

Академик А. Н. ФРУМКИН, Н. Б. ГРИГОРЬЕВ, И. А. БАГОЦКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГАЛЛИИ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

До настоящего времени количественные данные по строению двойного электрического слоя и влиянию его на адсорбцию ионов были получены в основном на ртутном электроде. На твердых электродах проведение аналогичных исследований представляет существенные трудности. Представляло интерес проверить, сохраняются ли количественные закономерности, полученные на ртути, на других жидких металлах. Подходящим объектом для решения этой задачи является галлий, температура плавления которого $29,75^\circ$. Однако до настоящего времени в литературе почти нет данных по исследованию строения двойного электрического слоя на галлии высокой чистоты. Кривые дифференциальной емкости на капельном галлиевом электроде снимались в работе ⁽¹⁾ в ограниченном числе растворов. По данным этих измерений, кривые дифференциальной емкости на Ga очень похожи на кривые емкости на Hg, хотя абсолютная величина емкости C на галлии несколько выше. Чистота использованного Ga не оговорена. Величины емкости на твердом и жидком галлии, приведенные в работе ⁽²⁾, отнесены ко всей поверхности исследуемого электрода и потому не могут быть использованы для количественного сравнения с теорией двойного слоя.

В настоящей работе были измерены кривые дифференциальной емкости C на капельном галлиевом электроде в растворах Na_2SO_4 , NaClO_4 , LiCl , NaCl , KCl , CsCl , KJ , KCNS . С целью предотвращения образования окисной пленки на галлии, с одной стороны, и максимального смещения области начала выделения водорода в сторону отрицательных потенциалов, с другой, так же как и в работе ⁽³⁾, разные участки емкостной кривой снимались в растворах с различным pH. В интервале потенциалов от $-1,9$ до $-1,2$ в по н.к.э. измерения проводились в нейтральных растворах солей, от $-1,3$ до $-1,1$ в—в подкисленных до $0,01$ н и от $-1,15$ в и положительнее—в подкисленных до $0,1$ н. Подкисление осуществлялось кислотой с тем же анионом, кроме растворов KJ и KCNS , в которых подкисление проводилось HCl . Суммарная концентрация электролита составляла 1 н. Для построения полной кривой дифференциальной емкости по ее участкам были использованы значения C , которые в пределах значений pH использованных растворов не зависели от величины pH. Максимальное продвижение в сторону положительных потенциалов было ограничено началом образования окисной пленки, сопровождающимся резким падением емкости. Образование адсорбционного слоя кислорода, предшествующего фазовому окислу, должно было бы сопровождаться увеличением емкости, однако нами этот эффект обнаружен не был.

Чистота галлия соответствовала $99,9998\%$ *. Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Используемые реактивы тщательно очищались: кислоты перегонкой, соли перекристаллизацией и прокаливанием. Измерения проводились при 30° . Капельный электрод по своей конструкции не

* Галлий, очищенный по способу Института редких металлов. Пользуемся случаем выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР Н. П. Сажину за содействие в его получении.

отличался от применявшегося в работе (4). Во избежание прилипания Ga к стеклу и засорения капилляра окисью галлия, образующейся при соприкосновении металла с O_2 воздуха, ячейка, в которую заливался галлий,

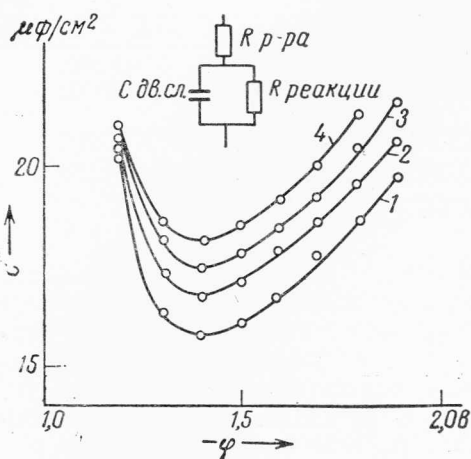


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения; кривые дифференциальной емкости при отрицательных потенциалах на галлиевом электроде в 1 н. растворах: 1 — LiCl, 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — CsCl

которую можно представить эквивалентной схемой, изображенной на рис. 1. Сопротивление раствора R_p находилось измерением сопротивления на обычной последовательной схеме замещения на разных частотах и экстраполяцией полученных значений на бесконечно большую частоту. Специальная электронная установка (5) позволяла определять время баланса моста с точностью до 0,1%. Вспомогательным электродом служил платиновый цилиндр.

Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2. Все потенциалы даны по н.к.э. Из рис. 1 видно, что при отрицательных потенциалах, соответствующих области адсорбции катионов, дифференциальная емкость возрастает при переходе от Li^+ к Cs^+ . В растворах, содержащих различные анионы, но один и тот же катион (рис. 2), кривые дифференциальной емкости при отрицательных потенциалах практически сливаются. Небольшое расхождение между значениями C в растворах KCl, KBr, KJ и KCNS, с одной стороны, и Na_2SO_4 и $NaClO_4$ — с другой, связано с различной природой катионов Na^+ и K^+ . При потенциалах, соответствующих началу адсорбции анионов, емкость начинает быстро возрастать, причем наблюдается последовательность $ClO_4^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < J^- < CNS^-$. Измеряемая емкость не зависела от частоты в интервале частот от 318 гц до 30 кГц и выражала, следо-

и капилляр предварительно смачивались слабым раствором чистой щелочи ($pH \sim 10$), растворяющей окис галлия. Заполнение ячейки капельного электрода и капилляра галлием проводилось перед каждым опытом заново. Скорость вытекания галлия соответствовала ~ 15 мг/сек. Дифференциальная емкость измерялась на обычном четырехплечном мосте переменного тока при фиксированных частотах от 318 гц до 80 кГц. Вследствие того, что перенапряжение водорода на галлии $\sim$ на 0,3 в ниже, чем на ртути, измерения в некотором интервале потенциалов ($-1,5 \div -1,9$ в по н.к.э.) проводились при прохождении тока реакции выделения водорода. В этих условиях галлий уже не являлся идеально поляризуемым электродом и измеряемый импеданс являлся величиной, которую

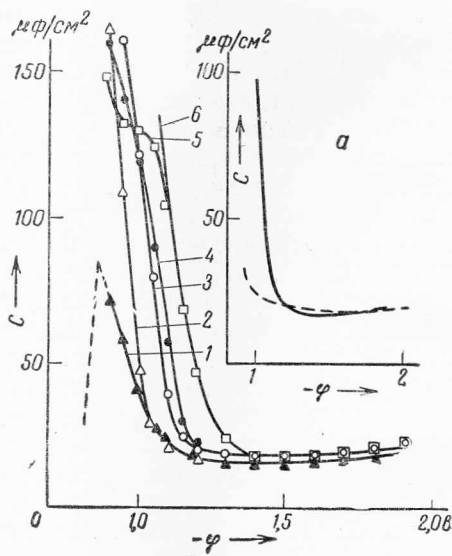


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости на галлии в 1 н. растворах: 1 — $NaClO_4$, 2 — Na_2SO_4 , 3 — KCl, 4 — KBr, 5 — KJ, 6 — KCNS.

Рис. 2а: пункт — данные Грэма для 0,1 н. KCl; сплошная кривая — наши данные

вательно, емкость двойного электрического слоя. Отсутствие дисперсии емкости указывает на необратимость процесса растворения галлия, которое в области более положительных потенциалов уже имеет место.

При еще более положительных потенциалах на кривой емкости в растворе KJ наблюдается некоторая задержка, напоминающая «горб» на кривых дифференциальной емкости ртути вблизи потенциала нулевого заряда. Однако на ртути последний в условиях наших опытов наблюдается в присутствии других исследованных нами анионов, а не J^- . Кривые емкости в растворах, содержащих Cl^- и Br^- , очень близки. В растворах Na_2SO_4 и $NaClO_4$ при потенциалах отрицательнее $-1,00$ в емкостные кривые совпадают. При более положительных потенциалах нарастание C с потенциалом в растворе $NaClO_4$ происходит более медленно, чем в Na_2SO_4 . Приведенный на рис. 2 спад емкости в растворе $NaClO_4$ связан, по-видимому, с образованием пленки фазового окисла на поверхности электрода ⁽³⁾. Аналогичный спад емкости наблюдался во всех исследованных нами растворах. Вблизи потенциалов, соответствующих спаду, измеряемая емкость начинает зависеть от частоты, что связано, вероятно, с появлением псевдоемкости процесса растворения галлия при этих потенциалах.

На рис. 2а сопоставлены кривые C , φ на Ga в 0,1 н KCl, полученные в настоящей работе (сплошная линия) и в работе ⁽¹⁾ (пунктирная линия). Как видно, при отрицательных потенциалах наблюдается удовлетворительное совпадение значений C , однако при более положительных потенциалах измеренная нами емкость оказалась намного выше. Выяснить причину расхождения в настоящее время не представляется возможным.

Интегрированием кривых дифференциальной емкости нами были получены кривые зависимости плотности заряда σ на галлии от потенциала в растворах разного состава. Константа интегрирования определялась из тока заряжения, текущего на капельный галлиевый электрод в растворе 1 н KCl, тщательно освобожденном от O_2 при потенциале $-1,45$ в, при котором галлий практически ведет себя как идеально поляризуемый электрод. Как видно из рис. 1, при этом потенциале емкость галлиевого электрода не зависит от природы аниона в растворе. Результаты расчета изображены на рис. 3. На том же рисунке пунктиром приведена кривая σ , φ для ртутного электрода в растворе 1 н Na_2SO_4 .

При сравнении полученных в настоящей работе данных с результатами аналогичных измерений на ртути следует отметить, что емкость на галлии при переходе от Li^+ к Cs^+ возрастает в такой же последовательности, как и на ртути: $C_{Li^+} < C_{Na^+} < C_{K^+} < C_{Cs^+}$ ^(7,8). При потенциалах более положительных, чем $-1,2$ в, во всех исследованных растворах возрастание емкости на Ga выражено значительно сильнее, чем в случае Hg. Так, в точке нулевого заряда в 1 н Na_2SO_4 дифференциальная емкость составляет соответственно $C_{Ga} = 135 \mu f/cm^2$ и $C_{Hg} = 29,5 \mu f/cm^2$. С другой стороны, адсорбция анионов на Ga, как это следует из положения точек нулевого заряда (рис. 3)

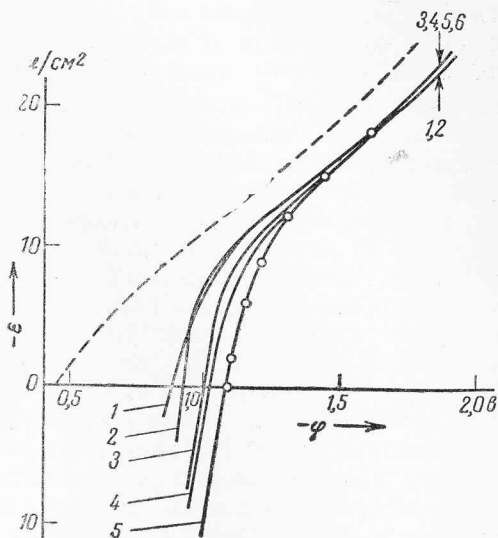


Рис. 3. Зависимости плотности заряда σ от потенциала на галлии в 1 н растворах: 1 — $NaClO_4$, 2 — Na_2SO_4 , 3 — KCl, 4 — KBr, 5 — KJ, точки на кривой 5 — KCNS. Пунктир — σ , φ кривая на ртути в 1 н Na_2SO_4

и особенно из значений пограничного натяжения⁽⁸⁾, выражена слабее, чем на ртути. Таким образом, возрастание емкости на Ga при сдвиге ϕ к менее отрицательным значениям нельзя объяснить адсорбцией анионов, хотя последняя и играет некоторую роль, особенно в случае ионов J^- и CNS^- . Как это следует из независимости использованных значений C от pH, возрастание емкости не может быть также связано с появлением на поверхности адсорбированных атомов O или групп OH (начальная стадия окисления). Во всяком случае этот эффект был элиминирован при использованном нами методе построения C , ϕ кривой. Можно было также предположить, что возрастание емкости вызвано увеличением количества присутствующих в пограничном слое ионов галлия, так как заряд входящего в их состав галлия, согласно термодинамической теории электрокапиллярности⁽¹⁰⁾, также влияет на эффективную емкость электрода, как заряд поверхности металла. Для проверки этого предположения была измерена дифференциальная емкость в 1 н по SO_4^{2-} растворе $KAl(SO_4)_2$. Присутствующие в высокой концентрации ионы алюминия должны были бы заменить ионы галлия в пограничном слое. Наблюдаемая в 1 н Na_2SO_4 зависимость емкости от потенциала, однако, полностью сохраняется в этом растворе. Возрастание емкости следует, по-видимому, связать с адсорбцией воды на галлии. На более прочную связь между водой и галлием по сравнению с ртутью было указано в работе⁽¹¹⁾. Можно предположить, что по мере сдвига потенциала Ga диполи воды ориентируются к галлию своим отрицательным концом, что должно привести к возрастанию дифференциальной емкости. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующем сообщении.

Из кривой ϵ , ϕ видно, что на Ga во всех исследованных нами растворах вблизи точки нулевого заряда ϵ возрастает с потенциалом электрода значительно быстрее, чем на Hg. По мере удаления от точки нулевого заряда возрастание замедляется и становится таким же, как это имеет место на Hg. Отсюда следует, что одинаковые состояния двойного электрического слоя на галлии и ртути будут достигаться на Ga при более положительном потенциале относительно точки нулевого заряда, чем на Hg.

Выражаем благодарность Б. Б. Дамаскину за участие в обсуждении полученных результатов.

Поступило
31 III 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Grahame, Тр. IV совещ. по электрохимии, М., 1959, стр. 27; Anal. Chem., 30, 1736 (1958).
- ² Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, ДАН, 144, 1320 (1962).
- ³ А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Zs. Phys. Chem., 136, 215 (1928).
- ⁴ К. Сабо, И. А. Багоцкая, ЖФХ, 37, 2581 (1963).
- ⁵ Г. А. Тедордзе, Л. Л. Кноц, Г. Г. Дубовик, Передовой научно-технич. опыт. Приборы для хим. и физ.-хим. исслед., М., 1963, стр. 31.
- ⁶ D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951).
- ⁷ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957).
- ⁸ Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 121, 129 (1958).
- ⁹ А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев, ДАН, 157, № 5 (1964).
- ¹⁰ A. Frumkin, Zs. Phys. Chem., 103, 43 (1923).
- ¹¹ A. Frumkin, Electrochim. acta, 9, 465 (1964).