

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Особенности строения поверхности механически обновляемых Sn- и Pb-электродов в поверхностно-неактивных электролитахВ. А. Сафонов,¹ М. А. Чоба,¹ Ю. К. Алешин^{1, а}¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 119992, Москва, Воробьевы горы, д. 1 стр. 2*

Поступила в редакцию 12.09.2021, после доработки 27.10.2021, принята к публикации 05.11.2021.

С помощью импедансного метода и циклической вольтамперометрии изучено строение заряженных межфазных границ механически обновляемых Sn- и Pb- электродов с растворами LiClO₄ в ацетонитриле (АН) разной концентрации. Установлены интервалы потенциалов, в которых данные электроды в хорошем приближении можно рассматривать как идеально поляризуемые. Определены потенциалы нулевого заряда, которые составили: –0.37 и –0.59 В (относительно нас. водн. к. э.) для Sn- и Pb-электродов соответственно. Показано, что экспериментальные зависимости емкости от потенциала хорошо согласуются с классической моделью Гуи–Чапмена–Штерна–Грэма. Рассмотрены и проанализированы корреляции разностей экспериментальных величин потенциалов при нулевых и значительных отрицательных зарядах двойного электрического слоя с разностью величин работ выхода электрона в вакуум для этих металлов. Результаты, полученные в АН-растворах, сопоставлены с данными в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов. Показано, что по характеру взаимодействия Sn- и Pb-электродов с молекулами АН и H₂O данные металлы следует отнести к лиофобным системам, подобным ртути и ряду других ртутеподобных *sp*-металлов.

Ключевые слова: импеданс, механически обновляемые Sn- и Pb-электроды, ацетонитрил, LiClO₄, строение заряженных межфазных границ.

УДК: 537.5, 544.6. PACS: 79.90.+b.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени строение двойного электрического слоя (ДЭС) весьма подробно исследовано на границах большого числа металлов с водными растворами. Что касается электрохимических исследований строения границ раздела металлов с растворами на основе неводных (в первую очередь апротонных) растворителей, которые представляют очевидный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и практических приложений, то такого рода работ существенно меньше. Одним из популярных в электрохимических исследованиях растворителей является ацетонитрил (АН), который, обладая высокой устойчивостью по отношению к окислительно-восстановительным превращениям, позволяет проводить электрохимические измерения в широкой области потенциалов без разложения самого растворителя. Наиболее подробно строение ДЭС на границе металлов с АН исследовано на электродах из жидких металлов, в частности на капаящих электродах из ртути и галлия [1, 2]. Отметим, что преимуществом проведения исследований на таких электродах является их атомно-гладкая поверхность, обеспечивающая энергетическую однородность. Кроме того, использование капаящих электродов (т.е. процедуры периодического обновления поверхности жидкого электрода непосредственно в растворе электролита) позволяет снизить требования к степени очистки растворов, что является весьма актуальным при работе с неводными раство-

рителями из-за возникающих зачастую сложностей с их глубокой очисткой.

Следует особо выделить представленный в литературе большой цикл работ Б.Б. Дамаскина, И.А. Багоцкой и В.В. Емеца, выполненный на капаящих электродах из жидких бинарных сплавов на основе галлия (см., например, обобщенные данные в [1, 2] и детально проанализированные данные для сплавов Ga–Bi, Ga–Tl, Ga–In, Ga–Cd, Ga–Sn и Ga–Pb [3–7]). В этих работах авторами установлено, что вторые компоненты этих сплавов, имеющие существенно более низкие, чем галлий, удельные работы образования поверхности и вводимые в бинарные сплавы в небольшом количестве в виде растворимых добавок, являются поверхностно-активными компонентами и вытесняются в поверхностный слой металла. В результате указанные сплавы по своим электрохимическим свойствам имитируют свойства металлов — вторых компонентов галлиевых сплавов. Детальный теоретический анализ результатов, полученных в этих работах, позволил существенно продвинуться в понимании ряда вопросов, связанных с ролью природы металла и растворителя в процессах формирования равновесия на границе электрод-раствор (распределение на этой границе скачка потенциала, роль хемосорбционного взаимодействия поверхности металлов с молекулами растворителей различной природы и др.).

Электрохимические измерения на твердых электродах в растворах на основе апротонных растворителей — сложная экспериментальная задача. Поэтому число надежных и хорошо воспроизводимых результатов, полученных на твердых электродах, представлено в литературе не так много. Данные

^а E-mail: vovur@mail.ru

о строении границ обновляемых Pt и Pd-электродов с АН-растворами были проанализированы в [8–11]. В этих работах был сделан вывод о значительном хемосорбционном взаимодействии молекул АН с поверхностью указанных металлов.

В одной из недавно опубликованных наших работ приводятся экспериментальные данные о строении границ раздела обновляемых Au- и Ag-электродов с АН растворами LiClO_4 [12]. Было показано, что по характеру взаимодействия с АН-растворами данные металлы, в отличие от Pt- и Pd-электродов, близки к весьма лиофобным электродным системам, таким как ртуть-АН и ртутеподобные металлы-АН. Вывод о слабом взаимодействии молекул АН с поверхностью поликристаллического золотого электрода был сделан ранее и в [13]. Вместе с тем следует отметить, что в водных растворах Au- и Ag-электроды являются весьма гидрофильными системами, что принципиально отличает их от электродов из ртути и ртутеподобных металлов.

Использованная в работах [8, 9, 12] методика электрохимических измерений на электродах, поверхность которых механически обновляется *in situ* (т.е. без разрыва цепи поляризации), была предложена в [14]. Ее применение позволяет во многом решить очень серьезную для твердых поликристаллических электродов проблему получения надежных и хорошо воспроизводимых экспериментальных результатов. Действительно, в результате такого обновления в условиях отсутствия прямого контакта с атмосферой получается поверхность электродов, свободная от оксидных и других поверхностных пленок, возможно формирующихся при взаимодействии металла с растворителем, а также в течение значительного промежутка времени (подобно случаю капельных электродов) от адсорбированных неконтролируемых примесей, содержащихся в растворе. Эта методика многократно и вполне успешно использовалась в наших работах (см., например, статьи [15–19] и ссылки в них) при изучении строения границ раздела ряда металлов (в том числе Sn и Pb) и сплавов с водными растворами поверхностно-неактивных электролитов.

Как и в случае капающих электродов из жидких сплавов, процедура механического обновления поверхности представляется особенно перспективной при работе с неводными растворителями и, как мы считали, может быть вполне успешно использована для проведения емкостных измерений на Sn- и Pb-электродах в АН-растворах. Надо отметить, что первая попытка исследовать структуру двойного электрического слоя на границе раздела олова с неводным растворителем была выполнена на электроде из жидкого бинарного сплава Ga-Sn в АН-растворах LiClO_4 [7], имитирующего по своим свойствам оловянный электрод. На твердом оловянном электроде подобные измерения ранее не проводились. Вместе с тем получение таких данных вызывает дополнительный интерес с точки зрения оценки справедливости существующих представлений о поверхностном составе жидкого Ga-Sn сплава. Отсутствуют в литературе данные и о строении гра-

ницы раздела твердого свинцового электрода с АН-растворами.

В этой связи в настоящей работе поставлены следующие задачи.

1. В дополнение к имеющимся в литературе данным о строении границ раздела механически обновляемых Sn- и Pb-электродов с водными растворами поверхностно-неактивных электролитов получить новые данные о строении ДЭС на тех же электродах в АН-растворах поверхностно-неактивных электролитов.
2. Сопоставить эти новые данные с данными, полученными на капающих электродах из сплавов Ga-Sn и Ga-Pb [5–7] в АН- и водных растворах поверхностно-неактивных электролитов.

1. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочих электродов использовали олово и свинец с содержанием основного компонента 99.999 ат.%. Исходные образцы протягивали через твердосплавные фильеры и получали проволоки диаметром 0.8 мм, которые затем подвергали гомогенизирующему отжигу в атмосфере очищенного аргона в течение 20 сут. Для проведения измерений на обновляемых электродах отрезки проволок длиной ~ 2 см плотно запрессовывали в тефлоновые втулки. Обновление рабочей поверхности электродов (ею служила торцевая поверхность проволок) осуществлялось срезанием тонкого слоя металла (~ 10 мкм) резцом из искусственного сапфира непосредственно в растворе электролита. Чтобы избежать эффектов «затекания» электролита (т.е. проникновения раствора к боковой поверхности проволоки), применялась специальная методика приготовления электрода. Она состояла в предварительном покрытии боковой поверхности проволок тонким слоем расплавленного полиэтилена, а затем запрессовки полученных проволок с полиэтиленовым покрытием в тонкостенные тефлоновые втулки. Использование описанной методики позволило практически устранить эффект «затекания». Описание специальной ячейки, снабженной устройством для обновления электродов, и особенности методики электрохимических измерений на таких электродах из отдельных металлов и сплавов можно найти, например, в [14] или в наших работах [20–23].

Для приготовления растворов использовали АН (SigmaAldrich, HPLCgrade, содержание воды: менее 0.01 % по Фишеру) и LiClO_4 (Sigma Aldrich, battery grade). Растворы готовили в атмосфере очищенного аргона. Непосредственно перед измерениями и в процессе измерений растворы деаэрировали аргоном.

В качестве электрода сравнения использован водный насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.). Экспериментальные зависимости составляющих электродного импеданса $1/C\omega$ и R (где C — дифференциальная емкость, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, f — частота переменного тока в Гц, R — сопротивление) от потенциала E , а также зависимости тока от потенциала измерялись с помощью установки AUTOLABPGSTAT 100, включающей систему FRA (Frequency Response Analyzer).

На основе анализа годографов импеданса, измеренных на обновляемых Sn- и Pb-электродах в 0.1 М LiClO₄, было установлено, что в интервале частот переменного тока от 100 до 2500 Гц частотная дисперсия не превышает 7–10% в областях потенциалов от –1.85 до 0 В и –1.8 до –0.2 В (по нас. к. э.) на Sn- и Pb-электродах соответственно. Для количественного анализа экспериментальных спектров импеданса использовалась программа ZVIEW2 [24]. Небольшая частотная дисперсия, наблюдавшаяся в указанных интервалах, возможно, была связана с некоторой асимметрией поля между рабочим и вспомогательным электродами. Следовательно, указанные выше интервалы потенциалов можно в хорошем приближении рассматривать как области идеальной поляризуемости для этих электродов.

Сделанный вывод удовлетворительно согласуется с данными циклической вольтамперометрии (для указанных интервалов потенциалов величины плотности токов при скорости развертки 100 мВ/с не превышали единиц мкА/см²). Основные измерения емкости ДЭС выполнены при частоте переменного тока 370 Гц, выбранной на основании анализа спектров импеданса при разных потенциалах. В статье приведены величины дифференциальной емкости, пересчитанные на истинную поверхность электродов. Пересчет проводился с использованием коэффициентов шероховатости, которые определялись известным методом Парсонса–Цобеля [25].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Емкостные измерения на механически обновляемых Sn- и Pb-электродах в AN-растворах LiClO₄

На рис. 1 и 2 представлены зависимости дифференциальной емкости от потенциала, измеренные на обновляемых Sn- и Pb-электродах в AN-растворах LiClO₄ разной концентрации. Из рисунков видно, что на Sn- и Pb-электродах соответственно в разбавленных растворах наблюдаются хорошо выраженные минимумы емкости при потенциалах -0.37 ± 0.02 В и -0.59 ± 0.02 В, глубина которых увеличивается с уменьшением концентрации LiClO₄. Поскольку потенциалы минимумов практически не зависят от концентрации LiClO₄, есть основания считать, что перхлорат лития не адсорбируется специфически на поверхности этих электродов. Другими словами, он является поверхностно неактивным электролитом, а экспериментально наблюдаемые минимумы емкости обусловлены максимальной диффузностью ДЭС при потенциалах нулевого заряда ($E_\sigma = 0$).

Интересно отметить, что в водных растворах значения потенциалов аналогичных минимумов емкости на поликристаллических оловянном и свинцовом электродах по разным литературным данным [26–28], в том числе и по нашим данным, полученным на механически обновляемых электродах [15, 17, 29] составляют -0.65 ± 0.05 и -0.85 ± 0.05 В соответственно. Следовательно, различие в потенциалах минимумов между Sn- и Pb-электродами в водном и AN-растворах примерно одинаково (~ 0.20 В).

При потенциалах минимумов установлены, как видно из рис. 1, б и рис. 2, б, прямолинейные зависимости экспериментальных величин обратной емкости ($1/C$) от величин рассчитанной обратной емкости диффузной части двойного электрического слоя ($1/C_d$), что свидетельствует о выполнимости критерия Парсонса–Цобеля [25]. Выполнение критерия линейности этих зависимостей дает основания заключить, что к изучаемым электродам может применяться классическая феноменологическая теория ДЭС. Тангенс угла наклона представленных зависимостей является величиной, обратной коэффициенту или фактору шероховатости поверхности, и составил для оловянного электрода $f = 1.25 - 1.30$, а для свинцового электрода $f = 1.30 - 1.35$. При расчетах величин C_d за диэлектрическую проницаемость в диффузном слое принималось объемное значение $\epsilon_{АН} = 37.5$ [30].

На рис. 1 и 2 пунктиром показаны рассчитанные по методу Грэма [31] емкостные кривые в AN-растворах при соответствующих концентрациях LiClO₄ на обновляемых Sn- и Pb-электродах. Как видно, рассчитанные кривые вполне удовлетворительно передают ход экспериментальных зависимостей. Отсюда следует, что классическая феноменологическая модель Гуи–Чапмена–Штерна–Грэма позволяет вполне адекватно описать строение границ раздела исследуемых электродов с AN-растворами LiClO₄. Отсюда также следует, что анион ClO₄⁻ в AN-растворах на рассматриваемых электродах специфически не адсорбируется. Значения емкости плотной части ДЭС при потенциале минимума, полученные из отрезков, отсекаемых на оси ординат зависимостей Парсонса–Цобеля (рис. 1, б и рис. 2, б), равны на Sn- и Pb-электродах 24 и 23.7 мкФ/см² соответственно. Эти значения близки к величине емкости плотного слоя (C_s) на Hg-электроде в тех же растворах (см., например, [32]).

2.2. Оценка адсорбционного поведения молекул растворителя(ацетонитрила) на механически обновляемых Sn- и Pb-электродах

Для оценки особенностей адсорбционного поведения растворителей на разных металлах в работах Фрумкина, Багоцкой и сотр. (например, [1]) впервые было предложено сопоставлять зависимости плотности заряда ДЭС на этих металлах в растворах поверхностно неактивных электролитов от потенциала. На рис. 3 представлены σ, E -кривые для Sn- и Pb-электродов, рассчитанные интегрированием от потенциала нулевого заряда экспериментальных C, E -зависимостей, измеренных в 0.1 М растворе LiClO₄ в AN. Для сравнения на этом рисунке показаны σ, E -кривые, полученные в тех же растворах на Hg- и Ga-электродах [32], а также на электроде из сплава Ga–Sn, имитирующем свойства оловянного электрода [7]. Как видно из рисунка, ход рассчитанных σ, E -зависимостей для всех приведенных металлов идентичен. В области потенциалов, отвечающих большим отрицательным зарядам поверхности, они почти параллельны. Такой результат свидетельствует об отсутствии или очень слабом специфическом взаимодействии этих металлов с молекулами AN. При потенциалах, близких $\sigma = 0$, на

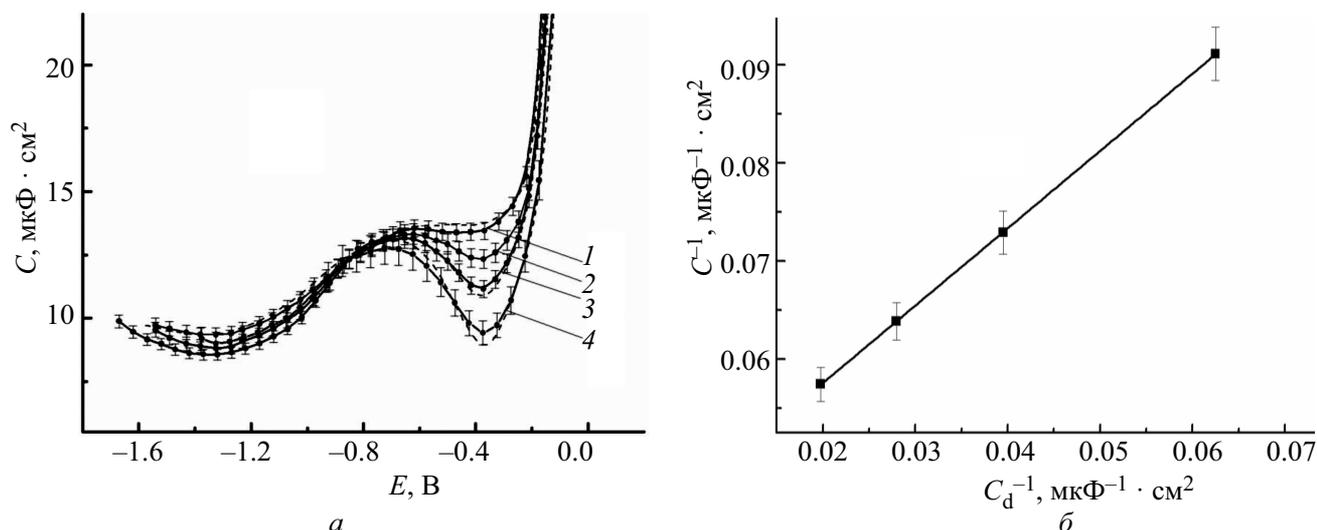


Рис. 1. а — Экспериментальные C, E -кривые на обновляемом Sn-электроде в АН-растворах LiClO_4 разной концентрации (моль/л): 1 — 0.1; 2 — 0.05; 3 — 0.025; 4 — 0.01; пунктирные линии: C, E -кривые, рассчитанные по модели Гуи-Чапмена-Грэма. б — Зависимость Парсонса-Цобеля, построенная из данных при потенциале минимума

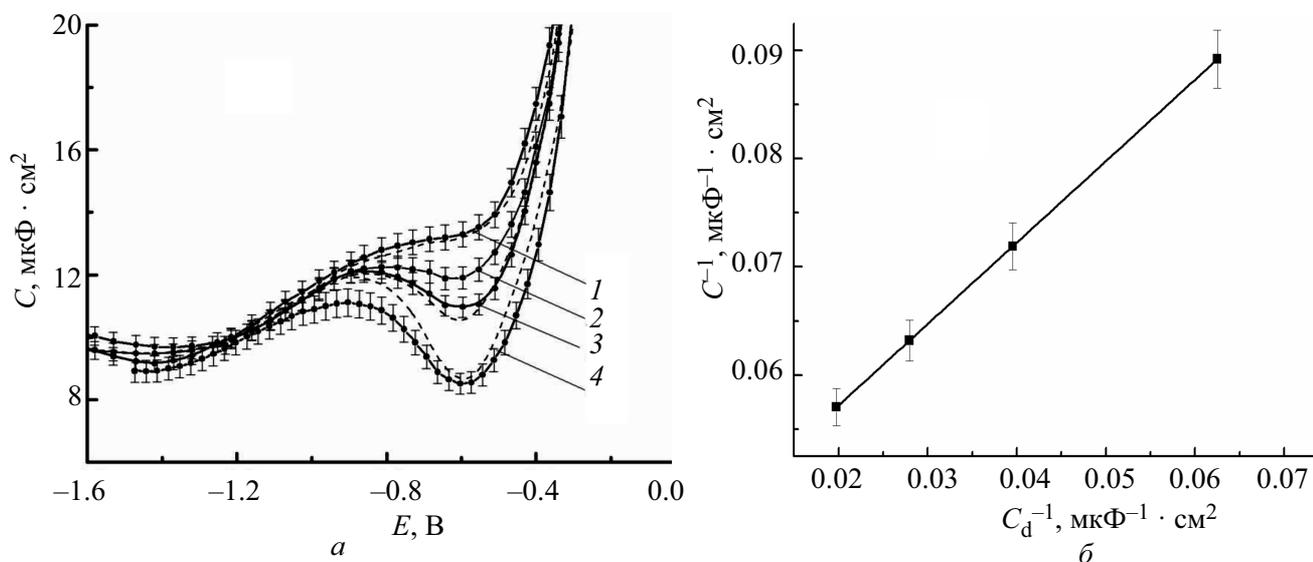


Рис. 2. а — Экспериментальные C, E -кривые на обновляемом Pb-электроде в АН-растворах LiClO_4 разной концентрации (моль/л): 1 — 0.1; 2 — 0.05; 3 — 0.025; 4 — 0.01; пунктирные линии: C, E -кривые, рассчитанные по модели Гуи-Чапмена-Грэма. б — Зависимость Парсонса-Цобеля, построенная из данных при потенциале минимума

кривых заметно отклонение от линейности (эффект адсорбционного скачка потенциала, связанного с появлением небольшого вклада в суммарную величину скачка хемосорбционного взаимодействия поверхности металлов с молекулами АН). В большей степени этот эффект наблюдается на Ga-электрод, который, как известно из литературы (например, [32]), обладает наиболее выраженными, по сравнению с другими ртутеподобными металлами, лиофильными свойствами. Интересно, что σ, E -кривые, рассчитанные из емкостных зависимостей на твердом механически обновляемом Sn-электроде и капающем электроде из сплава Ga-Sn, весьма близки, хотя σ, E -кривая для сплава Ga-Sn несколько смещена к σ, E -кривой Ga-электрода. Можно предположить, что это небольшое отличие может отчасти быть связано с присутствием на поверхности электрода не только атомов поверхностно-активного компо-

нента (Sn), но и следовых количеств основного компонента сплава — Ga.

Вопросам корреляции между величинами потенциала нулевого заряда (п.н.з., $E_{\sigma=0}$) и работой выхода электрона из металла в вакуум (W_e) в литературе было уделено очень большое внимание (например, подробный анализ этой проблемы, приведенный в обзоре [2]). Данные корреляции детально рассматривались для разных групп металлов (в основном для границ с водными растворами и, в существенно меньшей степени, для границ металлов с растворами на основе неводных растворителей). На основе их анализа делались выводы о степени лиофильности металлов на границе с исследуемыми растворителями.

Преимущественно указанные корреляции рассматривались в ходе анализа результатов емкостных измерений на жидких металлах и сплавах (например, [33]). К таким металлам относились ртуть

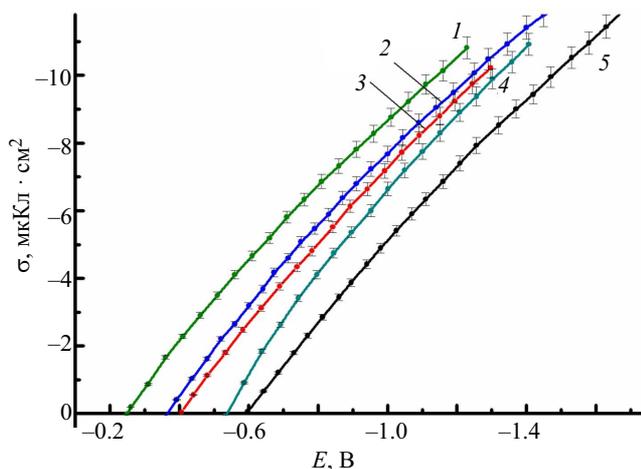


Рис. 3. Сопоставление зависимостей плотности заряда σ от потенциала E в АН-растворах 0.1 M LiClO₄ на капающих Hg- (1), Ga-Sn- (3), Ga- (4) электродах (по данным [7]) и механически обновляемых Sn- (2) и Pb- (5) электродах

и бинарные сплавы на основе галлия, электрохимические свойства которых из-за реализации эффекта поверхностной сегрегации имитируют свойства вторых компонентов этих сплавов.

В этой связи представляло интерес сопоставить наши данные, полученные на обновляемых Sn- и Pb-электродах растворах LiClO₄ в АН, с литературными данными для электродов из жидких металлов (Ga и сплава Ga-Sn). Результаты сопоставления для АН-растворов представлены на рис. 4 в виде зависимостей разностей потенциалов $\Delta E_{\sigma}^{\text{Hg-Me}}$ (при нулевых $\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}}$ и больших отрицательных зарядах $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$) от разностей работ выхода электрона в вакуум ($\Delta W_e^{\text{Hg-Me}}$) между значениями этих величин для ртути ($E_{\sigma=0}^{\text{Hg}} = -0.25\text{ В}$ [32], $E_{\sigma=-10}^{\text{Hg}} = -1.13\text{ В}$ [32], $\Delta W_e^{\text{Hg}} = 4.475\text{ эВ}$ [34]), которая, предполагается, обладает максимально лиофобными свойствами, т.е. минимальным хемосорбционным взаимодействием с молекулами растворителя и соответствующего металла. Используемые в расчетах величины W_e (4.42, 4.25 и 4.32 эВ для Sn, Pb и Ga соответственно) были взяты нами из одного из последних и, как нам представляется, наиболее надежных источников [34].

В соответствии с теоретическими представлениями [1, 2] в растворах поверхностно-неактивных электролитов связь между величинами $\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}}$ при потенциалах нулевого заряда и разностью величин работ выхода электрона в вакуум $\Delta W_e^{\text{Hg-Me}}$ может быть выражена соотношением:

$$\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}} = (\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e - \Delta\chi^{\text{S(Hg-Me)}} + \Delta(\delta\chi^{\text{Hg-Me}}),$$

где $\Delta\chi^{\text{S(Hg-Me)}}$ — разность скачков потенциала, вызванная адсорбцией молекул растворителя на ртути и металле (Me), а $\Delta(\delta\chi^{\text{Hg-Me}})$ — разность скачков потенциала в металлических фазах ртути и металла (Me).

Смещение заряда поверхности в отрицательную сторону приводит к уменьшению хемосорбционного взаимодействия между металлами и дипольными

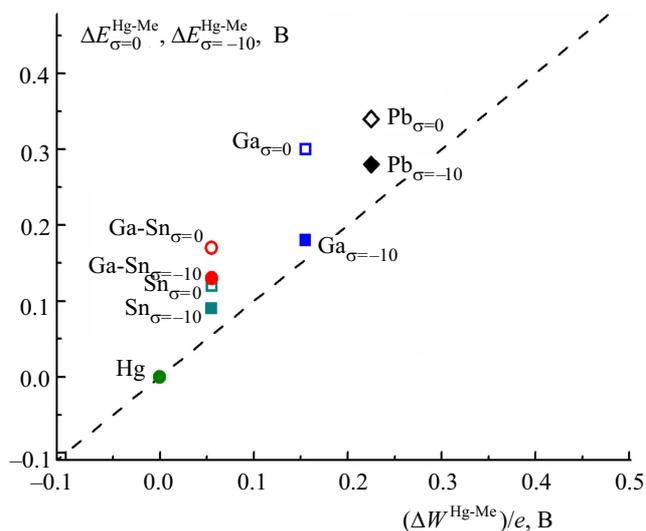


Рис. 4. Сопоставление зависимостей разности потенциалов $\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}}$ и $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$ от разности работ выхода ($\Delta W_e^{\text{Hg-Me}}/e$), характеризующих свойства обновляемых Sn- и Pb-, а также Ga- и Ga-Sn- [7] электродов при зарядах поверхности $\sigma = 0$ и $\sigma = -10$ мКл/см² в АН-растворах 0.1 M LiClO₄. Пунктиром показана прямолинейная зависимость с единичным наклоном, которая характеризует отсутствие хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель

молекулами растворителя. При больших отрицательных зарядах поверхности для всех рассмотренных металлов электрическое поле двойного электрического слоя обеспечивает ориентацию молекулы растворителя положительным концом к металлу. Это приводит к практическому отсутствию влияния природы металла на скачки потенциала в дипольной и металлической обкладках ДЭС. Отметим, что теоретически в этих условиях должна наблюдаться прямолинейная зависимость с единичным наклоном между величинами $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$ и $(\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e$ [2].

На рис. 4 пунктиром показана прямолинейная зависимость $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$ от $(\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e$, которую следует ожидать в отсутствие хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель. Отметим, что ртути на этой прямой отвечает точка с координатами (0, 0). Здесь же показаны положения экспериментально определенных величин $\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}}$ и $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$ при соответствующих значениях $(\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e$.

Из рис. 4 видно, что данные для обновляемых Sn- и Pb-электродов, рассчитанные при одинаковых отрицательных зарядах поверхности ($\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$) вполне удовлетворительно ложатся на прямую линию с единичным наклоном. Отметим, что на ту же прямую хорошо ложатся данные для Ga-электрода и лишь немногим хуже для Ga-Sn-электрода (отличие, как предположено выше, возможно, обусловлено присутствием на поверхности некоторого количества атомов Ga). Рассчитанные при нулевом заряде поверхности величины $\Delta E_{\sigma=0}^{\text{Hg-Me}}$ менее близки к значениям $(\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e$, чем разности потенциалов $\Delta E_{\sigma=-10}^{\text{Hg-Me}}$, отвечающие большим отрицательным зарядам поверхности. Данный факт, очевидно, указывает на то, что при зарядах, близких к $\sigma = 0$, заметный вклад

в суммарный скачок потенциала на границе раздела фаз вносит специфическое взаимодействие поверхности металлов с диполями АН, причем это влияние зависит от природы (лиофильности) металла.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что обновляемые Sn- и Pb-электроды в контакте с АН-растворами характеризуются относительно слабым взаимодействием с молекулами растворителя.

2.3. Сопоставление адсорбционного поведения молекул АН и H₂O на механически обновляемых Sn- и Pb-электродах

Представляет интерес провести сравнительный анализ полученных данных о строении границы раздела рассматриваемых нами электродов в растворах на основе АН с известными данными о поведении этих металлов в контакте с аналогичными водными растворами поверхностно-неактивных электролитов. На рис. 5 сопоставлены σ, E -зависимости, рассчитанные путем интегрирования емкостных кривых Sn- и Pb-электродов, измеренных в водных растворах 0.5 М Na₂SO₄ [28, 29] и σ, E -зависимости, приведенные в [32] для Hg- и Ga-электродов, а также на электродах из жидких сплавов Ga-Sn [6] и Ga-Pb [5], которые имитируют электрохимические свойства Sn- и Pb-электродов.

Как следует из рис. 5, вид σ, E -кривых на электродах из всех представленных металлов (кроме Ga) аналогичен σ, E -кривой на Hg-электроде. Следовательно, электроды из этих металлов на границе с водным раствором, подобно Hg, обладают весьма гидрофобными свойствами. Другими словами, как и на границе с АН-растворами, эти металлы характеризуются слабым взаимодействием с молекулами воды. Интересно отметить, что σ, E -кривые, полученные на электродах из жидких сплавов Ga-Sn и Ga-Pb на границе с водными растворами, практически совпадают (различия не превышают экспериментальных погрешностей) с соответствующими кривыми, измеренными на твердых Sn- и Pb-электродах. Отсюда следует, что данные жидкие сплавы, действительно, хорошо имитируют свойства вторых компонентов.

Существенно отличается от других зависимостей, приведенных на рис. 5, ход σ, E -кривой, рассчитанной для Ga-электрода (кривая 4). Если при больших отрицательных зарядах поверхности Ga-электрода этот металл, подобно ртути, проявляет весьма лиофобные свойства (σ, E -кривые на электродах из Ga и Hg практически параллельны), то, по мере сдвига σ в положительном направлении, разность потенциалов между Hg- и Ga-электродами при $\sigma = \text{const}$ сильно возрастает. Этот результат в соответствии с приведенным выше уравнением свидетельствует о росте в указанных условиях вклада хемосорбционного взаимодействия поверхности Ga с молекулами воды в суммарный скачок потенциала на границе раздела фаз. Из сопоставления рис. 5 с рис. 3 следует, что в водном растворе данный эффект проявляется в существенно большей степени, чем это наблюдается на границе Ga-электрода с АН-раствором.

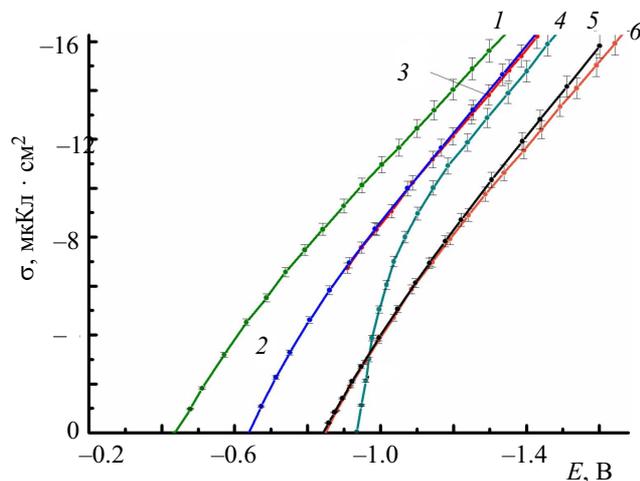


Рис. 5. Сопоставление зависимостей плотности заряда двойного слоя σ от потенциала E в водных растворах 0.5 М Na₂SO₄ на механически обновляемых поликристаллических Sn- (2) и Pb- (6) электродах (по данным [28, 29]), а также на капаящих Hg- (1), Ga-Sn (3), Ga- (4) и Ga-Pb- (5) электродах (по данным [5, 6])

На рис. 6 данные, полученные в водном растворе 0.5 М Na₂SO₄, сопоставлены в виде зависимостей $\Delta E_{\sigma}^{\text{Hg-Me}}$ от $(\Delta W_e^{\text{Hg-Me}})/e$ при зарядах поверхности $\sigma = 0$ и $\sigma = -15$ мкКл/см². Как видно, по аналогии с АН-растворами, в водных растворах при больших отрицательных зарядах данные, рассчитанные для всех рассматриваемых металлов (включая Ga), вполне удовлетворительно ложатся на общую пунктирную прямую с единичным наклоном. Это позволяет вполне обоснованно утверждать, что создаваемое при этих зарядах электрическое поле обеспечивает практически одинаковую ориентацию диполей воды и одинаковое взаимодействие этих диполей с исследованными металлами.

При $\sigma = 0$ диполи воды ориентированы отрицательно заряженным кислородом к поверхности. По сравнению с АН-растворами, в которых диполи растворителя в этих условиях ориентированы к поверхности атомами азота, связь атомов кислорода с поверхностью металла энергетически более прочная и, как видно из рис. 5 и 6, заметно зависит от природы металла. Так, в случае Ga-электрода, который, как известно из литературы, является лиофобным металлом, величина разности потенциалов нулевого заряда галлия и ртути не коррелирует с разностью работ выхода для этих металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые измерены зависимости емкости ДЭС на механически обновляемых электродах из Sn и Pb в ацетонитрильных растворах LiClO₄ разных концентраций. На основании полученных данных установлены области потенциалов, в которых данные электроды можно рассматривать как идеально поляризуемые; определены положения потенциалов нулевого заряда рассматриваемых электродов, составившие $E_{\sigma=0}^{\text{Sn}} = -0.37 \pm 0.02$ В и $E_{\sigma=0}^{\text{Pb}} = -0.59 \pm 0.02$ В (по водн. нас. к.э.); показано, что экспериментальные C, E -зависимости хорошо согласуются с феноменологической моделью строения ДЭС Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма.

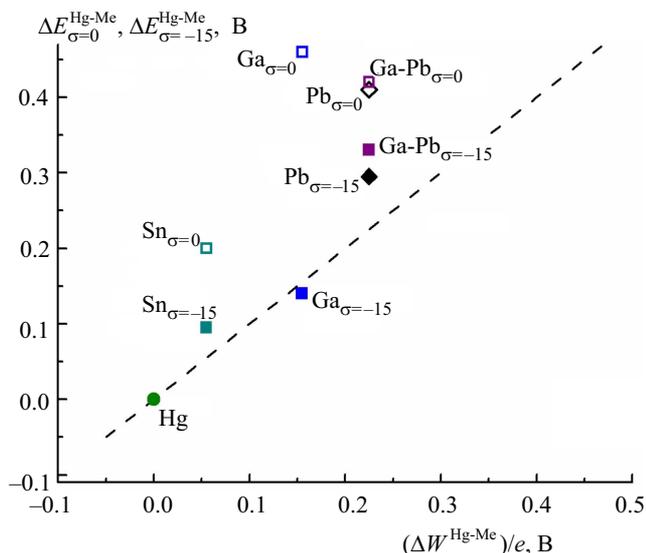


Рис. 6. Сопоставление зависимостей разности потенциалов $\Delta E_{\sigma=0}^{Hg-Me}$ и $\Delta E_{\sigma=-15}^{Hg-Me}$ от разности работ выхода $(\Delta W_e^{Hg-Me})/e$, характеризующих свойства механически обновляемых Sn- и Pb-, а также Ga-и Ga-Pb-электродов при зарядах поверхности $\sigma = 0$ и $\sigma = -15$ мкКл/см² в водном растворе 0.5 М Na₂SO₄. Пунктиром показана прямая зависимость с единичным наклоном, которая характеризует отсутствие хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель

- Полученные новые экспериментальные данные проанализированы в рамках предложенных Фрумкинским и сотрудниками представлений о корреляции величин разности потенциалов нулевого заряда разных металлов в растворах поверхностно-неактивного электролита с разностями работ выхода электрона для этих металлов. Показано, что границы раздела механически обновляемых Sn- и Pb-электродов с растворами LiClO₄ в АН характеризуются весьма слабым хемосорбционным взаимодействием этих металлов с молекулами данного растворителя.
- Проведено сопоставление полученных данных, характеризующих взаимодействие механически обновляемых Sn- и Pb-электродов с АН-растворами, с литературными данными, описывающими контакты данных металлов с водными растворами поверхностно неактивных электролитов. Установлено, что хемосорбционное взаимодействие молекул воды с рассмотренными металлами вносит большой вклад в адсорбционный скачок потенциала на границе раздела фаз, чем это имеет место при контакте с растворами на основе АН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А21-121011590088-4 «Электрохимические и радиационно-химические процессы: кинетика и механизм, основы получения новых соединений и оптимизации функциональных материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда, М.: Наука, 1979.

2. Trasatti S., Lust E. // The potential of zero charge. Modern Aspects of Electrochemistry, R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), N.Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999. **33**. P. 1–215.
3. Bagotskaya I.A., Damaskin B.B., Emets V.V., Kazarinov V.E. // J. Electroanal. Chem. 1998. **448**. P. 229.
4. Emets V.V., Damaskin B.B. // J. Electroanal. Chem. 2007. **600**. P. 191.
5. Emets V.V., Damaskin B.B. // Journal of Electroanalyt. Chem. 2002. **528**. P. 57.
6. Емец В.В., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 2004. **40**. С. 1017.
7. Емец В.В., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 2005. **41**. С. 1170.
8. Petrii O.A., Khomchenko I. G. // J. Electroanal. Chem. 1980. **106**. P. 277.
9. Хомченко И.Г., Петрий О.А. // Электрохимия. 1983. **19**. С. 1010.
10. Morin S., Conway B.E. // J. Electroanal. Chem. 1994. **376**. P. 135.
11. Marincovic N.S., Hecht M., Loring T.S., Fawcett W.R. // Electrochim. Acta. 1996. **41**. P. 641.
12. Safoнов V.A., Choba M.A., Petrii O.A. // J. Electroanal. Chem. 2018. **808**. P. 278.
13. Hamelin A., Doubova L., Wagner D., Schirmer H. // J. Electroanal. Chem. 1987. **220**. P. 155.
14. Зелинский А. Г., Бек Р. Ю. // Электрохимия. 1985. **21**. С. 66.
15. Сафонов В.А., Чоба М.А., Тоцевиков Л.Г., Киреев Д.В. // Электрохимия. 1991. **27**. С. 1323.
16. Сафонов В.А., Чоба М.А., Ошкин И. В. // Электрохимия. 2005. **41**. С. 763.
17. Safoнов V.A., Choba M.A. // Electrochim. Acta. 2001. **46**. P. 3103.
18. Safoнов V.A., Kiiwenko A.G., Choba M.A. // Electrochim. Acta. 2008. **53**. P. 4859.
19. Safoнов V.A., Choba M.A., Buleev M.I. // Russ. J. Electrochem. 2012. **48**. P. 163.
20. Karyakin A.A., Vagin M.Y., Choba M.A., Klyachko N.L. // Electroanalysis. 1999. **11**. P. 1094.
21. Safoнов V.A., Choba M.A., Krivenko A.G., Manzhos R.A. // J. Electroanal. Chem. 2017. **787**. P. 109.
22. Safoнов V.A., Choba M.A. // J. Electroanal. Chem. 2019. **851**. P. 113456.
23. Safoнов V.A., Choba M.A., Dolov M.S. // J. Electroanal. Chem. 2020. **851**. P. 114174.
24. MacDonald J.R. / ZVIEW (Version 2.2) for Fitting Program, LEVM 6.0.
25. Parsons R., Zobel F.G.K. // J. Electroanal. Chem. 1965. **9**. P. 333.
26. Кукк Ю.А., Пюттсепн Т.Х. / Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1978. **5**. С. 124.
27. Шуанова М.И., Алексеева Р.А., Кузнецов В.А. // Электрохимия. 1980. **16**. С. 924.
28. Хмелевая Л.П., Дамаскин Б.Б., Вайнблат Т.И. // Электрохимия. 1982. **18**. С. 1141.
29. Safoнов V.A., Choba M.A., Seropegin Yu.D. // Electrochim. Acta. 1997. **42**. P. 2907.
30. Dobos D. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980 (Translated from: D. Dobos, Electrochemical data: A handbook for electrochemists in industry and universities. Budapest, Academic Kiado, 1975, 1978).
31. Grahame D. // Chem. Rev. 1947. **41**. P. 441.
32. Emets V.V., Damaskin B.B., Kazarinov V.E. // Russ. J. Electrochem. 1997. **33**. P. 1193.
33. Emets V.V., Damaskin B.B. // Russ. J. Electrochem., 2009. **45**. P. 45.
34. Lide D.R. (Ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition, 2007–2008, P. 12–114.

The Specific Features of the Surface of Mechanically Renewable Sn- and Pb-Electrodes in Surface-Inactive Electrolytes

V. A. Safonov, M. A. Choba, Yu. K. Aljoshin^a

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

E-mail: ^avovur@mail.ru

The structure of charged phase interfaces between mechanically renewable Sn- and Pb-electrodes and LiClO₄ solutions in acetonitrile (AN) with different concentrations was studied by the impedance method and cyclic voltammetry. The intervals of the potentials at which these electrodes could be considered in good approximation as ideally polarizable were established. The zero-charge potentials were estimated to be -0.37 and -0.59 V (with respect to aq. SCE) for the Sn- and Pb-electrodes, respectively. The experimental capacitance-potential dependencies were shown to be in good agreement with the classic Gouy-Chapman-Stern-Grahame model. The correlations of the differences between the experimental potentials at zero and strongly negative charges on the electrical double layer with the difference between the vacuum work functions of these metals were considered and analyzed. The results obtained in AN solutions were compared with the data for aqueous solutions of surface-inactive electrolytes. It was shown that these metals should be classified among lyophobic systems similar to mercury and some other mercury-like *sp*-metals according to the character of their interactions with AN and H₂O molecules.

Keywords: impedance, mechanically renewable Sn and Pb electrodes, acetonitrile, LiClO₄, structure of charged phase interfaces.

PACS: 79.90.+b.

Received 12 September 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2021. 76, Suppl. 1. Pp. S18–S25.*

Сведения об авторах

1. Сафонов Виктор Алексеевич — доктор хим. наук, гл. науч. сотрудник.
2. Чоба Мария Алексеевна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник.
3. Алешин Юрий Константинович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: vovur@mail.ru.