

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ In-Ga В ВОДНЫХ И АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

III. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

*И. А. Багоцкая, С. А. Фатеев, Н. Б. Григорьев,
А. Н. Фрумкин*

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В [1, 2] показано, что в водных растворах электролитов строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In — Ga (16,5 ат.% In) и Hg существенно различно. В настоящем сообщении приводятся результаты измерения дифференциальной емкости на капельном электроде на эвтектическом сплаве In — Ga и на Hg в ацетонитрильных растворах. Имеющиеся в литературе данные по строению двойного электрического слоя на Hg в ацетонитриле ограничены [3–6] и, кроме того, не могут быть использованы для сопоставления с In — Ga из-за возможного различия в скачках потенциала на границах жидкостного соединения водного раствора электрода сравнения и ацетонитрила в [3–6] и в настоящей работе.

Методика измерения дифференциальной емкости на капельном электроде не отличалась от [7]. Частота переменного тока изменялась в пределах от 310 до 5000 гц. В ряде случаев одновременно со снятием кривых дифференциальной емкости измерялись поляризационные кривые. Электродом сравнения служил водный н.к.э. Измерения проводились при 32° С*. Ацетонитрил марки «ч.» перегонялся при атмосферном давлении четыре раза над P₂O₅ для освобождения от воды и два раза без P₂O₅. Очищенный таким образом ацетонитрил имел удельную электропроводность $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, близкую к упоминаемой в литературе [8]. Контрольные измерения дифференциальной емкости, проведенные на In — Ga электроде в ацетонитриле, очищенном по методике [9] без применения P₂O₅, и перегнанном на ректификационной колонке, показали хорошее совпадение с результатами, полученными в растворах ацетонитрила, очищенного по методике, использованной в настоящей работе. Соли LiClO₄ и KI очищались перекристаллизацией из водных растворов и высушивались под вакуумом.

Зависимость дифференциальной емкости от потенциала на сплаве In — Ga и Hg в ацетонитриле в растворах LiClO₄ различной концентрации (0,1; 0,01 и 0,001N) представлена на рис. 1. На том же рисунке приведена C, ф-кривая сплава In — Ga в ацетонитриле в 0,1N KI. Из рисунка видно, что в ацетонитриле, так же как и в воде, при отрицательных потенциалах в 0,1N растворах LiClO₄ и KI емкость двойного электрического слоя сплава In — Ga мало меняется с потенциалом электрода, однако абсолютные значения емкости в ацетонитриле на In — Ga меньше, чем в воде. Так, минимальное значение емкости в 0,1N LiClO₄ в ацетонитриле 10 мкф/см², в то время как в воде — 16,9 мкф/см². При смещении потенциала электрода в сторону менее отрицательных значений наблюдается резкое возраста-

* Выбор температуры проведения опыта был обусловлен тем, что в дальнейшем предполагается исследовать строение двойного электрического слоя в ацетонитриле и на жидком галлии. Температура плавления галлия — 29,8° С, основные данные для жидкого галлия в водных растворах получены при 32° С.

ние емкости. В растворе, содержащем анионы I^- , так же как и в воде, возрастание емкости происходит при более отрицательных значениях потенциала по сравнению с раствором, содержащим анионы ClO_4^- .

Сопоставление величин емкости на In—Ga и Hg электродах в растворах $LiClO_4$ разной концентрации (рис. 1) показывает, что в ацетонитриле, так же как и в воде, в разбавленных растворах на С, ϕ -кривых имеется минимум, обусловленный диффузностью двойного электрического слоя; глубина минимума увеличивается с разбавлением раствора. Потенциал минимума как на сплаве In—Ga, так и на Hg, не зависит от концентрации

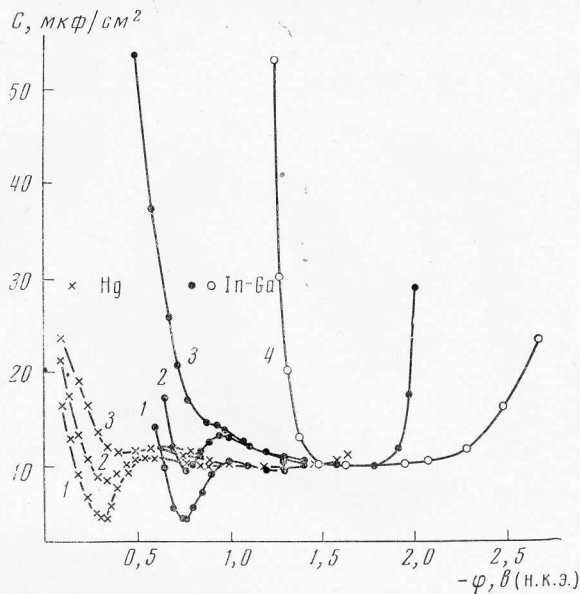


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в ацетонитриле на Hg и сплаве In—Ga в растворах $LiClO_4$ концентрации: 1—0,001; 2—0,01; 3—0,1 N; 4—0,1 N KI

$LiClO_4$. Отсюда следует, что анион ClO_4^- из ацетонитрила на In—Ga и Hg специфически не адсорбируется и потенциалы минимумов соответствуют потенциалам нулевого заряда $\phi_{e=0}$ исследованных электродов.

Была проверена применимость теории Гуи—Чапмена к In—Ga и Hg электродам в ацетонитрильных растворах. Расчет проводился по методу Грэма [10]. За диэлектрическую проницаемость в диффузном слое принималась величина 38,8, соответствующая объемному значению. Емкость плотной части двойного слоя C_r рассчитывалась из данных для 0,1N $LiClO_4$. Как на ртути, так и на сплаве в 0,01 и 0,001N растворах $LiClO_4$ при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, значения емкости, вычисленные по теории и определенные на опыте, совпали.

Зависимость емкости плотного слоя C_r от заряда ϵ на In—Ga и Hg в водных и ацетонитрильных растворах неактивных электролитов представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что в ацетонитриле в области зарядов, соответствующих адсорбции катионов, в растворе одного и того же катиона значения C_r на In—Ga и Hg близки, в то время как в воде $C_r^{Hg}/C_r^{In-Ga} \sim 0,9$ [1]*. По мере уменьшения отрицательного заряда в ацетонитриле, так же как и в воде, C_r на In—Ga начинает возрастать более резко, чем на Hg.

С целью выяснения влияния природы растворителя на величину $\Delta\phi_e = \phi_e^{Hg} - \phi_e^{In-Ga}$ при $\epsilon = const$ были сопоставлены ϵ , ϕ -кривые в водных и ацетонитрильных растворах (рис. 3). В ацетонитриле значения ϵ рассчиты-

* Рассмотрению этого вопроса будет посвящено отдельное сообщение.

вались интегрированием C_r , Φ -кривых, начиная от значения $\Phi_{e=0}$. В водных растворах аналогичные кривые были получены интегрированием C_r , Φ -кривых в 1N Na_2SO_4 *. Кривая 4' на рис. 3 получена путем умножения рассчитанных для In—Ga в воде значений ϵ на коэффициент $0,9 = C_{r\text{Hg}}/C_{r\text{In-Ga}}$; таким приемом мы старались внести исправление на различие в величинах емкости на In—Ga и Hg в воде при больших отрицательных зарядах.

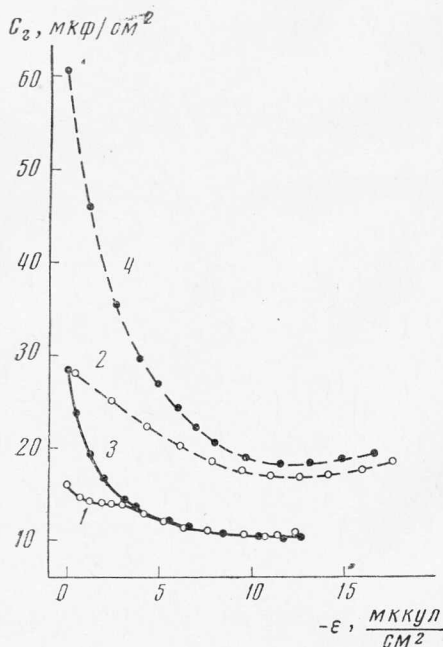


Рис. 2

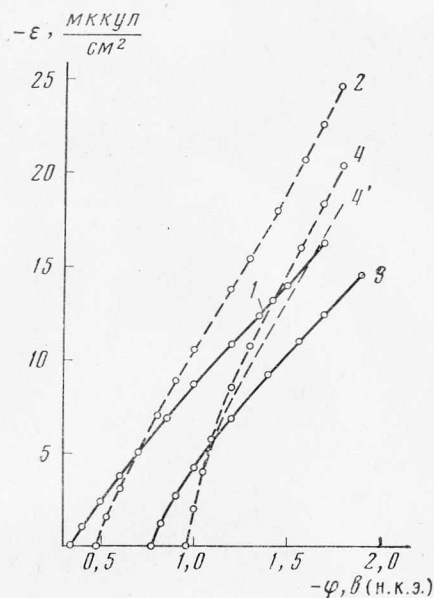


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость емкости плотно-го слоя C_r от заряда электрода ϵ в растворах неактивных электролитов в ацетонитриле (1, 3) и в воде (2, 4) для Hg (1, 2) и сплава In—Ga (3, 4). Растворы: 1, 3, 4—0,1 N LiClO_4 ; 2—0,1 N NaF

Рис. 3. Зависимость заряда ϵ от потенциала электрода Φ в растворах неактивного электролита в ацетонитриле (1, 3) и в воде (2, 4, 4') на Hg (1, 2) и на сплаве In—Ga (кривые 3, 4, 4'). Кривая 4' получена из кривой 4 путем умножения значений ϵ на $0,9 = C_{r\text{Hg}}/C_{r\text{In-Ga}}$

Рис. 4. Зависимость заряда ϵ от потенциала Φ на сплаве In—Ga в ацетонитриле (1, 2) и в воде (1', 2') в растворах: 1, 1'—0,1 N LiClO_4 и 2, 2'—0,1 N KI

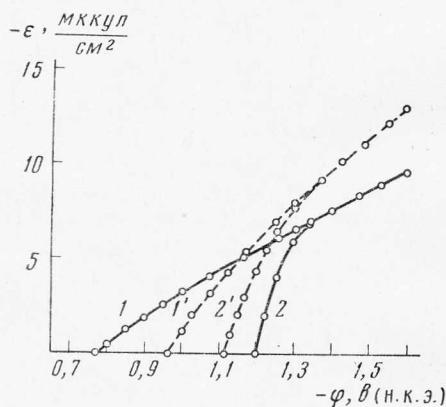


Рис. 4

Из рис. 3 (кривые 1—3, 4') видно, что $\Delta\Phi_{e=0}$ зависит от природы растворителя, в ацетонитриле $\Delta\Phi_{e=0}=0,4$ в и в воде 0,48 в. При одинаковых достаточно отрицательных зарядах $\Delta\Phi_{e=0}=0,33-0,3$ в и перестает зависеть от природы растворителя и заряда электрода. Впервые аналогичная закономерность в водном растворе была установлена для Ga и Hg [7]. В случае Ga и Hg $\Delta\Phi_{e=0}=0,48$ в, в то время как при отрицательных зарядах $\Delta\Phi_{e=0}=0,17$ в, не зависит от ϵ и по абсолютному значению близко к контактной

* В 1 N растворах измеряемая емкость близка к C_r и тем самым может характеризовать специфическое взаимодействие растворителя с материалом электрода.

разности потенциалов между Ga и Hg [11]. Можно предполагать, что $\Delta\varphi$ между In—Ga и Hg при равных, достаточно отрицательных зарядах, также соответствует контактной разности потенциалов. К сожалению, данных по работе выхода электрона для эвтектического сплава In—Ga в литературе пока нет.

Различия в значениях C_r на In—Ga и Hg при небольших отрицательных зарядах показывают, что в ацетонитриле так же, как и в воде, зависимость адсорбции растворителя от природы металла электрода наблюдается при потенциалах, близких к точке нулевого заряда. При потенциалах, удаленных от $\varphi_{e=0}$, строение двойного электрического слоя на In—Ga и Hg в ацетонитриле одинаково. Величина $(\Delta\varphi_{e=0} - \Delta\varphi_{e=q})$, где $q \ll 0$, соответствующая разности адсорбционных потенциалов растворителя, для In—Ga и Hg в воде составляет 0,14в и в ацетонитриле 0,09в.

На рис. 4 сопоставлены ε, φ -кривые на In—Ga в 0,1N растворах LiClO_4 и KI в воде и в ацетонитриле. Значения ε находились интегрированием C, φ -кривых в соответствующих растворах. За константу интегрирования принималась величина ε при потенциале слияния C, φ -кривых в 0,1N LiClO_4 и 0,1N KI. Различие в емкости, обусловленное природой катиона, не учитывалось. Из рисунка следует, что адсорбционный скачок I^- на In—Ga в воде значительно меньше, чем в ацетонитриле. Это, очевидно, связано как с большей адсорбируемостью аниона I^- из ацетонитрильного раствора, так и с меньшими значениями емкости плотного слоя в ацетонитриле по сравнению с водой.

Как видно из рис. 1, в области очень отрицательных потенциалов как в растворе LiClO_4 , так и в растворе KI, измеряемая емкость на сплаве In—Ga в ацетонитриле растет и в отличие от области менее отрицательных потенциалов зависит от частоты переменного тока. На электрод начинает течь катодный ток, величина которого быстро увеличивается по мере смещения потенциала в отрицательную сторону. В растворе LiClO_4 возрастание емкости и протекание тока наблюдается при менее отрицательных значениях потенциала по сравнению с раствором KI на ~0,5—0,6в. Полученные данные указывают на разряд катионов щелочных металлов на сплаве In—Ga. В водных растворах достичь потенциалы, соответствующие разряду катионов щелочных металлов на In—Ga электроде, так же как и на галлиевом, не удастся из-за выделения водорода за счет разряда молекул воды. На ртути в водных растворах потенциал полувольты Li^+ на ~190 мв отрицательнее потенциала полувольты K^+ [12]. Выделение Li^+ на сплаве In—Ga из ацетонитрильного раствора при потенциалах, существенно менее отрицательных, чем K^+ ($\Delta\varphi \sim 0,5 - 0,6\text{в}$), не может быть объяснено возможным различием в концентрациях Li^+ и K^+ в исследованных растворах вследствие образования ассоциатов, так как величины сопротивления 0,1N растворов LiClO_4 и KI в ацетонитриле одного порядка. Отличия в потенциалах восстановления Li^+ и K^+ не могут быть объяснены также различием в скачках потенциала на границе жидкостного соединения водного раствора электрода сравнения с 0,1N растворами LiClO_4 и KI в ацетонитриле. Наблюдаемое явление, по-видимому, следует объяснить большей величиной свободной энергии образования интерметаллического соединения, содержащего Li^+ [13].

Поступила
21 марта 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 8, 1525 (1972).
2. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 8, 1633 (1972).
3. S. Minc, J. Jastrzebska, N. Brzostowska, J. Electrochem. Soc., 108, 1160 (1961).
4. Г. А. Корчинский, Укр. хим. ж., 28, 693 (1962).
5. R. Payne, J. Phys. Chem., 71, 1548 (1967).
6. B. J. Woodhall, G. R. Davies, 21-st CITCE Meeting, Praha, 1970, p. 91.

7. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 157, 957 (1964).
8. R. A. W a I t o n, Quart. Rev., 19, 126 (1965).
9. F. O.' D o n n e l, Anal. Chem., 37, 1161 (1965).
10. D. C. G r a h a m e, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
11. Е. В. Осипова, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, Электрохимия, 5, 1139 (1969); З. А. Ротенберг, С. Д. Левина, Электрохимия, 5, 1141 (1969).
12. J. F. C o e t z e e, D. K. M e g n i r e, J. L. H e d r i c k, J. Phys. Chem., 67, 1814 (1963).
13. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, И. И. Астахов, Электрохимия, 8, 955 (1972).