

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ГРАНИ (111) МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА

*А. Н. Фрумкин, М. П. Пярноя, Н. Б. Григорьев,
У. В. Пальм*

*Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва
Тартуский государственный университет*

Большинство данных по строению двойного электрического слоя и адсорбции органических соединений относится или к жидким металлам, или к металлам с поликристаллической поверхностью. Однако хорошо известно, что особенностями твердого электрода по сравнению с жидким является наличие различного типа неоднородностей, распределение дислокаций и различная ориентировка граней кристалла относительно поверхности электрода. Особенно важную роль в определении потенциала нулевого заряда играет отличие в работах выхода электрона для различных граней, достигающее 0,3–0,4 в, а также различие в дипольных скачках потенциала растворителя. Естественно, что для нахождения характеристик двойного слоя металла необходимо проведение измерений на отдельных гранях монокристалла. В литературе сравнительно недавно появились прецизионные работы, в которых строение двойного электрического слоя исследовалось на гранях монокристаллического электрода, из которых необходимо отметить серебро [1–3], золото [4], цинк [5] и медь [6, 7].

В настоящей работе методом измерения дифференциальной емкости исследовалось строение двойного электрического слоя на монокристалле висмута, грань (111). Выбор объекта был обусловлен следующими обстоятельствами. 1. Имеются надежные количественные данные по строению двойного электрического слоя и адсорбции органических соединений на поликристаллическом висмутовом электроде. 2. В работе Пионтелли [7] была найдена сильная зависимость перенапряжения водорода от кристаллографического индекса грани. 3. Висмут легко скалывается по грани (111) не только при температуре жидкого азота, но и при комнатной температуре, причем поверхность скола обладает малым числом дислокаций.

Использовался монокристалл висмута Vi марки «о.ч.» (ГИРЕДМЕТ), полученный методом зонной плавки. Из куска монокристалла вырезались прямоугольные параллелепипеды (5×5×10 мм) строго перпендикулярно грани (111), которые затем обрабатывались механически на токарном станке до получения цилиндра Ø 2–3 мм. Рабочим электродом служил торец цилиндра. Основной трудностью при работе с данным торцевым электродом является надежная изоляция боковой поверхности. По первой испробованной методике боковая поверхность покрывалась полистиролом (полистирол растворялся в толуоле). Однако результаты измерений при такой методике изоляции боковой поверхности не воспроизводились, и дифференциальная емкость в минимуме C , φ -кривой в 0,01 N KF имела значение ~30 мкф/см², что связано, вероятно, с затеканием раствора из-за плохой адгезии полистирола к висмуту, в отличие от цинка, для которого этот эффект не наблюдался [8]. По второй методике электрод запрессовывался в разогретый тефлоновый держатель (зазор — 0,2–0,3 мм). И в этом случае воспроизводимость результатов была также неудовлетворительной и емкость завышена. Как показали измерения, оптимальным является комбинирование этих двух методов, т. е. электрод, боковая поверхность которого была покрыта полистиролом, запрессовывался в тефлоновый держатель. Это позволило практически элиминировать затекание.

Измерения проводились или на сколе, или после дополнительной электрохимической полировки сколотой поверхности в растворе нас. KI+1% HCl при плотности тока 0,7 а/см². Некоторое количество измерений было сделано на электрохимически полированном поликристаллическом электроде той же конфигурации. Подготовка электрода была такая же, как и в случае монокристалла. Поликристаллический электрод получался втягиванием расплавленного висмута в стеклянную трубку.

Использовались дважды перекристаллизованные и прокаленные соли. Бидистиллированная вода дополнительно очищалась активированным углем. Измерения дифференциальной емкости проводились на мосте переменного тока Р-568 при частотах от 110 до 2000 гц. При оптимальном решении проблемы запрессовывания дисперсию удалось снизить до 2–3%. Вспомогательным электродом служила платиновая полусфера, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод.

На рис. 1 представлены кривые дифференциальной емкости на электрохимически полированном монокристалле висмута (грань 111) в растворах KF различной концентрации при частоте 210 гц. Здесь же для сравнения приведены аналогичные кривые для поликристаллического электрода. Из рисунка видно, что форма C , φ -кривых в обоих случаях идентична. Необходимо отметить количественное совпадение в значениях емкости на электрохимически полированном и оплавленном [9] поликристаллических электродах, что говорит о возможности проведения прецизионных измерений на электрохимически полированном электроде, который методически более прост в работе.

Основным отличием серий кривых на рис. 1а, б является различное положение потенциала минимума $\varphi_{\min}$ и соответственно потенциала нулевого заряда $\varphi_{e=0}$ на C , φ -кривых в достаточно разбавленных растворах, достигающее 30 мв. Потенциалы минимума на сколе и полированном монокристалле совпадают, однако значения емкости на сколе несколько выше и больше зависят от концентрации при потенциалах катодного минимума.

Ниже приведены значения потенциалов минимумов в растворах KF и K₂SO₄ для различных висмутовых электродов по отношению к насыщенному каломельному электроду

	грань (111)	оплавленный поликристал- лический	полированный поликристал- лический
KF	—0,65	—0,62	—0,62
K ₂ SO ₄	—0,68	—0,65	—0,65

Нужно отметить, что разность $\Delta\varphi_{\text{мин}}$ в растворах KF и K_2SO_4 для моно- и поликристаллического электрода одинакова, в то время как $\varphi_{\text{мин}}$ в растворах K_2SO_4 в обоих случаях отрицательнее на 30 мВ за счет нестехиометричности электролита. Характерная для поликристаллического электрода задержка на C , φ -кривая в 0,1 N KF вблизи $\varphi_{\text{с=0}}$ на монокристалле отсутствует.

На рис. 2 приведены зависимости $1/C - 1/C_D$ для монокристалла, оплавленного и электрополированного поликристаллического электрода.

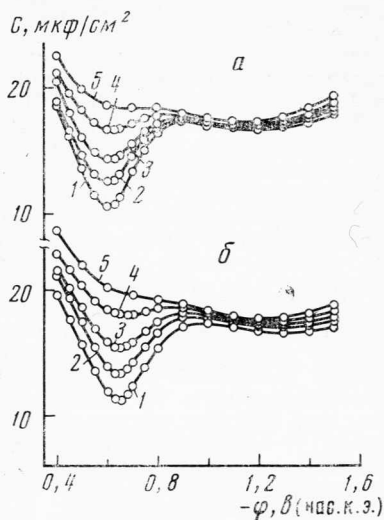


Рис. 1

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости поликристаллического В-электрода (а) и грани (111) монокристалла висмута (б) в растворах KF: 1 — 0,005; 2 — 0,001; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,1 M

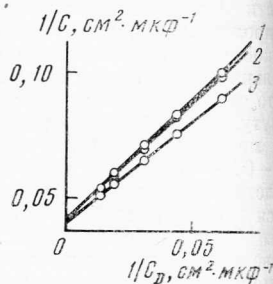


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/C$ от $1/C_D$ (растворы KF) при $\varphi_{\text{с=0}}$ висмута с различной структурой поверхности электрода: 1 — оплавленный поликристалл; 2 — электрополированный поликристалл; 3 — электрополированная грань (111) монокристалла

электродов. Коэффициент наклона для оплавленного и электрополированных электродов близок к 1 (фактор шероховатости 1,05), в то время как для монокристалла эта величина равна 1,25. Такое значение нельзя связать с шероховатостью электрода, так как режимы электрополировки монокристалла и поликристаллического электрода идентичны, а значения емкости при потенциалах катодного минимума близки. Аналогичное явление

наблюдалось в [10] для галлиевого электрода и объяснялось влиянием специфической адсорбции диполей воды на распределение ионов в диффузном слое. Можно предположить, что в случае монокристалла висмута специфическая адсорбция диполей растворителя может сказаться на строении диффузного слоя, однако

Электролит	Концентрация, N			
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
KCl	0,010 (0,015)	0	—	—
KBr	0,085 (0,100)	0,010 (0,020)	0	—
KI	—	0,150 (0,200)	0,060 (0,075)	0,015 (0,025)

ко детальное объяснение данной картины в настоящее время трудно дать, поскольку данные по строению двойного электрического слоя и адсорбции органических соединений на поликристаллическом висмуте говорят о близости адсорбционных свойств висмута и ртути. Интересно отметить, что все прямые на рис. 2 пересекаются с осью ординат в одной точке, т. е. емкость плотного слоя на монокристалле и поликристаллическом электроде имеет одинаковое значение.

Были определены сдвиги $\varphi_{\text{мин}}$, вызванные адсорбцией анионов галоидов на монокристалле висмута. В таблице приведены значения $\Delta\varphi_{\text{мин}} = \varphi_e^{\text{KF}} - \varphi_{\text{мин}}^{\text{KX}}(\epsilon)$, где $X = \text{Cl}^-$, Br^- и I^- . В скобках даны значения для оплавленного электрода [11].

Данные таблицы свидетельствуют о снижении адсорбируемости анионов галоидов при переходе от поликристаллического электрода к монокристаллу. Более определенный вывод требует дополнительных экспериментальных исследований. Количественному изучению адсорбции анионов I^- на монокристалле висмута будет посвящено следующее сообщение.

Поступила
20 сентября 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Будевски, Т. Витанов, Э. С. Севастьянов, А. Попов, Электрохимия, 5, 90 (1969).
2. A. Hamelin, M. G. Valette, C. r. Acad. sci., C269, 1020 (1969).
3. M. G. Valette, A. Hamelin, C. r. Acad. sci., C272, 602 (1971).
4. A. Hamelin, J. Leconez, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 714 (1971).
5. Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, Докл. АН СССР, 114, 826 (1957).
6. И. М. Новосельский, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III, Изд. Тартуск. гос. ун-та, 1972, стр. 195.
7. R. Piontelli, B. L. Peraldo, A. La Vecchia, Atti Acad. Naz. Lincei, Cl. sci. fis., mat., natur., 28, 777 (1960).
8. А. И. Сиднин, В. В. Батраков, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III, Изд. Тартуск. гос. ун-та, 1972, стр. 230.
9. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс, Электрохимия, 2, 604 (1966).
10. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
11. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс, Электрохимия, 3, 376 (1967).