

ТЗА ЧЮАН-СИНЬ и З. А. ИОФА

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ИОНОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XI 1959)

Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин⁽¹⁾ впервые использовали метод измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя для определения потенциала нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0}$ на электродах и твердых металлов (Pb, Tl, Cd). Ими было показано, что кривые зависимости емкости C от потенциала, полученные на этих металлах, во многих отношениях похожи на хорошо известные C, φ кривые для ртутного электрода. Метод измерения C, φ кривых был использован для определения величины $\varphi_{\epsilon=0}$ и для изучения адсорбции на Fe⁽²⁾, PbO₂⁽³⁾, Zn⁽⁴⁾ и на других металлах⁽⁵⁾.

На твердых металлах осложнением является то обстоятельство, что емкость зависит от частоты применяемого для измерения переменного тока (дисперсия емкости). Исходя из того, что дисперсия емкости с частотой уменьшается после выглаживания поверхности металла, например на оплавленном металле⁽¹⁾ и на грани монокристалла⁽⁶⁾, было предположено, что имеющиеся на поверхности поликристаллического металла многочисленные микрощели экранируют часть поверхности с увеличением частоты переменного тока⁽²⁾. Часть поверхности электрода фактически перестает участвовать в процессе, что и является причиной уменьшения емкости при высоких частотах. Иное толкование дали Бокрис и Конвей⁽⁷⁾, которые объясняли появление дисперсии емкости медленностью релаксации молекул воды на поверхности твердого электрода.

Цель настоящей работы—исследовать строение двойного электрического слоя на цинковом электроде методом измерения дифференциальной емкости.

Б. С. Красиковым и В. В. Сысоевой⁽⁴⁾ измерялась емкость на цинковом электроде для определения $\varphi_{\epsilon=0}$. Нам, однако, ни при каких условиях не удалось достичь потенциала, лежащего вблизи указанного этими авторами значения $\varphi_{\epsilon=0} = -0,63$ в (нормальный потенциал цинкового электрода $\varphi_{Zn}^0 = -0,76$ в), так как при уменьшении отрицательного потенциала даже до $-0,85$ в начинается растворение цинка и появление анодного тока. Поэтому вызывают сомнение те работы, в которых якобы достигался потенциал нулевого заряда цинка в водных растворах. Из данных измерения электрокапиллярных кривых в расплавах солей при высоких температурах⁽⁸⁾ можно найти $\varphi_{\epsilon=0}$ косвенным путем, принимая постоянной разность потенциалов в максимумах электрокапиллярных кривых для одного и того же металла в расплаве и в водном растворе. Из этих данных для цинка $\varphi_{\epsilon=0} \approx -0,65$ в.

Измерение емкости мы производили при помощи обычного моста для измерения импеданса. Исследуемый электрод приготавливался выращиванием монокристалла из спектрально чистого цинка в тонкой стеклянной тугоплавкой трубке (с внутренним диаметром 0,4 — 0,5 мм) так, чтобы плоскость

басиса была параллельна оси полученной таким образом тонкой проволоки. Площадь погруженной в раствор части электрода определялась при помощи микроскопа.

Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), на котором показана зависимость дифференциальной емкости от частоты переменного тока, дисперсия емкости на монокристаллическом цинке в растворах средней концентрации (0,2—1,0 N KCl) незначительна в большом интервале частот: значение емкости в пределах от 0,4 до 10 кгц изменялось всего лишь на 5—8%. В разбавленных растворах дисперсия значительно больше, однако в данном случае, как мы

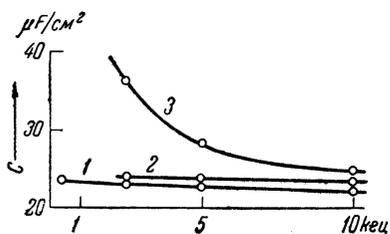


Рис. 1. Кривые зависимости емкости двойного слоя монокристаллического цинка от частоты переменного тока при $\varphi = -1,22$ в растворах 1,0 N KCl (1); 0,2 N KCl (2); 1,0 N KCl (3) на поликристаллическом цинке

могли убедиться, она возникает из-за паразитной емкости моста на землю, так как после включения в схему моста компенсирующего конденсатора по методу, описанному Б. Б. Дамаскиным⁽⁹⁾, кривая зависимости емкости от частоты для 0,01 N KCl при $\varphi = -1,22$ в существенно исправлялась. Такое исправление, однако, можно было произвести только в том

случае, когда сопротивление в ячейке не превышало 100 Ω . В 0,001 N KCl ($R = 5000 \Omega$) при исправлении схемы по указанному методу удовлетворительного результата не получили. Влияние состояния поверхности металла на дисперсию емкости с частотой видно при сравнении кривой 5, снятой на поликристаллическом цинке, с кривой 1 (рис. 1).

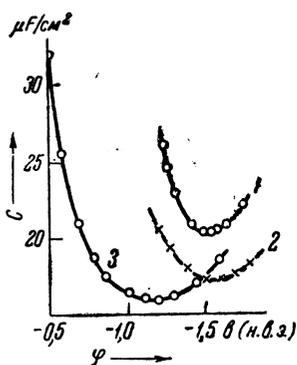


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя в 0,1 N KCl на электродах из: 1 — Zn, 2 — Ga, 3 — Hg (частота 10 кгц)

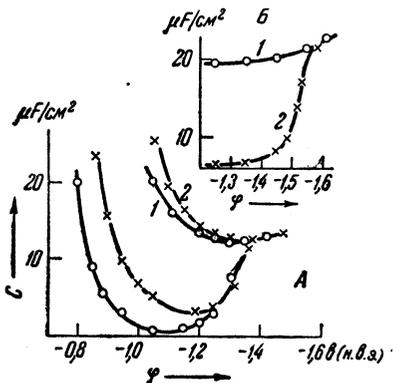


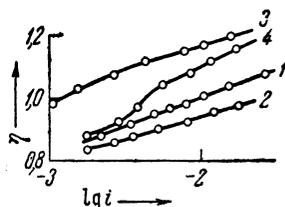
Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости на монокристаллическом цинке. А — в растворах 0,5 N KCl (1); 0,5 N KJ (2); 0,5 N KJ + $2,4 \cdot 10^{-4}$ N $N(C_4H_9)_4^+$ (3); 0,5 N KJ + $2,4 \cdot 10^{-4}$ N $N(C_4H_9)_4^+$ (4). Б — в растворах 1,0 N KCl (1); 1,0 N KCl + 0,001 N $N(C_4H_9)_4^+$ (2) (частота 10 кгц)

На рис. 2, 1 приведена зависимость C от φ , снятая на монокристаллическом цинке в 0,1 N KCl. На том же рисунке для сравнения приведены кривые для Hg и Ga в том же растворе по данным Грэма⁽¹⁰⁾. По своей форме все три кривые схожи между собой, особенно если их переместить по оси абсцисс так, чтобы минимумы совпали. Отличаются они тем, что подъем ветвей от минимума для Ga и Zn более крут, чем для Hg. Можно было предположить, что подъем C , φ кривой цинка при уменьшении катодного потен-

циала вызывается появлением псевдоемкости при приближении потенциала к нормальному потенциалу металла. Однако простой расчет показывает, что значение псевдоемкости при потенциалах, при которых происходит подъем кривой, еще незначительно*. Очевидно, подъем положительной ветви кривой 1 рис. 2 вызывается адсорбцией анионов хлора.

На рис. 3А приведены кривые S , φ для цинкового электрода в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Общая форма этих кривых напоминает соответствующие кривые для ртути, что указывает на сходное строение двойного слоя на цинке и ртути. Однако различие между кривыми S , φ 1 и 2 рис. 3А гораздо меньше, чем между соот-

Рис. 4. Кривые водородного перенапряжения на монокристаллическом цинке в растворах 0,5 N HCl + 0,5 N KCl (1); 0,5 N HCl + 0,5 N KJ (2); 0,5 N HCl + 0,5 N KCl + $4 \cdot 10^{-4}$ N N(C₄H₉)₄⁺ (3); 0,5 N HCl + 0,5 N KJ + $4 \cdot 10^{-4}$ N N(C₄H₉)₄⁺ (4)



ветствующими кривыми на ртути (12), что, связано, очевидно, с меньшей адсорбируемостью J⁻ на цинке. Следует отметить, что константа нестойкости комплексов галоидов со ртутью значительно меньше, чем комплексов с цинком, и различие в величине этих констант для Cl⁻ и J⁻ значительно меньше в случае цинка, чем в случае ртути (13).

Органические катионы N(C₄H₉)₄⁺, как видно из рис. 3А, сильно адсорбируются на цинке. Десорбция их, как и в случае ртутного электрода, происходит при достижении довольно отрицательного потенциала ($\varphi = -1,58$ в), однако на кривых для цинкового электрода не наблюдается образования пика десорбции (см. рис. 3Б). Отсутствие пика десорбции катионов N(C₄H₉)₄⁺ указывает на большую медленность установления адсорбционного равновесия на цинке по сравнению со ртутью. Потенциал десорбции катионов N(C₄H₉)₄⁺ на цинке, судя по кривой S , φ , снятой в растворе 1 N KCl + 0,001 N N(C₄H₉)₄⁺ (рис. 3Б), и пик десорбции на кривой, снятой на ртути в том же растворе (14), лежат примерно при одинаковых потенциалах по отношению к $\varphi_{\epsilon=0}$ соответствующего металла. Так, на ртутном электроде пик десорбции в 1 N KCl + 0,001 N N(C₄H₉)₄⁺ лежит при $-1,28$ в, $\varphi_{\epsilon=0} = -0,28$ в, разность $-1,0$ в. Для цинкового электрода потенциал полной десорбции лежит при $-1,58$ в, $\varphi_{\epsilon=0} = -0,65$ в, разность $-0,93$ в.

На рис. 4 приведены кривые зависимости перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на монокристаллическом цинке в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Эти кривые, как и кривые емкости, сходны с соответствующими кривыми, получаемыми на ртутном электроде. Адсорбция анионов йода снижает перенапряжение, но судя по кривым η , $\lg i$, как и по кривым S , φ , эффект на цинке меньше, чем на ртутном электроде (15). Снижение перенапряжения при выделении водорода, благодаря адсорбции ионов Cl⁻ и Br⁻, наблюдали также Я. В. Дурдин и Е. Г. Цветарный на амальгамированном цинковом катоде (16). Из рис. 4 видно, что катионы N(C₄H₉)₄⁺, как и на ртути, силь-

* Расчет величины псевдоемкости производили по формуле (11) $C_n = \frac{n^2 F^2 D^{1/2} c}{RT V \omega}$,

принимая $n = 2$, $F = 10^5 \frac{\text{КУЛОН}}{\text{МОЛЬ}}$, $R = 8,3 \frac{\text{ДЖОУЛЬ}}{\text{МОЛЬ}}$, $D = 10^{-5}$ см²/сек, $\omega = 10000 \cdot 2\pi$. При $E = -0,76$ в $c = 10^{-8}$ моль/см³, $C = 2 \cdot 10^5 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$; при $E = -0,88$ в $c = 10^{-7}$ моль/см³, $C = 20 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$; при $E = -0,91$ в $c = 10^{-8}$ моль/см³, $C = 2 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$. Так как все измерения емкости относились к потенциалам, которые отрицательней $-0,91$ в, то, следовательно, псевдоемкость в наших опытах была меньше $2 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$.

но повышают перенапряжение водорода на цинке. К сожалению, нам не удалось продвинуться до потенциала десорбции этих катионов при изменении перенапряжения. При совместном присутствии $N(C_4H_9)_4^+$ и анионов J^- кривые η , lgi занимают промежуточное положение между кривыми 2 и 3 рис. 4. С уменьшением отрицательного потенциала адсорбция анионов J^- возрастает и перенапряжение снижается. Эффекта, связанного с взаимным усилением адсорбции, наблюдаемого в случае ртутного катода (¹⁵), на цинке в изученной области потенциалов не было обнаружено.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкин за внимание и советы, оказанные при выполнении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948); **24**, 337 (1950). ² Э. О. Аязян, ДАН, **100**, 473 (1955); В. В. Лосев, ДАН, **88**, 499 (1953). ³ Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, **99**, 808 (1954). ⁴ Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, ДАН, **114**, 826 (1957). ⁵ В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **109**, 586 (1956); ЖФХ, **31**, 1992 (1957). ⁶ Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. 6 (1957). ⁷ J. O'Voskris, В. Е. Сопвай, J. Chem. Phys., **28**, 707 (1958). ⁸ С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, **18**, 47 (1944). ⁹ Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **32**, 2199 (1958). ¹⁰ D. C. Ghañat, Тр. 4-го Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, App. Chem., **30**, 1736 (1958). ¹¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ¹² А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957). ¹³ К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959. ¹⁴ Б. Б. Дамаскин, Диссертация, Московск. гос. унив., 1959. ¹⁵ Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, ДАН, **125**, 1065 (1959). ¹⁶ Я. В. Дурдин, Е. Г. Цвентарный, Вестн. Ленингр. унив., № 10, 119.