

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Я. М. Колотыркин и Н. Я. Буиз

При исследовании кинетики выделения водорода на свинцовом, кадмиевом и таллиевом электродах в кислых растворах электролитов было установлено [1—3], что в некоторой области потенциалов, близкой к точке нулевого заряда электродного металла, наблюдается значительное изменение зависимости скорости этой реакции от потенциала. Переход из области высоких катодных поляризаций, соответствующей отрицательному заряду электродной поверхности, в область поляризаций, соответствующую положительному заряду, сопровождается снижением перенапряжения водорода. При потенциалах, лежащих отрицательнее и положительнее области спада, зависимость между скоростью выделения водорода и величиной потенциала соответствует уравнению Тафеля, однако с различными значениями постоянной a .

В результате дальнейшего исследования [4], проведенного со свинцовым электродом в растворах различного анионного состава, было установлено, что наблюдаемое снижение перенапряжения является следствием активированной адсорбции анионов поверхностью электродного металла.

Для понимания механизма влияния адсорбирующихся анионов на кинетику выделения водорода представлялось интересным установить зависимость между наблюдаемым снижением перенапряжения и изменением строения границы раздела металл — раствор. Для решения этой задачи в настоящей работе наряду с измерением скорости выделения водорода измерялась дифференциальная емкость двойного электрического слоя свинцового электрода в широкой области потенциалов, включающей значение, соответствующее нулевому заряду поверхности электродного металла.

Известно [5—8], что по результатам таких измерений можно судить как о состоянии границы раздела, так и об изменении этого состояния с потенциалом электрода и другими параметрами системы.

Учитывая, что кинетика выделения водорода испытывает резкое изменение в области потенциалов, близкой к точке нулевого заряда электродного металла, естественно было ожидать, что состояние поверхности, а следовательно, и емкость двойного слоя будут претерпевать заметное изменение в этой области потенциалов.

Измерение емкости осуществлялось при помощи переменного тока различной частоты (от 200 до 2000 гц) по описанному ранее методу [9]. Параллельно с измерением емкости определялось также поляризационное сопротивление электрода (R). Вспомогательным электродом для поляризации переменным током служил цилиндр из платиновой жести, в центре которого помещался испытуемый электрод. Перед погружением в раствор платиновый цилиндр прокалывали в пламени паяльной горелки и обрабатывали горячей смесью HNO_3 и HCl , после чего тщательно промывали дважды дистиллированной водой. Как показали опыты, присутствие в растворе металлической платины не влияло на величину перенапряжения водорода на свинце. Амплитуда колебания потенциала вблизи заданного значения составляла ± 15 мВ. Во всех наших опытах измерению емкости (снятию $C - \phi$ кривой) предшествовала предварительная продолжительная поляризация электрода при определенном значении потенциала. Время этой поляризации было достаточным для установления в системе адсорбционного равновесия, отвечающего данному потенциалу. Для того чтобы исключить или свести к минимуму адсорбционные изменения в системе во время самого измерения, кривые емкость — потенциал снимались по возможности быстро. Наряду с «быстрыми»

ми» были получены также «медленные» кривые. В этом случае при каждом потенциале фиксировалось только устойчивое значение емкости.

Величина потенциала регулировалась и поддерживалась при каждом данном значении при помощи поляризации электрода постоянным током, величина которого во всех случаях фиксировалась. В результате, по данным, полученным в одном и том же опыте, можно было построить не только $C - \varphi$ и $R - \varphi$ кривые, характеризующие зависимость величины дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления от потенциала, но и $\varphi - \lg i$ кривую, характеризующую соответствующую зависимость для скорости выделения водорода. Это давало возможность сопоставлять данные кинетических и емкостных измерений, полученные в одинаковых условиях.

Все опыты были проведены с гладкими электродами, изготовлявшимися из спектрально чистых образцов свинца. Очистка электродов перед употреблением осуществлялась при помощи соотругивания верхнего слоя металла хорошо отточенной стамеской из специальной стали. Для приготовления растворов использовалась вода двойной дистилляции. Химически чистые серная и соляная кислоты подвергались дополнительной очистке путем перегонки. Химически чистая HClO_4 дополнительной очистке не подвергалась. Употреблявшиеся для приготовления растворов нейтральные соли предварительно очищались двукратной перекристаллизацией с последующей прокалкой при $450-500^\circ \text{C}$. Все измерения проводились в атмосфере водорода. Для создания водородной атмосферы применялся электролитический водород, который тщательно очищался от следов кислорода и других примесей при помощи методов, описанных ранее [2]. Раствор предварительно насыщался водородом и катодно поляризовался для очистки от посторонних примесей с дополнительным свинцовым катодом.

Очищенный раствор переводился в основную ячейку, не приходя в соприкосновение с воздухом. Шлифы и края стеклянной ячейки, в которой проводились измерения, смачивались тем же раствором или дважды дистиллированной водой. Величина потенциала электрода измерялась относительно обратимого водородного электрода в том же растворе при помощи катодного вольтметра, имевшего входное сопротивление, равное $10^{12} \Omega$. Перед началом измерения электрод подвергался продолжительной (5–6 час.) катодной поляризации при непрерывном насыщении раствора водородом. Измерения проводились при постоянной температуре $(20 \pm 0,1^\circ \text{C})$.

Основные опыты были проведены в 1,0 N растворах H_2SO_4 и HCl , 1,2 N растворе HClO_4 , а также в растворах 1,0 N H_2SO_4 , содержавших одновременно калиевую соль галоидоводородной кислоты в количестве 0,1 г-экв./л.

ЗАВИСИМОСТЬ ЕМКОСТИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА И СОСТАВА РАСТВОРА

На рис. 1 и 2 приведены $C - \varphi$ кривые, полученные быстрым измерением после предварительной поляризации электрода при потенциале, лежащем отрицательнее значений, соответствующих перепаду на стационарной $\varphi - \lg i$ кривой. Как видно из приведенных данных, в некоторой

Рис. 1. Зависимость емкости электрода от потенциала: 1 — в растворе 1,0 N HCl ; 2 — в растворе 1,0 N H_2SO_4 ; 3 — в растворе 1,2 N HClO_4 .

области потенциалов величина дифференциальной емкости имеет минимальное значение, не зависящее от состава раствора. Ветвь $C - \varphi$ кривой, лежащую левее минимума, в дальнейшем обсуждении условимся называть анодной, а ветвь, лежащую правее, — катодной.

При достаточном сдвиге потенциала в сторону положительных значений от области минимума наблюдается замедление или прекращение роста емкости. В некоторых случаях, как это, например, наблюдается в растворе HClO_4 , при этих потенциалах кривая проходит через максимум.

Однако при дальнейшем смещении потенциала в сторону положительных значений эта задержка или уменьшение емкости сменяется еще более быстрым ростом.

Изменение природы электролита сопровождается изменением положения и хода только анодной ветви кривой емкости. Переход в ряду $\text{SO}_4' < \text{Cl}' < \text{Br}' < \text{J}'$ приводит к смещению анодной ветви в сторону отрицательных значений потенциалов и увеличению ее наклона. Соответственно с этим в том же ряду наблюдается сужение интервала потенциалов, в котором величина емкости сохраняет минимальное значение. Смещение анодной ветви $C - \varphi$ кривой в сторону положительных значений потенциалов вызывается также уменьшением концентрации кислоты.

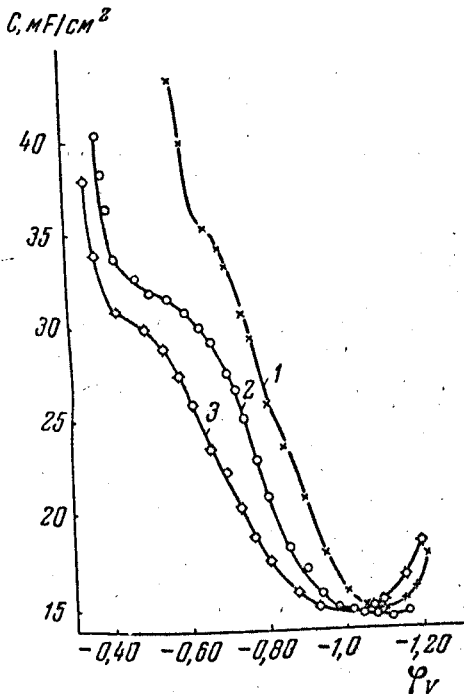


Рис. 2. Зависимость емкости электрода от потенциала в растворе $1,0N \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержавшего добавку галогидной соли в количестве $0,1 \text{ г-экв./л.}$: 1—KJ, 2—KBr, 3—KCl

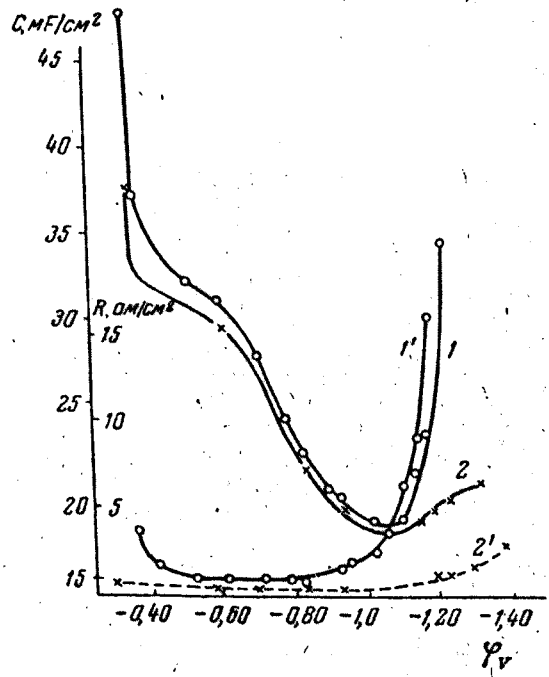


Рис. 3. Зависимость емкости и поляризационного сопротивления электрода от потенциала при частотах переменного тока 200 гц (кривые 1 и 1') и 2000 гц (кривые 2 и 2'). 1 и 2— $C - \varphi$ кривые; 1' и 2'— $R - \varphi$ кривые

На рис. 3 приведены $C - \varphi$ и $R - \varphi$ кривые, полученные в $1,0 N$ растворе серной кислоты при частотах 200 и 2000 гц. Как видно из приведенных данных, заметная дисперсия емкости и омической составляющей с частотой наблюдается в областях потенциалов, соответствующих положению катодной ветви и левее перегиба на анодной ветви.

Представляло интерес сопоставить данные, полученные нами на свинце с данными, полученными ранее на ртути. Учитывая при этом, что состав и строение обкладки двойного слоя со стороны раствора определяют в первую очередь знаком и плотностью электрического заряда металлической поверхности, значения емкости свинца и ртути были сопоставлены нами при одинаковых потенциалах относительно значений, отвечающих точкам нулевых зарядов рассматриваемых металлов.

Судя по форме полученных нами кривых, зависимость дифференциальной емкости свинцового электрода от потенциала имеет тот же характер, что и для ртутного. Как видно из рис. 4, в случае $1,0 N$ раствора HCl $C - \varphi$

кривая, полученная нами на свинце, не только по своей форме, но и по значению основных параметров практически совпадает с кривой, полученной на ртути [10].

В табл. 1 приведены величины потенциалов, соответствующих началу возрастания емкости, характеризующего анодную ветвь $C - \varphi$ кривой (φ_A), для свинцового электрода в растворах $1,0 N H_2SO_4 + 0,1 N K\Gamma$ и для ртутного [11] в растворах $0,1 N K\Gamma$, где $\Gamma = Cl, Br, J$.

Постоянство емкости, характеризующее область размытого минимума $C - \varphi$ кривой, на обоих металлах, наблюдается только при достаточно

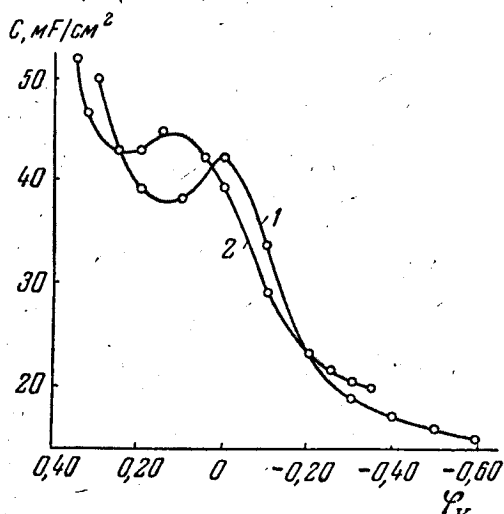


Рис. 4. Зависимость емкости от потенциала в растворе $1,0 N HCl$: 1 — для свинцового электрода, 2 — для ртутного электрода

высоких отрицательных зарядах их поверхностей. Уменьшение отрицательного заряда поверхности ниже определенного предела, зависящего от состава раствора, как на ртути, так и на свинце, приводит к возрастанию емкости. По своей способности смещать анодную ветвь $C - \varphi$ кривой в сторону отрицательных значений потенциалов рассматриваемые анионы могут быть расположены в ряд, одинаковый для обоих металлов и совпадающий с порядком взаимного расположения их по адсорбируемости на ртутной поверхности. Вместе с тем положение анодной ветви зависит не только от природы и концентрации присутствующих анионов, но и от природы ме-

талла; в то время как в растворах, содержащих ионы хлора одинаковой концентрации, значения потенциалов, приведенных в табл. 1, для ртутного и свинцового электрода практически совпадают между собой, в растворах, содержащих ионы брома и иода, анодные ветви $C - \varphi$ кривых, полученных на ртути, сдвинуты в сторону отрицательных значений потенциалов по сравнению с анодными ветвями кривых, полученных на свинце, соответственно на ~ 70 и 140 mV.

Вопрос о характере и природе изменений состава и строения ионной обкладки двойного слоя, обуславливающих наблюдаемую на опыте зависимость величины дифференциальной емкости от потенциала и состава раствора применительно к ртути, неоднократно рассматривался в электрохимической литературе. Согласно имеющимся в настоящее время представлениям, изменение емкости с потенциалом в чистых растворах электро-

Таблица 1

Анион	φ_A в вольтах относительно потенциала нулевого заряда электродн. металла		Энергия кристаллической решетки соли $Me\Gamma$, ккал/г-моль		Доля ковалентной связи в энергии кристалл. решетки		Константа неустойчивости комплекса	
	Pb	Hg	Pb	Hg	Pb	Hg	$Pb\Gamma_n^*$	$Hg\Gamma_n^*$
Cl	-0,27	-0,28	489	506	0,34	0,60	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-17}$
Br	-0,36	-0,43	470	519	0,38	0,64	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
J	-0,44	-0,63	441	465	0,45	0,72	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-31}$

литов обусловлено изменением соотношения между количеством катионов и анионов в поверхностном слое, а также изменением эффективных радиусов этих частиц с плотностью электрического заряда поверхности металлической фазы.

Из приведенных нами данных можно сделать вывод, что на свинце, как и на ртути, в области потенциалов, соответствующей положению размытого минимума, обкладка двойного слоя со стороны раствора заполнена присутствующими в растворе катионами, и что рост емкости со смещением потенциала в сторону положительных значений от области минимума обуславливается внедрением в двойной слой анионов.

Было высказано предположение, согласно которому прекращение роста емкости с потенциалом в левой части анодной ветви $C - \varphi$ кривой является следствием полного вытеснения из поверхностного слоя катионов, и что, следовательно, величина емкости в этой области поляризаций определяется свойствами присутствующих в растворе анионов. Природа максимума, наблюдаемого в некоторых случаях при этих потенциалах, в предыдущих работах установлена не была.

Зависимость положения анодной ветви кривой емкости от анионного состава раствора не может быть объяснена, если учитывать только электростатическое взаимодействие между заряженной поверхностью электродного металла и анионами и кинетическую энергию ионов в растворе. Из наличия такой зависимости можно сделать вывод, что при внедрении анионов в поверхностный слой существенную роль могут играть силы специфического взаимодействия их с поверхностными атомами металла. Учитывая ранее полученные нами данные [4], естественно предположить, что силы, обуславливающие это взаимодействие, имеют химическую природу.

Подтверждением правильности этого предположения могут служить данные табл. 1, в которой наряду со значениями φ_A приведены величины энергий кристаллических решеток простых солей свинца и ртути с рассматриваемыми анионами, приходящиеся на долю ковалентной связи, и константы неустойчивости соответствующих комплексов. Известно [12], что для металлов типа свинца и ртути тенденция к образованию комплексов с простыми анионами растет с повышением доли ковалентной связи в энергии кристаллических решеток соответствующих простых солей.

Как видно из приведенных данных, наблюдается хорошее соответствие между сопоставляемыми величинами: чем больше величина указанной энергии и устойчивее комплекс, образуемый свинцовым и ртутным катионами с галогидным анионом, тем раньше последний начинает внедряться в поверхностный слой и, следовательно, тем сильнее электростатическое отталкивание отрицательно заряженной поверхности электрода, которое он преодолевает при этом. Очевидно, что наблюдаемая зависимость положения анодной ветви $C - \varphi$ кривой от природы электродного металла обуславливается различием в химической природе последних. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, для каждого из галогидных ионов переход от свинца к ртути сопровождается заметным увеличением доли ковалентной связи в энергии кристаллической решетки соответствующей соли и повышением устойчивости комплекса.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ И ЕМКОСТЬЮ

На рис. 5 приведены кривые емкости и соответствующие им поляризационные кривые, полученные в 1,0 *N* растворе H_2SO_4 после предварительной поляризации электрода при потенциале $-1,10$ V. В опыте, результаты которого представлены кривыми 1 и 1', измерение проводилось по возможности быстро. Каждой плотностью тока электрод поляризовался в этом случае в течение времени, необходимого только для измерения емкости и потенциала.

Из сопоставления кривых 1 и 1' видно, что интервал потенциалов, в котором $\varphi - \lg i$ кривая сохраняет линейный ход с наклоном 0,12, соответствует положению катодной ветви и размытого минимума

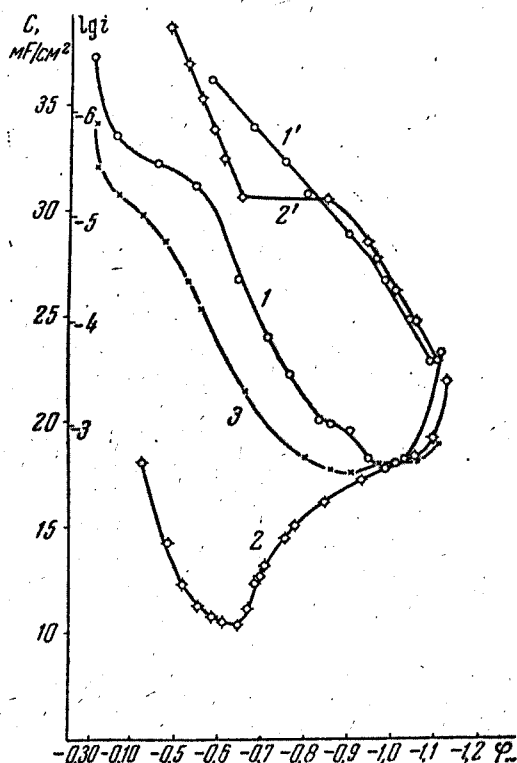


Рис. 5. 1, 2 и 3 — $C-\varphi$ кривые; 1' и 2' — $\varphi-\lg i$ кривые в растворе 1,0 N H_2SO_4 , полученные при различных скоростях смещения потенциала от исходного ($-1,1$ V) к конечному ($-0,3$ V) значению; 1 и 1' — потенциал смещался быстро, 2 и 2' — потенциал смещался медленно, 3 — получено с промежуточной скоростью измерения

времени (40 мин.). За это время плотность тока, необходимая для поддержания потенциала при указанном выше значении, увеличилась от

ветви и размытого минимума $C-\varphi$ кривой; нелинейный участок поляризационной кривой совпадает (по области поляризации) с анодной ветвью кривой емкости. Сходные результаты были получены также в других исследованных растворах (табл. 2), за исключением раствора $HClO_4^*$, в котором рост емкости начинался при заметно более отрицательном потенциале, чем снижение перенапряжения.

При быстром проведении измерения величина перенапряжения в области малых плотностей тока не успевает принимать устойчивое значение. Изменение перенапряжения во времени в этой области поляризаций во всех случаях сопровождалось изменением величины емкости электрода.

В опыте, результаты которого представлены кривыми, приведенными на рис. 6, переход от исходного ($-1,05$ V) к конечному значению потенциала ($-0,65$ V), как и ранее, осуществлялся сравнительно быстро, однако при потенциале $-0,65$ V электрод в этом случае выдерживался в течение продолжительного промежутка

Таблица 2

Состав и концентрация раствора	Потенциал в вольтах против нормального водородного электрода	
	Начало спада перенапряжения	Начало роста емкости
1,0 N HCl	$-1,05$	$-1,05$
1,2 N $HClO_4$	$-0,93$	$-1,05$
1,0 N $H_2SO_4 + 0,1$ N KBr	$-1,120$	$-1,120$
1,0 N $H_2SO_4 + 0,1$ N KJ	$-1,170$	$-1,170$

* Вероятно, ионы ClO_4 могут подходить к поверхности металла и вызывать изменение емкости двойного слоя, не адсорбируясь при этом специфически. Начало специфической адсорбции этих ионов осуществляется при потенциале, более положительном, чем в случае других ионов.

$3,3 \cdot 10^{-6}$ А/см² (точка *B*) до устойчивого значения, соответствующего стационарной $\varphi - \lg i$ кривой (пунктирная линия), равного в данном случае $4,15 \cdot 10^{-5}$ А/см² (точка *C*). Величина емкости электрода за то же время уменьшилась с 16,2 (точка *B'*) до 13,9 мФ/см² (точка *C'*).

Каждому потенциалу, таким образом, соответствует не только устойчивое значение скорости выделения водорода, но и устойчивое значение дифференциальной емкости двойного слоя, которые в области малых плотностей тока устанавливаются только после продолжительной поляризации электрода при данном потенциале. Благодаря последнему обстоятельству

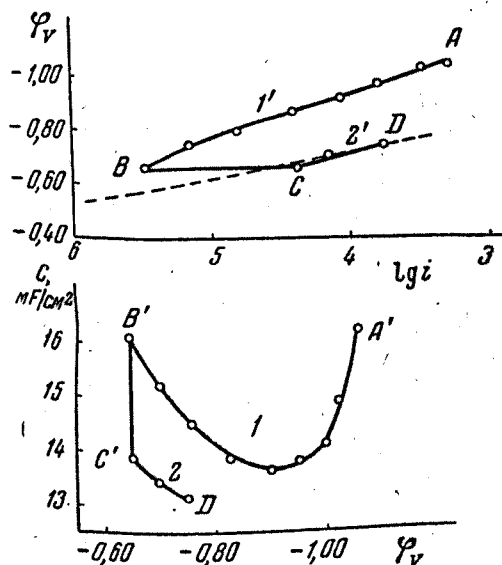


Рис. 6. 1, 2 — $C - \varphi$ кривые; 1' и 2' — $\varphi - \lg i$ кривые; 1, 1' — кривые прямого и 2, 2' — обратного хода в растворе 1,0 N H_2SO_4 . При потенциале $-0,65$ В электрод поляризовался в течение 40 мин.

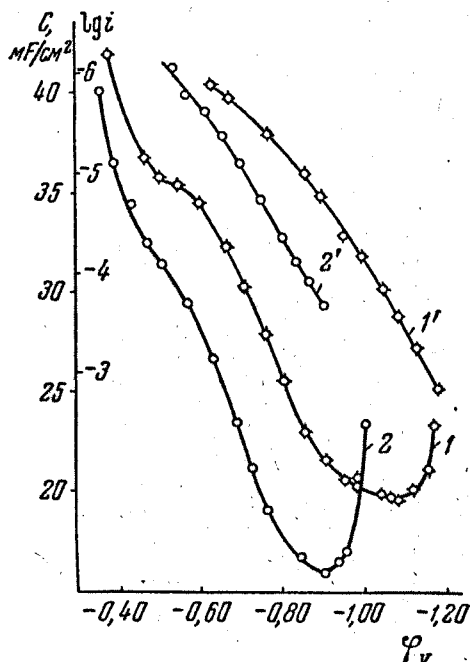


Рис. 7. 1 и 2 — $C - \varphi$ кривые и 1' и 2' — $\varphi - \lg i$ кривые в растворе 1,0 N HCl после предварительной поляризации электрода кривые 1 и 1' при потенциале $-1,1$ В и кривые 2' и 2 — при потенциале $-0,65$ В

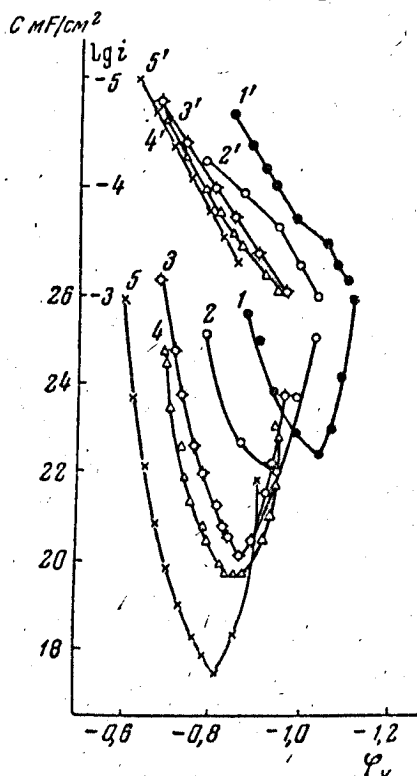
ству положение и ход кривой емкости, так же как и поляризационной кривой, существенно зависят в этом случае от скорости измерения. а при одинаковой (высокой) скорости измерения от потенциала предварительной поляризации электрода (φ_n).

На рис. 5 наряду с «быстрыми» приведены $C - \varphi$ и $\varphi - \lg i$ кривые (2 и 2'), полученные медленным измерением. В этом случае при каждой плотности поляризующего тока фиксировались только устойчивые значения емкости и потенциала. При потенциалах, лежащих отрицательнее $-1,0$ В, кривые емкости (1 и 2), так же как и поляризационные кривые (1' и 2'), практически совпадают между собой. Изменение скорости измерения сопровождается изменением положения и хода только анодной ветви $C - \varphi$ кривой. В то время как при «быстром» измерении смещение потенциала в положительную сторону от указанного значения ($-1,0$ В) сопровождается ростом емкости, при «медленном» измерении переход от верхнего к нижнему линейному участку $\varphi - \lg i$ кривой приводит к некоторому снижению емкости. Начало возрастания емкости в этом случае оказывается сдвинутым в сторону положительных значений почти на 300 мВ, т. е. соответствует не $-1,0$ В, а $-0,70$ В. При дальнейшем смещении потенциала в сторону положительных значений рост емкости не осложняется за-

держкой, обуславливающей появление перегиба на $C - \varphi$ кривой, полученной «быстрым» измерением. Меняя скорость измерения, были получены $C - \varphi$ кривые, занимающие промежуточное положение по сравнению с рассмотренными (кривая 3, рис. 5).

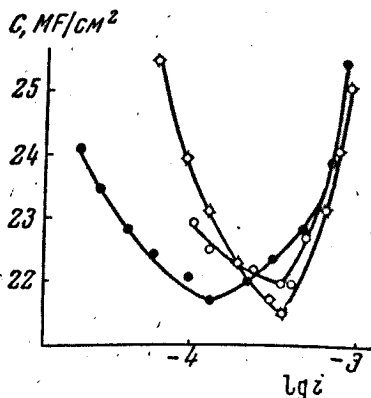
Положение и ход $C - \varphi$ кривой, полученной быстрым измерением, не зависят от потенциала предварительной поляризации в области значений последнего, соответствующей положению верхнего линейного участка стационарной $\varphi - \lg i$ кривой. Однако в области поляризации, соответствующей переходу с верхней ветви $\varphi - \lg i$ кривой на нижнюю, изменение потенциала предварительной поляризации сопровождается изменением положения и хода кривой емкости.

На рис. 7 приведены $C - \varphi$ и $\varphi - \lg i$ кривые, полученные быстрым измерением после предварительной поляризации электрода при потенциале $-1,1$ В (кривые 1 и 1') и $-0,65$ В (кривые 2 и 2'). Смещение потен-



Фиг. 8

Рис. 8. 1—5 — $C - \varphi$ кривые и 1'—5' — $\varphi - \lg i$ кривые в растворе $1,0$ N HCl, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации: 1 и 1' — $-1,150$ В; 2 и 2' — $-1,040$ В; 3 и 3' — $-0,900$ В; 4 и 4' — $-0,850$ В; 5—5' — $-0,800$ В



Фиг. 9

Рис. 9. $C - \lg i$ кривые в $1,0$ N HCl, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации

циала предварительной поляризации в сторону положительных значений сопровождается в этом случае заметным сдвигом в том же направлении всей кривой емкости. Минимум кривой смещается при этом не только в сторону положительных значений потенциалов, но и в сторону меньших значений емкости. Каждому потенциалу предварительной поляризации соответствует в этом случае своя кривая емкости и поляризационная кривая (рис. 8).

Смещение минимума $C - \varphi$ кривой в сторону положительных значений потенциалов соответствует снижению перенапряжения, характеризуемое сдвигом $\varphi - \lg i$ кривой (табл. 3).

Как видно из данных, приведенных в таблице, отношение $\Delta\eta/\Delta\varphi_{\text{мин}}$ во всех случаях близко к единице.

Если по оси абсцисс откладывать не величину потенциала электрода, а логарифм плотности поляризующего тока, то, как видно из рис. 9, катод-

Таблица 3

Состав и концентрация раствора	φ п в вольтах относительно нормального водородного электрода	Перенапря- жение при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ амп/см ²	$\varphi_{\text{мин}}$	$\Delta\eta$	$\Delta\varphi_{\text{мин}}$	$\Delta\eta/\Delta\varphi_{\text{мин}}$
			в вольтах			
1,0 N HCl	-1,050	1,00	-1,050	—	—	—
	-0,850	0,90	-0,950	0,100	0,100	1,00
	-0,750	0,880	-0,920	0,120	0,130	0,925
	-0,650	0,860	-0,910	0,140	0,140	1,00
1,0 N H ₂ SO ₄	-1,126	0,850	-0,975	—	—	—
	-0,550	0,725	-0,850	0,125	0,125	1,00
1,2 N HClO ₄	-1,150	0,985	-1,050	—	—	—
	-0,800	0,850	-0,900	0,135	0,150	0,900
1,0 N H ₂ SO ₄ + 0,1 N KJ	-1,150	1,060	-1,130	—	—	—
	-0,800	0,960	-1,030	0,100	0,100	1,00
1,0 N H ₂ SO ₄ + 0,1 N KBr	-1,150	0,960	-1,050	—	—	—
	0,700	0,825	-0,925	0,135	0,125	1,080

ные участки таких $C - \lg i$ кривых, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации, практически совпадают между собой. Одинаковым скоростям выделения водорода в области высоких поляризаций соответствуют, таким образом, одинаковые значения емкости. Это дает основание сделать вывод, что наблюдаемое смещение катодной ветви $C - \varphi$ кривой со сдвигом в сторону положительных значений потенциала предварительной поляризации обусловлено ростом псевдоемкости в результате увеличения скорости выделения водорода.

Для объяснения наблюдаемой зависимости положения и хода анодной ветви кривой от скорости измерения рассмотрим данные, приведенные на рис. 10. Как видно из рисунка, $C - \varphi$, так же как и $\varphi - \lg i$ кривые прямого и обратного хода, образуют между собой заметную петлю гистерезиса.

Если в соответствии с полученными ранее данными принять, что снижение перенапряжения обуславливается специфической адсорбцией анионов, то из приведенных $\varphi - \lg i$ кривых следует, что часть анионов из внедрившихся в двойной слой в первой стадии измерения не успевает десорбироваться (при тех же потенциалах) во второй. Например, потенциалу $-0,90$ V на кривой прямого хода соответствует скорость выделения водорода, только в 1,6 раза превосходящая то значение, которое она имела бы в отсутствие адсорбции анионов, в то время как по кривой обратного хода это соотношение равно 4,75. Тому же потенциалу на кривой обратного хода соответствует величина емкости, равная 23,9 вместо 25 $\mu\text{F}/\text{см}^2$ по кривой прямого хода. Очевидно, что за промежуток времени, разделявший моменты измерения перенапряжения и емкости при прямом и обратном ходе, произошло упрочнение связи адсорбированных анионов с поверхностью, что привело к снижению дифференциальной емкости электрода.

Из наблюдаемой зависимости хода $C - \varphi$ кривой от скорости измерения можно, таким образом, сделать вывод, что адсорбция анионов на свинце протекает в две стадии. В первой стадии происходит быстрое внедрение анионов в двойной слой, сопровождающееся ростом емкости. Во второй,

медленной стадии, происходит упрочнение связи анионов с поверхностными атомами металла, приводящее к уменьшению емкости.

Естественно предположить, что состояние анионов, удерживаемых у поверхности электрода силами, отличными от кулоновских, должно быть менее чувствительно к изменениям потенциала электрода по сравнению с ионами, притянутыми к поверхности электростатически. В частности, такие анионы могут не успевать реагировать на быстрое колебание потенциала, вызываемое поляризацией электрода переменным током высокой частоты, и, следовательно, должны играть роль своеобразной прокладки, увеличивающей расстояние между эффективными обкладками двойного слоя. Очевидно, что роль эффективной обкладки со стороны раствора, в которой должно наблюдаться изменение плотности электрического заряда с потенциалом, будет играть в этом случае слой ионов, удерживаемых у поверхности электростатически или не успевших прочно связаться с поверхностными атомами металла специфически.

Заряды, расположенные в плоскости, проходящей через центры прочно адсорбированных анионов и центры ионов, удерживаемых у поверхности только электростатическими силами, в дальнейшем условимся называть соответственно внутренней и внешней обкладками двойного слоя.

Увеличение количества анионов, прочно связанных с поверхностью, должно сопровождаться при этом условии снижением экспериментально определяемой величины емкости.

Наличие в поверхностном слое заряженных частиц, прочно связанных с поверхностными атомами металла, должно существенно влиять на характер распределения потенциала между различными частями двойного слоя.

Обозначим электрический заряд металлической фазы (в кулонах на см^2) через ϵ_0 , суммарный заряд прочно адсорбированных анионов через ϵ_1 и заряд ионов, притянутых к поверхности электростатическими силами, через ϵ_2 *. Из условия электронейтральности следует, что

$$\epsilon_0 = -(\epsilon_1 + \epsilon_2). \quad (1)$$

Согласно изложенному выше, независимо от общей скорости снятия $C - \varphi$ кривой, осуществляемое при измерении периодическое колебание потенциала (вблизи заданного значения) не должно сопровождаться изменением величины ϵ_1 , которая в каждом случае может быть принята постоянной. При этом условии дифференцирование (1) по потенциалу дает

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial \varphi} = -\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \varphi}. \quad (2)$$

* Естественно, что величина ϵ_2 , которая соответствует разности концентраций анионов и катионов во внешней обкладке двойного слоя, должна быть чувствительна к изменению количества каждого из этих ионов.

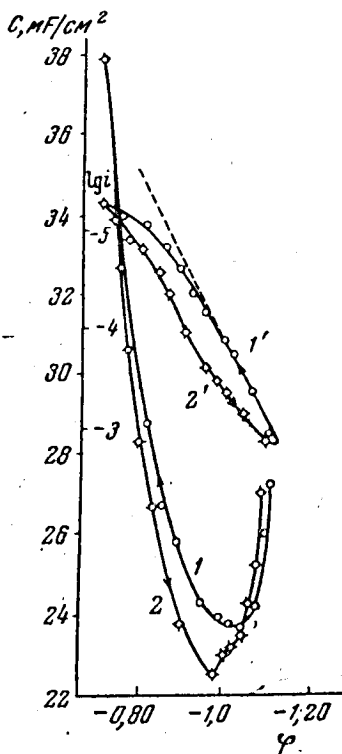


Рис. 10. 1 и 2 — $C - \varphi$ кривые и 1' и 2' — $\varphi - \lg i$ кривые; кривые 1 и 1' — прямого и 2 и 2' — обратного хода в растворе 1,0N HCl

Измеряемая в этом случае дифференциальная емкость должна соответствовать емкости двойного слоя, образованного заряженной поверхностью металла и электростатически притянутыми ионами, разделенными слоем прочно адсорбированных анионов.

Постоянство величины ϵ_1 в момент измерения емкости при каждом данном потенциале не означает постоянства этой величины при различных потенциалах, при которых производятся измерения в процессе снятия $C - \varphi$ кривой. Количественной мерой скорости «снятия» этой кривой может служить величина, обратно пропорциональная промежутку времени, разделяющему моменты измерения емкости при двух соседних потенциалах (t_c). Этот промежуток времени, значительно превосходящий период колебания потенциала в момент самого измерения, может оказаться достаточным для заметного изменения величины ϵ_1 . При этом условия различным потенциалам должны соответствовать различные значения ϵ_1 . Вероятно, только при очень быстрых измерениях, т. е. малых значениях t_c , в некотором интервале потенциалов, близком к области минимума $C - \varphi$ кривой, величина ϵ_1 может сохранять постоянное значение, достигнутое при предварительной поляризации электрода.

Поскольку изменение $\Delta\epsilon_1/\Delta\varphi$ во всех случаях должно сопровождаться изменением $\partial C/\partial\varphi$, наблюдаемая на опыте зависимость наклона $C - \varphi$ кривой от скорости измерения находит удовлетворительное объяснение. Очевидно, что при быстром измерении величина ϵ_1 , не успевающая меняться при потенциалах, близких к значениям, соответствующим положению размытого минимума, заметно возрастает по мере сдвига потенциала в положительную сторону, что, в зависимости от соотношения скоростей первой и второй стадии адсорбции, может приводить к появлению перегиба, площадки или максимума в левой части анодной ветви $C - \varphi$ кривой. При медленном измерении вхождение анионов в поверхностный слой с самого начала сопровождается прочным связыванием их с поверхностными атомами металла, что приводит к снижению емкости в области потенциала, прилегающей к значениям, соответствующим положению размытого минимума.

Для того чтобы объяснить наблюдаемую в наших опытах зависимость положения анодной ветви $C - \varphi$ кривой от потенциала предварительной поляризации, необходимо учесть, что изменение электрических свойств поверхности металла в результате специфической адсорбции на ней анионов во многих отношениях должно проявляться как смещение точки нулевого заряда. Существенно при этом, что различные методы, при помощи которых определяется положение этой точки, повидимому, могут давать эффекты, различающиеся по знаку. Если судить, например, о потенциале нулевого заряда по положению максимума электрокапиллярной кривой, то последний, как известно, в результате специфической адсорбции анионов всегда смещается в сторону отрицательных значений потенциалов. Если же судить по потенциалу, соответствующему нулевой адсорбции электролита, то легко можно показать, что появление на поверхности специфически адсорбированных анионов должно сопровождаться смещением этого потенциала в сторону положительных значений. Такое различие в знаках эффектов непосредственно следует из уравнения (1). Известно, что максимальное значение поверхностного натяжения соответствует нулевому заряду самой металлической фазы ($\epsilon_0 = 0$). Для этого случая уравнение (1) дает

$$\epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad (3)$$

У поверхности металла при этом условии должен существовать двойной слой, образованный специфически адсорбированными анионами и электростатически притянутыми к ним катионами (рис. 11, а). Возникающий в этом случае скачок потенциала между металлом и раствором (φ_0^0) должен иметь отрицательный знак.

Количество ионов, адсорбированных на границе раздела в результате действия только электростатических сил, учитывается в уравнении (1) величиной ϵ_2 , которая в отсутствие электростатической адсорбции должна равняться нулю. При этом условии уравнение (1) дает

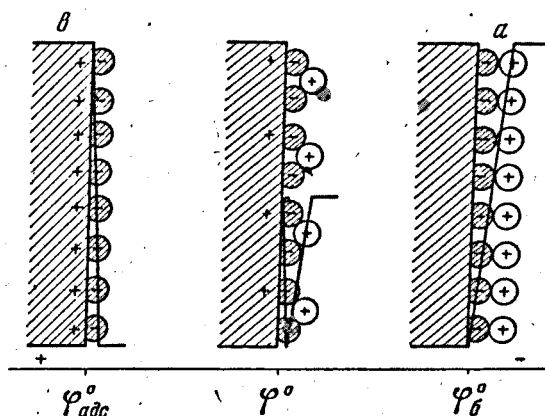
$$\epsilon_0 = -\epsilon_1. \quad (4)$$

Возникающий в этом случае скачок потенциала между металлом и раствором ($\varphi_{\text{адс}}^0$) должен иметь не отрицательный, как в первом случае, а положительный знак (рис. 11, в).

Очевидно, что, так же как и на чистой поверхности металла, изменение дифференциальной емкости с потенциалом на поверхности, содержащей

предварительно некоторое количество специфически (прочно) адсорбированных анионов, полностью должно обуславливаться изменением состава и строения внешней обкладки двойного слоя. В частности, возрастание емкости со смещением потенциала в сторону положительных значений в этом случае также может быть объяснено заменой катионов на анионы.

В разбавленных растворах электролитов смещение потенциала нулевого заряда должно сопровождаться изменением положения диффуз-



Фиг. 11

ного минимума на $C-\varphi$ кривой. Следуя теории двойного слоя, можно показать, что потенциал, отвечающий этому минимуму, должен соответствовать $\varphi_{\text{адс}}^0$, смещаясь также в сторону положительных значений с увеличением на поверхности количества специфически адсорбированных анионов.

В разбавленных растворах только часть (ϵ_2') электростатически притянутых ионов будет размещаться в компактном слое, в то время как другая часть (ϵ_2'') будет распределяться диффузно. В результате между внешней обкладкой двойного слоя и объемом раствора возникнет скачок потенциала, обычно обозначаемый через ψ_1 . Для этого случая уравнение (1) может быть записано в следующем виде:

$$(\epsilon_0 + \epsilon_1) = -(\epsilon_2' + \epsilon_2''). \quad (5)$$

Соотношение между суммарным зарядом поверхности и потенциалом компактной части внешней обкладки двойного слоя можно выразить уравнением:

$$(\epsilon_0 + \epsilon_1) = k(\varphi_a - \psi_1), \quad (6)$$

где φ_a — потенциал электрода относительно потенциала нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции, k — емкость компактной части внешней обкладки.

Согласно теории Штерна для 1—1-валентного электролита имеем

$$\epsilon_2 = dFc(e^{-x} + e^x), \quad (7)$$

$$\epsilon_2' = \pm \left(\frac{RTD}{2\pi} \right)^{1/2} c^{1/2} (e^{-x/2} + e^{x/2}), \quad (8)$$

где d — расстояние между эффективными обкладками двойного слоя, c — концентрация электролита в г-экв./см³ и

$$x = \frac{F}{RT} \psi_1.$$

Учитывая постоянство ϵ_1 , из уравнения (6) можно получить

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial \varphi_a} = \frac{\frac{\partial \epsilon_0}{\partial x} k}{\frac{\partial \epsilon_0}{\partial x} + \frac{RT}{F} k}. \quad (9)$$

Воспользовавшись (5), находим

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial x} = -\frac{\partial \epsilon_2}{\partial x} - \frac{\partial \epsilon_2}{\partial x}. \quad (10)$$

На основании (7) и (8) нетрудно видеть, что оба члена правой части уравнения (10) должны иметь минимальное значение при $\psi_1 = 0$, т. е. в точке, в которой падение потенциала в диффузной части внешней обкладки двойного слоя будет отсутствовать. При отсутствии на поверхности специфически адсорбированных анионов эта точка должна соответствовать потенциалу нулевого заряда чистого металла. Однако если $\epsilon_1 \neq 0$, ψ_1 может иметь нулевое значение только в отсутствие падений потенциала между внутренней и внешней обкладкой двойного слоя, т. е. когда $\epsilon_2 = 0$.

В концентрированных растворах, в которых, как известно, диффузный минимум не может наблюдаться, смещению последнего должен соответствовать сдвиг в том же направлении потенциала, отвечающего началу роста емкости, характеризующего анодной ветвью $C - \varphi$ кривой. Очевидно, что чем положительнее потенциал предварительной поляризации, тем больше исходное значение ϵ_1 и сдвиг $\varphi_{\text{алс}}^0$, и, следовательно, при более положительном потенциале начинается замена катионов на анионы во внешней обкладке двойного слоя.

При этом условии, принимая во внимание данные табл. 3, зависимость между скоростью выделения водорода и потенциалом электрода для всей исследованной нами области поляризаций может быть выражена общим уравнением:

$$\eta = a + \Delta\varphi^0 + b \lg i, \quad (11)$$

где $\Delta\varphi^0$ — смещение точки нулевого заряда поверхности электродного металла. При отсутствии на поверхности прочно адсорбированных анионов ($\Delta\varphi^0 = 0$) и при предельном заполнении ими поверхности ($\Delta\varphi^0 = \text{const}$) соотношение (11) переходит в уравнения Тафеля с различными значениями постоянной a . В области перехода от верхней ветви поляризационной кривой к нижней величина $\Delta\varphi^0$ зависит от плотности тока и времени. Если указанный переход осуществляется при постоянной плотности тока, тогда, очевидно,

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \left(\frac{\partial \Delta\varphi^0}{\partial t}\right)_i. \quad (12)$$

При постоянной скорости измерения:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{t_c} = \left(\frac{\partial \Delta\varphi^0}{\partial \lg i}\right)_{t_c} + b. \quad (13)$$

Повышенное значение величины наклона $\varphi - \lg i$ кривой должно явиться в этом случае следствием изменения $\Delta\varphi^0$ с плотностью поляризующего тока.

Смещение точки нулевого заряда в сторону положительных значений должно приводить к повышению поверхностной концентрации ионов водорода и, следовательно, к увеличению скорости их разряда, что удовлетворительно может объяснить снижение перенапряжения в результате специфической адсорбции анионов поверхностью электродного металла.

Судя по имеющимся в литературе данным, развитые представления о строении двойного электрического слоя в присутствии на поверхности металла специфически адсорбированных анионов, вероятно, полностью применимы к случаю адсорбции кислорода на металлических поверхностях.

Исследуя поведение никелевого электрода в щелочных растворах, А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер [7] наблюдали уменьшение дифференциальной емкости в два-три раза в результате адсорбции кислорода в количестве, которое, судя по данным этих авторов, могло покрыть менее половины металлической поверхности. Еще ранее аналогичные наблюдения были сделаны в работе К. И. Розенталя, П. П. Долина и Б. В. Эршлер [13] для платинового электрода.

А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Ю. Медведовский [14], исследовавшие адсорбцию электролитов на платинированной платине, показали, что в области поляризации, соответствующей положительному заряду электродного металла, окисление поверхности приводило к замедлению, а затем к прекращению адсорбции анионов и началу адсорбции катионов, которая продолжала расти со сдвигом потенциала в сторону положительных значений. Аналогичные наблюдения были сделаны также Е. М. Кучинским, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин [15] для угольного электрода. В работе этих авторов было показано, что появление на поверхности адсорбента прочно связанного кислорода смещало потенциал, соответствующий нулевой адсорбции электролита, в сторону положительных значений. В. И. Веселовский [16] пришел к заключению о существовании двух точек нулевого заряда серебряного электрода, соответствующих чистой и окисленной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Измерена дифференциальная емкость и перенапряжение водорода на свинцовом электроде в широкой области поляризаций в растворах различного анионного состава.

2. Показано, что устойчивому значению скорости выделения водорода при каждом данном потенциале соответствует устойчивая величина дифференциальной емкости электрода.

Из-за медленности установления адсорбционного равновесия в системе положение и ход кривой емкости, так же как и поляризационной кривой, в области поляризаций, соответствующей перезарядке электродной поверхности, существенно зависят от скорости измерения и потенциала предварительной поляризации электрода.

3. Сделан вывод, что адсорбция анионов на свинце протекает в две стадии. В первой стадии происходит быстрое вхождение анионов в двойной слой, сопровождающееся ростом емкости. Во второй медленной стадии происходит упрочнение связи анионов с поверхностными атомами металла, приводящее к уменьшению емкости.

4. Рассмотрено строение двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор в присутствии на поверхности электрода специфически адсорбированных анионов.

5. Предложено уравнение, описывающее зависимость скорости выделения водорода от потенциала в широкой области поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин и Я. Н. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
2. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
3. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 369.
4. Я. Н. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295, 1955.
5. В. Н. Кабанов и А. Юдkevич, Журн. физ. химии, 13, 813, 1939.
6. В. В. Скорчелетти, Труды 2-й Всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 1, Изд-во АН СССР, 1940, стр. 61.
7. А. А. Раков, Т. Н. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1390, 1948.
8. Т. Н. Борисова и В. Н. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
9. Т. Н. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
10. Т. Н. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 21, 463, 1947.
11. D. C. Grahame, M. A. Ratha, J. I. Cummings, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4422, 1952.
12. К. Б. Яцимирский, Изв. ОХН АН СССР, № 5, 540, 1948; Успехи химии, 22, 410, 1953.
13. К. И. Розенталь, П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 19, 405, 1945.
14. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Ю. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, 4, 911, 1936.
15. Е. М. Ручинский, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 441, 1941.
16. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 13, 1543, 1939.