфически адсорбированными ионами при увеличении расстояния $x_2 - x_1$ ^{17, 51, 58, 59}.

IV. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Результаты кинетических исследований показывают, что оплавленные твердые электроды являются наиболее подходящими объектами для количественного изучения закономерностей электродных реакций, в частности, реакции катодного выделения водорода. При оплавлении металла в инертной атмосфере достигается устойчивое состояние поверхностного слоя металла, и на таких электродах протекание некоторых побочных процессов (внедрение катионов из щелочного раствора), значительно затрудняющих изучение истинных кинетических закономерностей выделения водорода, сильно заторможено⁶⁰.

Благодаря относительно высокому перенапряжению водорода и отрицательному значению $\varphi_{\text{с=0}}$, такие металлы как Bi , Sn , Pb и Cd являются подходящими объектами при изучении влияния строения двойного слоя на скорость выделения водорода в области поляризации, близкой к $\varphi_{\text{с=0}}$, где двойнослойные эффекты должны проявляться наиболее отчетливо. Согласно предложенному А. Н. Фрумкиным уравнению теории замедленного разряда H_2O^+

$$\eta = a + \frac{1-a}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-a}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_2\text{O}^+} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (1)$$

* x_1 и x_2 — расстояния внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода соответственно.

на изменение перенапряжения η при постоянном составе раствора оказывает влияние не только изменение плотности тока i , но и изменение ψ_1 -потенциала с потенциалом электрода. В уравнении (1) величина a — постоянная, α — коэффициент переноса, F — число Фарадея.

Проведенные на висмуте измерения показали, что в условиях глубокой очистки растворов (полное удаление кислорода и следов других деполяризаторов), зависимость η от $\lg i$ в растворах поверхностно-не-

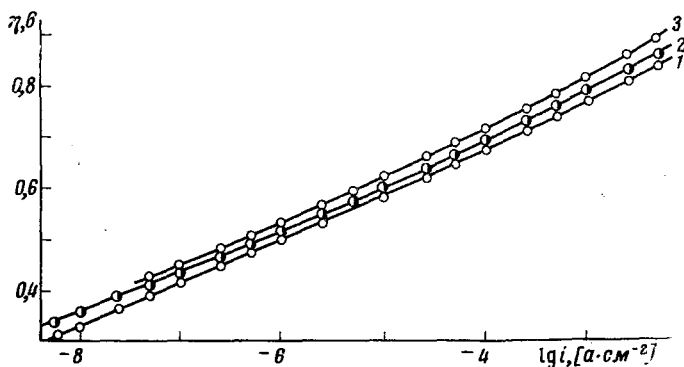


Рис. 5. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в следующих растворах: 1 — 1 N HClO₄; 2 — 0,1 N HClO₄; 3 — 0,1 N HClO₄ + 0,9 N LiClO₄

активных электролитов описывается плавными кривыми линиями без каких-либо резких скачков как в водной^{61, 62}, так и в метанольной⁶³ средах (рис. 5). Низкие значения угла наклона этих кривых, зависящие от концентрации кислоты c_{H_2O+} и от η , обусловлены как изменением диффузности двойного слоя с потенциалом электрода и концентрацией электролита, так и тем обстоятельством, что коэффициент α реакции выделения водорода на висмуте превышает 0,5^{61, 62}.

С использованием значений ψ_0 вместо ψ_1 (оправдано в первом приближении в случае поверхностно-неактивных электролитов) были построены исправленные тафелевские зависимости (и.т.з.) для реакции выделения водорода на висмуте. И.т.з. в 0,1 и 1,0 M растворах HClO₄ являются прямолинейными в широком интервале потенциалов (рис. 6). Полученные данные свидетельствуют о том, что значение α не зависит от концентрации кислоты и составляет $0,61 \pm 0,01$. Повышенное значение коэффициента α нашло подтверждение при изучении зависимости η от c_{H_2O+} при постоянной общей концентрации электролита (коэффициент $(\partial\eta/\partial \ln c_{H_2O+})_c = -36$ мВ), а также при определении изменения η , вызванного повышением общей концентрации электролита c при $c_{H_2O+} = \text{const}$.

В работе⁶⁴ показано, что при использовании основных положений теории диффузного слоя и модели двойного слоя, предположенной Грэмом в отсутствие специфической адсорбции, наклон η , $\lg i$ -кривой может быть рассчитан по формуле

$$b_{\text{теор.}} = \left[\frac{\alpha F}{RT} + \frac{2(1-\alpha)C_r}{\sqrt{4A^2c + \varepsilon^2} + \frac{2RT}{F}C_r} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где C_r — емкость плотного слоя, $A = \sqrt{DRT/2\pi}$ (D — диэлектрическая постоянная). Сопоставление экспериментальных значений коэффициен-

та b с $b_{\text{теор.}}$ в 0,1 M растворах HClO_4 на висмуте при различных η свидетельствует о том, что при $\eta < 0,8$ в согласии между опытом и расчетом весьма хорошее. Существенные расхождения величин b при $\eta \geq 0,8$ обусловлены, по-видимому, специфическими свойствами висмута (металлизация), и не связаны с неточностью уравнения (2) ⁶⁴.

Количественным анализом кинетических и емкостных данных по модельным представлениям, развитым в работе ⁶⁵, было показано, что в случае висмута некоторая доля от общего скачка потенциала на границе фаз падает на металлическую фазу ⁶⁶. Высказано предположение, что уменьшение α при $\eta \geq 0,8$ в ($\epsilon \ll 0$) обусловлено металлизацией висмута ²⁹. Это предположение нашло подтверждение при изучении хемосорбции воды на висмуте ⁶⁷.

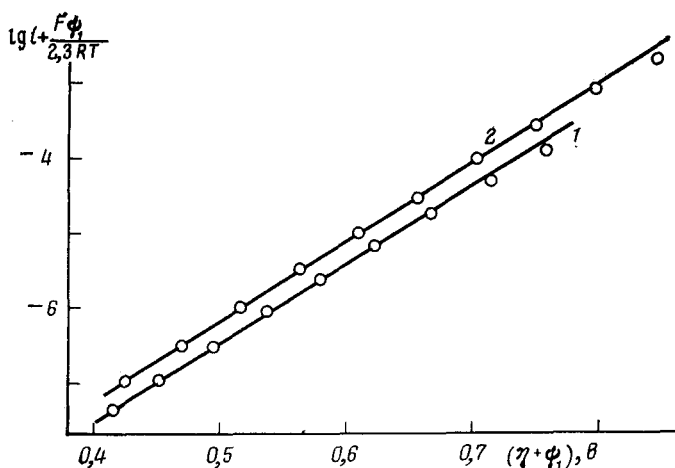


Рис. 6. Исправленные тафельские зависимости катодного выделения водорода на висмуте для растворов HClO_4 : 1 — 1,0; 2 — 0,1 N

Близкие к приведенным выше данные были получены также при изучении кинетики выделения водорода в области $\phi_{\epsilon=0}$ на Ga, In и амальгамах этих металлов при повышенных температурах ^{68–71}. В то же время при комнатной температуре на Ga ⁷², а также на Sn ⁷³ и Cd ¹⁴ наклон η , $\lg i$ -кривых оказался практически независимым от η , хотя значение $\phi_{\epsilon=0}$ этих металлов находится при доступных измерению значениях i . Причины таких явлений на Cd и Sn не установлены; по-видимому, они связаны с повышенной гидрофильностью этих металлов ^{14, 72}.

На выглаженных при оплавлении электродах возможно прямое изучение кинетики катодного выделения водорода в щелочной среде, поскольку на этих электродах внедрение щелочных и щелочноземельных металлов практически не имеет места из-за сравнительно высокого перенапряжения внедрения ⁶⁰. Найдено, что выделение водорода на Sb-^{12, 74}, Sn-⁷⁵ и Cd-электродах ¹⁴ осуществляется в щелочных растворах различного состава по механизму замедленного разряда протона из молекулы воды. Впервые такой механизм был предложен для Ni-электрода А. Н. Фрумкиным и сотр. ⁷⁶ еще в 1939 г.

Щелочные и щелочноземельные катионы в растворе обладают специфическим ускоряющим воздействием на скорость выделения водорода, которое в случае олова увеличивается в ряду от Li^+ до Cs^+ и от Ca^{2+} до Ba^{2+} ⁷⁵. При истолковании указанного эффекта использовались

представления как о специфической адсорбции катионов, так и об участии в процессе разряда молекул воды из гидратных оболочек катионов^{75, 77}. По влиянию катионов на η в щелочной среде обнаруживается сходство олова с сурьмой^{12, 74} и кадмием¹⁴, а отчасти с жидким галлием⁷⁸ и насыщенной амальгамой индия^{77, 79}. Известно, что при выделении водорода на чистой ртути в щелочных растворах реализуется механизм, отличный от вышеупомянутого механизма^{79, 80}.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, *Svensk Kemisk Tidskrift*, 77, 300 (1965).
2. А. Н. Фрумкин, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1972, стр. 5.
3. Д. И. Лейкис, К. В. Рыбалка, Э. С. Севастьянов, Сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 5.
4. D. I. Leikis, K. V. Rybalka, E. S. Sevastjanov, *J. Electroanal. Chem.*, 46, 161 (1973).
5. M. A. Proskurnin, A. N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 110 (1935).
6. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918 (1939); А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 3.
7. Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, Л. Л. Кноц, ЖФХ, 38, 1833 (1964).
8. Б. М. Графов, Е. А. Укше, Электрохимические цепи переменного тока, «Наука», М., 1973.
9. Т. И. Борисова, Б. В. Эрлиер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 22, 925 (1948).
10. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс, Электрохимия, 7, 604 (1966).
11. У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
12. В. Э. Паст, М. Э. Хага, Электрохимия, 5, 319, 618 (1969).
13. Т. Эрлих, Ю. Кукк, В. Паст, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 9 (1971).
14. Ю. А. Кукк, Ы. П. Круузе, В. Э. Паст, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 139.
15. М. Сальве, У. Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 71 (1974).
16. М. Хага, В. Паст, Там же, вып. 235, 47 (1969).
17. Э. Петъярв, К. Кольк, У. Пальм, Там же, вып. 289, 22 (1971).
18. Э. К. Петъярв, У. В. Пальм, Электрохимия, 9, 1836 (1973).
19. Э. К. Петъярв, У. Пальм, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 242.
20. A. N. Frumkin, V. V. Batrakov, A. I. Sidnin, *J. Electroanal. Chem.*, 39, 225 (1972).
21. В. В. Батраков, А. Н. Фрумкин, А. И. Сиднин, Электрохимия, 10, 216 (1974).
22. М. П. Пярноя, У. В. Пальм, Н. Б. Григорьев, Электрохимия, 11, 575 (1975).
23. J. Clavilier, Nguen Van Huong, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 193 (1973).
24. Э. С. Севастьянов, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 281.
25. В. В. Батраков, Там же, стр. 33.
26. М. Сальве, А. Алумаа, У. Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 41 (1971); Сб. Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов. Материалы республиканской конференции, Днепропетровск, 1970, стр. 62.
27. Ю. И. Эрлих, У. В. Пальм, Электрохимия, 10, 1866 (1974).
28. Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих, У. В. Пальм, Там же, 11, 1009 (1975).
29. У. В. Пальм, А. Р. Алумаа, Э. К. Петъярв, М. П. Пярноя, М. А. Сальве, Ю. И. Эрлих, Пятое Всесоюз. совещ. по электрохимии. Тезисы докладов, I, М., 1974, стр. 265.
30. Ю. И. Эрлих, М. П. Пярноя, Т. Э. Эрлих, У. В. Пальм, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 342.
31. А. Н. Фрумкин, М. П. Пярноя, Н. Б. Григорьев, У. В. Пальм, Электрохимия, 10, 1130 (1974).
32. К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
33. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, ДАН, 157, 957 (1964); *Electrochim. Acta*, 10, 793 (1965).
34. A. Frumkin, B. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev, *Electrochim. Acta*, 19, 75 (1974).
35. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 2, 329 (1966); А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
36. Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурвила, Л. Е. Рыбалка, Электрохимия, 3, 146 (1967).
37. B. Damaskin, A. Frumkin, A. Chizov, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 93 (1970).
38. О. Ю. Гусакова, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Федорович, Электрохимия, 9, 1134 (1973); О. Ю. Гусакова, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Федорович, С. Д. Пирожков, Электрохимия, 10, 1112 (1974).
39. Р. Я. Пуллеритс, У. В. Пальм, В. Э. Паст, Электрохимия, 5, 886 (1969).

40. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих, *Электрохимия*, 9, 1399 (1973).
41. Л. Е. Рыбалка, Б. Б. Дамаскин, Д. И. Лейкис, *Электрохимия*, 11, 9 (1975).
42. У. В. Пальм, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих, *Электрохимия*, 10, 616 (1974).
43. Р. Я. Пуллеритс, М. Э. Молдау, У. В. Пальм, *Электрохимия*, 11, 487 (1975).
44. У. В. Пальм, А. Р. Алуама, Ю. И. Эрлих, Сб. Разработка мер защиты металлов от коррозии, Изд-во Ростовского университета, Ростов, 1973, стр. 151.
45. А. Р. Алуама, У. В. Пальм, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1972, стр. 30; *Электрохимия*, 9, 396 (1973); 10, 1871 (1974); Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 77 (1974).
46. У. В. Пальм, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих, *Электрохимия*, 10, 1180 (1974).
47. Б. Б. Дамаскин, С. Л. Дяткина, С. И. Петроченко, *Электрохимия*, 5, 935 (1969).
48. А. Р. Алуама, У. В. Пальм, *Электрохимия*, 10, 234 (1974); Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 86 (1974).
49. И. А. Багоцкая, Н. Б. Григорьев, Л. М. Дубова, А. М. Калюжная, С. А. Фатеев, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 14.
50. У. В. Пальм, К. А. Пальтс, *Электрохимия*, 7, 1312 (1971).
51. К. А. Колюк, М. А. Сальве, У. В. Пальм, Там же, 8, 1533 (1972).
52. Э. К. Петъярв, К. А. Колюк, У. В. Пальм, Там же, 8, 100, 104 (1972).
53. B. Damaskin, U. Palm, E. Petyarv, M. Salve, *J. Electroanal. Chem.*, 47, 127 (1973); 51, 179 (1974).
54. М. Г. Вязьниц, Э. К. Петъярв, У. В. Пальм, *Электрохимия*, 11, 483 (1975).
55. Э. К. Петъярв, У. В. Пальм, Там же, 11, 313 (1975).
56. Э. К. Петъярв, У. В. Пальм, Там же, (в печати).
57. А. Дж. Паркер, *Усп. химии*, 32, 1270 (1963).
58. Б. Б. Дамаскин, И. М. Ганжина, Р. В. Иванова, *Электрохимия*, 6, 1510 (1970).
59. R. Payne, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 999 (1966).
60. Ю. Кукк, В. Паст, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 93 (1974).
61. Т. Т. Тенно, У. В. Пальм, *Электрохимия*, 8, 1381 (1972); 9, 399 (1973); Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 28 (1972); вып. 332, 46 (1974).
62. U. Palm, T. Tenno, *J. Electroanal. Chem.*, 42, 457 (1973).
63. У. В. Пальм, Т. Т. Тенно, *Электрохимия*, 10, 826 (1974).
64. У. В. Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 51 (1974).
65. L. I. Krishtalik, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 157 (1972).
66. Т. Т. Тенно, У. В. Пальм, *Электрохимия*, 9, 1545 (1973).
67. Б. Б. Дамаскин, У. В. Пальм, М. А. Сальве, *Электрохимия*, в печати.
68. J. N. Butler, A. C. Makrides, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1664 (1964).
69. J. N. Butler, M. L. Meehan, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3524 (1966).
70. J. N. Butler, M. L. Meehan, A. C. Makrides, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 237 (1965).
71. J. N. Butler, M. Dienst, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 226 (1965).
72. И. А. Багоцкая, Е. Н. Потапова, *Электрохимия*, 7, 1849 (1971).
73. Ю. А. Кукк, С. И. Суурман, В. Э. Паст, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1972, стр. 143.
74. М. Э. Хага, Ю. А. Кукк, В. Э. Паст, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, I, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1968, стр. 166.
75. Ю. А. Кукк, В. Э. Паст, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1970, стр. 216; *Электрохимия*, 7, 1860 (1971).
76. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, 13, 916 (1939).
77. И. П. Гладких, В. Н. Коршунов, *Электрохимия*, 5, 1102 (1969); 9, 250 (1973).
78. И. А. Багоцкая, Е. Н. Потапова, *Электрохимия*, 5, 1465 (1969); 6, 855 (1971).
79. В. Н. Коршунов, А. Н. Фрумкин, Т. В. Иванова, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, I, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1968, стр. 71.
80. В. Н. Коршунов, Э. А. Иофа, *ДАН*, 141, 143 (1961).

Тартуский государственный
университет