

Н. Б. ГРИГОРЬЕВ

**О СООТНОШЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИК ДВОЙНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ЭЛЕКТРОДА И ОТДЕЛЬНЫХ ГРАНЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 IV 1976)

Предположение о том, что некоторые особенности строения границы раздела твердый металл/электролит могут быть связаны с выходом на поверхность электрода граней с различными значениями потенциала нулевого заряда впервые, по-видимому, были высказаны в работе А. Н. Фрумкина (¹). Очевидно, что исследования на отдельных гранях металлов позволяют получить новую важную информацию о влиянии природы металла на закономерности строения двойного электрического слоя и адсорбцию компонентов раствора. Существенные выводы можно сделать на основании работы (²), где было исследовано строение двойного электрического слоя на отдельных гранях монокристалла серебра — грани (111), (100) и (110), а также на поликристаллическом серебре.

В настоящем сообщении предпринимается попытка найти при помощи модельных представлений соотношения между параметрами двойного электрического слоя отдельных граней монокристалла металла и соответствующего поликристаллического электрода, поверхность которого состоит из участков с гранями тех же ориентаций. Примем для простоты, что поверхность твердого электрода состоит из кристаллитов двух видов с различными потенциалами нулевого заряда φ_1^0 и φ_2^0 (φ_2^0 отрицательнее φ_1^0). Размеры кристаллитов предполагаются достаточно большими с тем, чтобы свободная энергия поверхности не зависела от площади рассматриваемого элемента поверхности (граничные участки не учитываются). Обе ориентации являются термодинамически равновесными.

При контакте данного металлического электрода с раствором электролита, вследствие эквипотенциальности поверхности металла, при определенном электродном потенциале, измеренном относительно постоянного электрода сравнения, на участках поверхности с различными значениями п.н.з. будет различное строение двойного электрического слоя и, следовательно, разные заряды поверхности. Суммарная же величина заряда равна:

$$q = q_1\theta + q_2(1-\theta), \quad (1) *$$

где q_1 и q_2 — плотность заряда при соответствующем потенциале на участках поверхности с потенциалами нулевого заряда φ_1^0 и φ_2^0 , а θ и $(1-\theta)$ — доли участков по отношению к общей поверхности электрода. Из (1) непосредственно следует, что условию $q=0$ соответствует равенство:

$$q_1\theta = -q_2(1-\theta), \quad (2)$$

т. е. суммарный заряд поверхности равен нулю при равенстве разных по знаку парциальных величин заряда. При потенциале φ_1^0 суммарный заряд

* Данное выражение по смыслу не отличается от аналогичной зависимости суммарного заряда в модели двух параллельных конденсаторов Фрумкина в его теории влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных органических молекул.

электрода равен

$$q = q_2^{\varphi_1^0} (1 - \theta), \quad (3)$$

а при потенциале φ_2^0 — соответственно

$$q = q_1^{\varphi_2^0} \theta, \quad (4)$$

из чего непосредственно вытекает, что суммарный заряд электрода при φ_1^0 или φ_2^0 тем больше, чем больше различие в потенциалах нулевого заряда разных участков поверхности.

В рассматриваемом случае равенство (2) только формально свидетельствует об отсутствии заряда на поверхности электрода, несмотря на то, что суммарный заряд q равен нулю. Практически же в адсорбционных и кинетических явлениях значение имеют парциальные величины заряда на разных участках поверхности и потому понятие «потенциал нулевого заряда», строго справедливое для жидкого металлического электрода и отдельных граней монокристалла, для поликристаллического электрода может применяться лишь с определенной степенью приближения. Дифференцируя (1) по потенциалу, получаем выражение для дифференциальной емкости рассматриваемого электрода

$$C = C_1 \theta + C_2 (1 - \theta). \quad (5)$$

Предполагая применимость к данной системе теории Штерна, при отсутствии специфической адсорбции ионов выражение (5) можно записать в следующем виде:

$$C = \theta \frac{C_{r1} C_{d1}}{C_{r1} + C_{d1}} + (1 - \theta) \frac{C_{r2} C_{d2}}{C_{r2} + C_{d2}}, \quad (6)$$

где C_{r1} и C_{d1} ; C_{r2} и C_{d2} — соответственно емкость плотного и диффузного слоя участков θ и $(1 - \theta)$. Выражения для емкости диффузного слоя, рассчитанные на основании теории Гуи — Чапмена для 1—1-электролита, имеют вид

$$C_{d1} = F/2RT [2DRTc/\pi + \theta^2 q^2]^{1/2}; \quad C_{d2} = F/2RT [2DRTc/\pi + (1 - \theta)^2 q_2^2]^{1/2}, \quad (7)$$

где c — концентрация электролита, D — объемное значение диэлектрической проницаемости.

Представляет интерес проанализировать выражение (6) для случая концентрированных и разбавленных растворов электролита. При высоких концентрациях электролита $C_{d1,2} \gg C_{r1,2}$ и потому соотношение (6) при любом потенциале электрода можно записать в виде

$$C \approx C_{r1} \theta + C_{r2} (1 - \theta). \quad (8)$$

Как известно, емкость плотного слоя для целого ряда твердых металлов с высоким и средним перенапряжением водорода монотонно возрастает при переходе от небольших отрицательных к положительным зарядам поверхности за счет усиления специфического взаимодействия молекул воды, адсорбированных отрицательным (кислородным) концом диполя, с металлом.

Если предположить, что характер изменения емкости плотного слоя с потенциалом (или зарядом) электрода на обоих участках поверхности одинаков, то суммарная емкость при потенциале более отрицательной грани нулевой точки должна быть меньше емкости плотного слоя на монокристалле при потенциале нулевого заряда. И, наоборот, суммарная емкость при потенциале более положительной нулевой точки — больше емкости плотного слоя монокристалла при п.н.з.

При потенциале нулевого заряда наиболее отрицательной грани (φ_2^0) выражение для дифференциальной емкости будет иметь следующий вид:

$$C_{\text{изм}} = \theta C_{\Gamma_1}^{\varphi_2^0} + (1-\theta) \frac{Ac^{1/2}C_{\Gamma_2}}{Ac^{1/2}C_{\Gamma_1}}, \quad (9)$$

где $A = (F^2 D / 2\pi RT)^{1/2}$. Как следует из (6) при $c \rightarrow \infty$

$$C_{\text{изм}} \rightarrow \theta C_{\Gamma_1}^{\varphi_2^0} + (1-\theta) C_{\Gamma_2}^{\varphi_2^0}, \quad (10)$$

а при $c \rightarrow 0$

$$C_{\text{изм}} \rightarrow \theta C_{\Gamma_1}^{\varphi_2^0}, \quad (11)$$

т. е. при уменьшении концентрации электролита измеряемая емкость при φ_2^0 стремится не к нулю, как в случае монокристаллического и жидкого электродов, а к некоторой постоянной величине. Концентрация электролита, при которой должен наблюдаться такой переход, зависит от различия в значениях φ_1^0 и φ_2^0 , характера изменения C_{Γ_1} с потенциалом и величины θ .

При потенциале, соответствующем значению φ_1^0 , выражение для емкости данного поликристаллического электрода принимает следующий вид (пренебрегая диффузностью двойного слоя для грани с потенциалом нулевого заряда φ_2^0):

$$C_{\text{изм}} = (1-\theta) C_{\Gamma_2}^{\varphi_1^0} + \theta \frac{Ac^{1/2}C_{\Gamma_1}}{Ac^{1/2} + C_{\Gamma_1}}. \quad (12)$$

В этом случае величины емкости при потенциале φ_1^0 первый член выражения (12) больше второго члена этого выражения за счет увеличения специфической адсорбции растворителя при переходе к положительным зарядам поверхности. Минимум на кривой дифференциальной емкости, обусловленный диффузностью двойного слоя, на грани с потенциалом нулевого заряда φ_1^0 в значительной мере замаскирован большим значением емкости $(1-\theta) C_{\Gamma_2}^{\varphi_1^0}$.

Экспериментальным подтверждением справедливости данной модели могут служить результаты работ (^{2, 3}), в которых измерялись кривые дифференциальной емкости монокристалла серебра, а также поликристаллического серебра; на отдельных гранях монокристаллов золота и поликристаллическом золоте. Как на поликристаллическом серебре, так и на золоте на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах электролитов наблюдается один минимум при потенциале, в пределах нескольких десятков милливольт совпадающем с потенциалом нулевого заряда наиболее отрицательной грани.

Данная модель поликристаллического электрода может быть также применима к твердым металлическим сплавам, обладающим поверхностной гетерогенностью, принимая за φ_1^0 и θ потенциал нулевого заряда и долю занимаемой поверхности первого компонента, а за φ_2^0 и $(1-\theta)$ — второго. В (⁴) приведены результаты измерений дифференциальной емкости на бинарных твердых сплавах кадмий — висмут при изменении соотношения компонентов в сплаве в широких пределах (для данных сплавов разность потенциалов нулевого заряда отдельных компонентов составляла 380 мВ, $\varphi_{\text{Cd}}^0 = -0,75$ в и висмута $-0,39$ в (Н7В7Э)). При изменении концентрации висмута в сплаве от 0 до ~90% потенциал нулевого заряда сплавов не зависел от концентрации висмута. Он практически совпадал с потенциалом нулевого заряда компонента с более отрицательным φ^0 , т. е. кадмия, что вполне согласуется с экспериментальными данными по дифференциальной емкости для поликристаллического серебра и золота.

Детальные исследования строения двойного электрического слоя на сплавах с поверхностной гетерогенностью могут, кроме самостоятельного интереса, быть полезными для установления соотношений между электрохимическими свойствами поликристаллического и монокристаллического металлических электродов.

Автор глубоко благодарен акад. А. Н. Фрумкину и И. А. Багоцкой за ценные замечания.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ A. N. Frumkin, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., v. 15, 61 (1967). ² G. Valette, A. Hamelin, J. Electroanal. Chem., v. 45, 301 (1973). ³ A. Hamelin, G. Valette, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 36, 714 (1971). ⁴ М. И. Щуганова, Г. В. Бирюкова, В. А. Кузнецов, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Матер. симп., Тарту, Изд-во Тартуск. гос. унив., 1975, стр. 334.