

На правах рукописи

УДК 541.138

ГРИГОРЬЕВ

Никита Борисович

**ГИДРОФИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И АДСОРЦИОННЫЕ
ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва – 1991

Ин-т им. В. Фрумкина
АН УССР



00778716 (-)

Работа выполнена в отделе т...
 сляя Института электрохимии им. ...

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
 Коршунов В.Н.

доктор химических наук, профессор
 Батраков В.В.

доктор химических наук, профессор
 Салем Р.Р.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский технологический институт.

Защита состоится 20 марта 1992 года в 16¹⁰ часов на заседании Специализированного Совета Д - 053.05.69 по химическим наукам в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 12 февраля 1992 года.

Ученый секретарь
 Специализированного Совета
 кандидат химических наук

В.Н. Матвєнко

ЛННБ ім. В. Стефаніка
 АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Представление о наличии на границе раздела металл/раствор двойного электрического слоя является одним из фундаментальных положений электрохимии. Двойной электрический слой оказывает существенное влияние на кинетику электрохимических реакций и адсорбционные процессы, протекающие на металлической поверхности, и потому очевидно, что знание закономерностей его строения чрезвычайно важно как для теоретической, так и для прикладной электрохимии.

Вплоть до начала 60^х годов настоящего столетия наиболее точные количественные данные по строению границы раздела металл/раствор были получены, в основном, для ртутного электрода, достоинством которого является широкая область идеальной поляризуемости вследствие значительной химической инертности ртути, возможность проведения измерений на обновляющейся поверхности, а также легкость очистки. Считалось даже, что почти все необходимые сведения о двойном электрическом слое, можно получить на ртути. Отчасти это было связано со значительно меньшим объемом экспериментальных данных по строению двойного электрического слоя на твердых β -металлах и их невоспроизводимостью из-за различия в чистоте используемых металлов и в условиях подготовки поверхности электродов.

Дальнейший прогресс в развитии представлений о двойном электрическом слое, наметившийся с середины 60^х годов, был связан с усовершенствованием методики предварительной обработки и подготовки к измерениям твердых электродов из особо-чистых металлов (Э.С. Севастьянов, К.В. Рыбалка, Д.И. Лейкис) и переход к измерениям на отдельных гранях монокристалла металла (Т. Витанов, Э.С. Севастьянов, В.В. Батраков, У.В. Палым, А. Амлайн, Ж. Валетт). Результаты измерений дифференциальной емкости в неводных растворителях



позволили получить новую информацию о строении плотной части двойного электрического слоя (Б.Б. Дамаскин и Р.В. Иванова, Р. Пейн, У.В. Палм, И.А. Багоцкая). Принципиальное значение для понимания природы двойного электрического слоя на платиновых металлах имело введенное А.Н. Фрумкиным и О.А. Петрием понятие о свободном и связанном заряде. Большое значение для истолкования закономерностей обратимой адсорбции органических соединений на $zр$ -металлах имела количественная теория Фрумкина-Дамаскина. Важную роль в выяснении тонкой структуры двойного электрического слоя сыграла последовательная статистическая теория плотного и диффузного слоя (В.Г. Левич, В.А. Кирьянов, В.С. Крылов), последующие разработки этой проблемы, которые наиболее полно представлены в работах В. Фоссета и Р. Гуиделли). Учет влияния электронной структуры металла на плотную часть двойного электрического слоя интенсивно рассматривается в последнее время М.А. Воротынцевым, А.А. Корнышевым, В. Шмиклером и Г. Бадиали.

Среди целого ряда факторов, определяющих структуру двойного электрического слоя на границе раздела металл/раствор, эффекты, связанные с ориентацией и поляризацией растворителя в плотной части двойного слоя, при малых отрицательных и положительных зарядах поверхности, объединенные понятием "лиофильность", или, как частный случай, "гидрофильность" металлов, до появления настоящей работы были практически не исследованы. В электрохимическом понимании под гидрофильностью металлов подразумевается специфическое (неэлектростатическое) взаимодействие молекул воды отрицательным, кислородным, концом диполя с атомом (ионом) кристаллической решетки металла при потенциалах близких к потенциалу нулевого заряда, следствием которого является возникновение отрицательного дипольного

скачка потенциала. По мере увеличения положительного заряда поверхности абсолютная величина дипольного скачка возрастает.

Исходя из этого, изучение строения двойного электрического слоя и обратимой адсорбции органических соединений на различных металлах представляется чрезвычайно важной и актуальной задачей. Этому и посвящена настоящая работа. В качестве объектов исследования были выбраны sp -металлы - галлий (жидкий, твердый), индий, таллий, свинец, олово, а также жидкие сплавы индий-галлий и таллий-галлий. Выбор данных sp -металлов был обусловлен достаточно высоким перенапряжением водорода на них, отсутствием на поверхности во всей измеряемой области потенциалов адсорбированных кислорода и водорода, более отрицательным по отношению к стационарному потенциалам нулевого заряда и обратимым, в подавляющем большинстве, характере адсорбции органических соединений.

Цель и основные задачи работы. В соответствии с вышеизложенным, целью работы явилось проведение комплекса исследований по следующим направлениям:

- исследование зависимости параметров двойного электрического слоя от природы металла на примере индия и таллия металлов III группы периодической системы элементов (подгруппа галлия) и рассмотрение закономерностей изменения гидрофильности в пределах одной группы;
- изучение электрохимических свойств жидких сплавов галлия с индием и таллием и сопоставление этих свойств с аналогичными для поликристаллических индия и таллия и соответствующих амальгам;
- установление соотношений между контактной разностью потенциалов и разностью потенциалов нулевого заряда в системах ртуть - металлы подгруппы галлия в водных и некоторых неводных электролитах;

- исследование на примере галлия влияния агрегатного состояния металла на строение двойного электрического слоя в водных растворах различных электролитов;
- исследование адсорбции алифатических спиртов на δ -металлах. Нахождение корреляции между адсорбируемостью данного класса органических соединений и гидрофильностью металла-адсорбента;
- моделирование границы раздела гидрофильный металл/водный раствор электролита с помощью системы ртуть/водные растворы электролита с добавкой тиомочевины;
- исследование эффекта Босина-Маркова в случае специфической адсорбции анионов и дипольных молекул на исследуемых металлах;
- установление соотношений между параметрами двойного электрического слоя поликристаллического электрода и соответствующими параметрами на отдельных гранях монокристалла металла для случая независимых диффузных слоев.

Научная новизна. Установлено, что особенности строения двойного электрического слоя на металлах III группы периодической системы элементов (подгруппа галлия) в водных растворах электролитов вблизи потенциала нулевого заряда могут быть объяснены, исходя из представлений об изменении гидрофильных свойств поверхности, ослабляющихся в ряду $Ga > In > Tl$. Предложены электроды с обновляющейся поверхностью на основе жидких сплавов индий-галлий и таллий-галлий для количественных исследований строения двойного электрического слоя и адсорбции, а также механизма и кинетики электрохимических реакций в различных средах, обладающие строением двойного электрического слоя, сходным со строением двойного слоя на индиевом и, соответственно, таллиевом электродах, причем для данных сплавов в отличие от амальгам этих металлов - состав поверхностного слоя металлической фазы не меняется при различных потенциалах.

Впервые показано, что строение двойного электрического слоя на галлии зависит от его агрегатного состояния - потенциал нулевого заряда твердого галлия отрицательнее $E_{H.z.}$ жидкого металла, адсорбция анионов галоидов на твердом галлии сопровождается большим переносом заряда по сравнению с жидким, а адсорбция н-амилового спирта на твердом галлии в отличие от жидкого становится необратимой.

На примере металлов подгруппы галлия впервые установлено, что разность работ выхода ΔW^{Hg-Me} ($Me = Ga, In, Tl$) лучше соответствует разности потенциала при достаточно отрицательных зарядах поверхности, чем разность $E_{H.z.}^{Hg-Me}$, причем расхождение между $E_{H.z.}^{Hg-Me}$ и $\Delta E_{q,0}^{Hg-Me}$ тем больше, чем сильнее гидрофильность Me .

Результаты измерений дифференциальной емкости в растворах неорганических электролитов, а также с добавками органических соединений различных классов на исследованных металлах с неопровержимостью свидетельствуют о том, что потенциалам, отсчитываемым от $E_{H.z.}$ соответствующего металла в растворе специфически неактивного электролита, соответствует различное строение двойного электрического слоя и различная адсорбируемость органических соединений.

Установлено, что эффекты дискретности в плотной части двойного электрического слоя при наличии специфической адсорбции ионов и дипольных молекул в случае гидрофильных металлов уменьшаются, что указывает на важность учета в модели плотного слоя кроме поляризуемой "диэлектрической прослойки" также дискретного слоя специфически адсорбированных молекул растворителя.

На основании предложенной модели двойного электрического слоя (модель независимых электродов) впервые показано и подтверждено экспериментально, что понятие "потенциал нулевого заряда", строго справедливое для жидкого металлического электрода и отдель-

ных граней монокристалла металла, для поликристаллического электрода в ряде случаев не соответствует своему определению.

Практическая значимость. Работа посвящена рассмотрению вопросов, составляющих фундамент современной теоретической электрохимии. Специфическое взаимодействие молекул растворителя с sp -металлами при потенциалах, близких к $E_{н.з.}$, оказывает влияние на кинетику целого ряда электрохимических реакций, а также на строение границы раздела электрод/раствор. Возможность определения величины дипольного скачка потенциала, создаваемого хемосорбированными молекулами растворителя, имеет принципиальное значение для достаточно надежной оценки "электрохимической" работы выхода электрона для некоторых sp -металлов. Предложенные модельные представления о структуре двойного электрического слоя на поликристаллических электродах из sp -металлов и их последующая экспериментальная проверка показали принципиальную невыполнимость для таких электродов условия равенства нулю заряда электрода, в отличие от жидкой металлической поверхности и отдельных граней монокристалла. Проведенное исследование электрохимических свойств жидких галлам индия и таллия показывает перспективность использования капельных электродов из данных сплавов в полярографии.

Основные результаты работы можно рекомендовать для включения в специальные курсы электрохимии для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических институтов.

Положения, вынесенные на защиту.

1. Разработана классификация sp -металлов по степени их гидрофильности.
2. В случае sp -металлов сходному строению границы раздела электрод/раствор соответствует одинаковый достаточно отрицатель-

ный заряд поверхности, а не потенциал, отсчитываемый от $E_{н.з.}$.

3. При сопоставлении работ выхода электрона из Zr -металлов в вакуум с "электрохимическими" работами выхода необходим учет дипольного скачка потенциала молекул растворителя на границе металл/раствор.
4. Строение границы раздела галлиевый электрод/раствор зависит от агрегатного состояния металла.
5. Для поликристаллических электродов понятие "потенциал нулевого заряда" может применяться с определенной степенью приближения.
6. Гидрофильные свойства поверхности Zr -металлов влияют на обратимую адсорбцию органических соединений.
7. Строение двойного электрического слоя на галлии при потенциалах, близких к $E_{н.з.}$ в водных растворах может моделироваться системой $\text{Hg} + \text{электролит}$ с добавкой тиомочевины.

Апробация работ. Основные результаты работы докладывались на Международном симпозиуме по проблемам двойного электрического слоя и кинетики электрохимических процессов, Москва - 1971 г.; Японо-Советском семинаре по электрохимии, Токио - 1974 г.; Франко-Советском семинаре по электрохимии, Париж - 1975 г.; Симпозиумах по двойному электрическому слою и адсорбции на твердых металлах - Тарту, Таллинн - 1968, 1972, 1975, 1978, 1981, 1991 гг.; 29^м заседании Международного электрохимического общества, Будапешт - 1978 г.; Всесоюзной конференции "Разработка мер по защите металлов от коррозии", Ростов-на-Дону - 1973 г.; Всесоюзной конференции по электрохимии, Москва - 1982 г.; Всесоюзных совещаниях по полярографии: Кишинев - 1972 г., Алма-Ата - 1974 г. и Московских городских семинарах по электрохимии.

Публикации. По материалам диссертации имеется 70 печатных сообщений - 6 статей в иностранных, 49 в центральных отечествен-

ных журналах, 14 тезисов докладов в трудах Международных и Всесоюзных конференций, совещаний, симпозиумов и I авторское свидетельство.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, состоящих из изложения экспериментальных результатов, их обсуждения вместе с обзором литературы и выводов.

Объём работы - 275 страниц машинописного текста; рисунков - 57, таблиц - 18; библиография включает 360 наименований.

Содержание работ

Методика эксперимента. При изучении строения двойного электрического слоя и адсорбции органических соединений чистота металлов, предварительная подготовка твердых электродов, а также чистота реактивов и растворов имеют решающее значение для получения надежных и воспроизводимых результатов. В работе этому вопросу было уделено большое внимание.

В качестве электродов использовались особо-чистые металлы: галлий - 99,9998%, индий, таллий, свинец, олово, висмут, кадмий - 99,999% основного металла. При измерениях на твердых металлах рабочим электродом служил цилиндрический стержень из соответствующего металла (I мм, длина 10 мм), запрессованный в тефлоновый держатель. Перед измерениями электроды подвергались электрохимической (индий, таллий, свинец, висмут, кадмий) и химической (олово) полировке, после чего выдерживались при слабой катодной поляризации для восстановления следов окислов. Электрохимическая полировка индия, таллия и висмута проводилась в специально разработанном полировочном растворе ($\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$), использование которого позволило получать зеркально-блестящие поверхности электродов с коэффициентом шероховатости от 1,05 до 1,20, пригодные также для проведения электрооптических измерений. Для измерения на жидком

и твердом галлии использовался галлиевый электрод в виде капли, сидящей на конце галлированной платиновой проволоки. Данная методика позволяла проводить измерения как на жидком, так и на твердом металле и быстро заменять капли галлия свежими, что давало возможность измерения электрохимических параметров в зависимости от времени пребывания электрода в растворе.

Основным методом исследования строения двойного электрического слоя и адсорбции служил метод измерения дифференциальной емкости, которая является одним из наиболее чувствительных параметров изменения состояния границы раздела металл/раствор. В ряде случаев измерения емкости были осложнены фарадеевскими процессами, связанными с катодным выделением водорода и анодным окислением металла, что затрудняло интерпретацию результатов экспериментов. Для элиминирования влияния фарадеевского импеданса, связанного с анодным окислением металла, а также экранирующего действия окисной пленки, анодные участки емкостных кривых снимались в подкисленных растворах, а в области катодного выделения водорода измеряемые величины емкости пересчитывались на параллельную схему замещения. В случае капельного электрода измерения дифференциальной емкости проводились в трехэлектродной ячейке с фиксированным временем задержки, равным примерно половине периода капания электрода (1-2 с), а на твердом электроде в четырехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в интервале частот переменного тока от 30 Гц до 100 кГц.

Электрокапиллярные измерения в случае галлам индия и таллия проводились на электрометре Гуи. Электродами сравнения служили нормальный и насыщенный каломельные электроды.

Рабочие растворы готовились на бидистиллированной воде, дополнительно очищенной активированным углем. Неорганические соли

подвергались двух-трехкратной перекристаллизации и в ряде случаев дополнительно прокаливались. Летучие органические соединения очищались перегонкой в атмосфере инертного газа.

Сравнительное изучение свойств двойного электрического слоя на металлах III группы периодической системы элементов
(подгруппа галлия)

Выбранные для исследования, близкие по своим химическим свойствам металлы подгруппы галлия - галлий, индий и таллий, являются удобными объектами для определения изменения гидрофильных свойств металла в пределах одной группы периодической системы, что определяется достаточной надежностью и воспроизводимостью экспериментальных данных по дифференциальной емкости, а также возможностью снятия электрокапиллярных кривых на жидком галлии и галламах индия и таллия в водных растворах электролитов.

При измерении дифференциальной емкости жидкого галлия в водных растворах электролитов различного состава А.Н. Фрумкин, Н.Б. Григорьевым и И.А. Багоцкой в 1964 году было показано, что в концентрированных растворах на галлии при потенциалах, близких к $E_{н.з.}$, величины дифференциальной емкости на галлии ~ в 5 раз выше, чем на ртути. Независимость измеряемой емкости от частоты переменного тока, а также совпадение экспериментально полученных и рассчитанных методом двукратного интегрирования ЭКК (А.Н. Фрумкин, Н.С. Поляновская, Н.Б. Григорьев) указывает на то, что измеренная в этих условиях дифференциальная емкость соответствовала дифференциальной емкости двойного электрического слоя. Объяснение природы аномально высоких значений емкости на галлии по сравнению со ртутью вблизи $E_{н.з.}$ базируется на предположении о специфическом (неэлектростатическом) взаимодействии с галлием молекул воды, адсорбированных в этой области потенциалов отрицательным, кисло-

родным, концом диполя к поверхности. Это создает дополнительный вклад в общий скачок потенциала в плотной части двойного электрического слоя дипольного скачка потенциала, возрастающий по мере сдвига потенциала электрода в сторону более положительных значений. На компенсацию этого скачка требуется соответствующее количество электричества, что и создает вклад дополнительной емкости в её измеряемую величину.

Следовательно, определенная из экспериментальных C, E -кривых (C - измеряемая емкость, E - потенциал электрода относительно постоянного электрода сравнения) дифференциальная емкость в отсутствие специфической адсорбции ионов зависит от гидрофильности металла, что позволяет с определенной степенью приближения считать этот параметр мерой гидрофильности металла.

Сопоставление экспериментальных C, E -кривых на жидком галлии и электрохимически полированных индия и таллии, несмотря на сходный вид зависимости емкости от потенциала, показывает различие в величинах дифференциальной емкости при потенциалах, близких к $E_{н.з.}$, особенно заметное для достаточно концентрированных растворов. По мере уменьшения концентрации специфически неадсорбирующегося электролита для всех исследованных электродов на C, E -кривых появляются минимумы, углубляющиеся по мере разбавления раствора. Независимость потенциала минимума от концентрации раствора позволяет отождествить его с $E_{н.з.}$. Подтверждением справедливости предположения о соответствии потенциала минимума $E_{н.з.}$ может служить применимость модели двух последовательно соединенных конденсаторов Грама к двойному электрическому слою на металлах подгруппы галлия. Хорошее согласие между экспериментально полученными и рассчитанными по методу Грама значениями емкости в области $E_{мин}$ позволяет считать, что $E_{н.з.}$ индия и таллии в растворах специфически неадсор-

бирущегося электролита равны $-0,94$ и $-0,99$ В (н.к.э.) для индия и таллия соответственно. Для жидкого галлия в воде $E_{н.з.}$, определенный А.М. Морозовым, Н.Б. Григорьевым и И.А. Багоцкой из ЭКК путем экстраполяции на нулевую концентрацию электролита в различных электролитах, равен $-0,98$ В (нас.к.э.).

При постоянстве C_T зависимость $I/C - I/C_D$ (так называемая зависимость Парсонса-Цобеля) должна быть линейной с наклоном равным I , где C_T и C - емкости плотного и диффузного слоев. Отклонение этой величины от I в случае твердых электродов связывается как с различием между истинной и видимой поверхностью, так и с её кристаллографической неоднородностью, обусловленной анизотропией $E_{н.з.}$ отдельных граней монокристалла, выходящих на поверхность, а также с размерами и долей кристаллитов. Определенные из зависимости Парсонса-Цобеля коэффициенты шероховатости при $E_{н.з.}$ соответствовали $1,09$ для индия и $1,20$ для таллия, что позволило рассчитать зависимость истинной емкости плотного слоя от заряда. Сложности с определением емкости плотного слоя на жидком галлии вблизи $E_{н.з.}$ в перхлоратных растворах связаны с некоторой зависимостью $E_{лин}$ и C_T от концентрации электролита и поэтому C_T на нем можно оценить с определенной долей приближения. Так, по данным А.Н. Фрумкина и Н.Б. Григорьевыа C_T для $0,01$ и $HClO_4$ равно $\sim 2,3$ Φ/m^2 , а по данным А.В. Шлепакова и И.А. Багоцкой в подкисленных растворах Na_2SO_4 $2,5$ Φ/m^2 .

В табл. I приведены значения $E_{н.з.}$ и C_T для металлов подгруппы галлия.

Таблица I

Потенциалы нулевого заряда и значения емкости плотного слоя при $E_{н.з.}$ на металлах подгруппы галлия

Металл	Ga	In	Tl	Hg
$E_{н.з.}$ (н.к.э.), В	-0,98	-0,94	-0,99	-0,48
$C_T \cdot 10^2$, Φ/m^2	250	60	25	29

Как следует из результатов, приведенных в табл. I, несмотря на близкие значения $E_{н.з.}$, емкость плотной части двойного электрического слоя в сильной степени зависит от природн металла. Если принять величину C_T за меру интенсивности специфического взаимодействия молекул воды с металлом, то увеличение гидрофильности для металлов подгруппы галлия происходит в ряду: $Ga > In > Tl$.

Строение двойного электрического слоя и электрокапиллярные свойства сплавов индий-галлий и галлий-таллий в водных растворах различного состава.

Значительная поверхностная активность второго компонента в жидких сплавах галлия с индием и таллием на границе с вакуумом, а также низкие температуры плавления эвтектических сплавов галлия с этими металлами ($15,4^{\circ}C$ для 16,2% галламы индия и $29,8^{\circ}C$ для 0,02% галламы таллия) позволяют проводить электрохимические измерения на этих электродах в водных растворах электролитов, что дает возможность сопоставления данных по строению двойного электрического слоя с аналогичными данными для твердых индия и таллия, а также для амальгам этих металлов.

При исследовании электрокапиллярных свойств амальгам индия и таллия было показано, что состав поверхностного слоя амальгам изменяется по мере сдвига потенциала в отрицательную сторону. В области достаточно отрицательных потенциалов наблюдается тенденция к сближению ЭКК ртути и соответствующих амальгам, что указывает на отрицательную адсорбцию второго компонента. В отличие от этого введение индия и таллия в галлий значительно понижает пограничное натяжение последнего на границе раздела жидкий сплав/электролит во всей измеряемой области потенциалов так же, как и на свободной границе раздела. В максимуме ЭКК понижение пограничного натяжения (в $мН/м$) для 16% галламы индия равно 106 мН/м (данные Н.С. Полянов-

ской и А.Н. Фрумкина), а для 0,02% галламы таллия - 160 мН/м. Сильное различие в ЭК-свойствах амальгам индия и таллия и соответствующих галлам можно объяснить значительно меньшим поверхностным натяжением ртути по сравнению с галлием, а также близкими значениями п.н.э. галлия, индия и таллия, в отличие от $E_{н.э.}$ ртути, который примерно на 500 мВ положительнее.

Из сравнения величин $\Delta\phi_{max}$ и сдвигов $E_{н.э.}$ в I и растворах анионов галоидов следует, что на галлии и галламах индия и таллия адсорбция возрастает при переходе от Cl^- к I^- (табл.2-3). Наиболее сильно различие в адсорбционном поведении данных электродов проявляется в перхлоратных растворах. В то время как на галламе таллия, так же как и на ртути анион ClO_4^- понижает пограничное натяжение и сдвигает $E_{н.э.}$ в отрицательную сторону, т.е. адсорбируется специфически, на галлии же, как было показано А.М. Морозовым, Н.Б. Григорьевым и И.А. Багоцкой, наблюдается обратная зависимость - сдвиг $E_{н.э.}$ в положительную сторону и отрицательная адсорбция в концентрированных растворах. Галлама индия занимает в этом ряду промежуточное положение.

Как известно, адсорбция аниона ClO_4^- определяется в первую очередь вытеснением его на границу раздела фаз вследствие нарушения структуры растворителя в объеме. Из-за большой гидрофобности ртути силы специфического взаимодействия молекул воды с металлом вблизи $E_{н.э.}$ достаточно слабы и потому становится возможным вхождение анионов в плотную часть двойного слоя, то есть их положительной адсорбции. Сдвиг $E_{н.э.}$ сплава галлий-таллий в отрицательную сторону в растворах перхлоратов свидетельствует о значительной гидрофобизации поверхности галлия таллием, что согласуется с низкими значениями емкости плотного слоя на нем. На галлии же, вследствие его значительной гидрофильности, анионы ClO_4^- не могут про-

Таблица 2

Величины пограничного натяжения в максимуме ЭКК ($\Delta\sigma_{\text{max}}$, мН/м) для Ga, In-Ga и Te-Ga в растворах, содержащих различные анионы.

Анионы	Ga	In-Ga	Te-Ga
SO_4^{2-}	645,0	538,0	486,0
ClO_4^-	645,0	536,0	483,0
Cl^-	642,6	532,0	483,8
Br^-	636,3	-	478,8
I^-	631,7	517,5	475,0

Таблица 3

Потенциалы нулевого заряда $E_{\text{н.з.}}$, В (н.к.э.) и сдвиги $E_{\text{н.з.}}$ относительно потенциала нулевого заряда в растворах неактивного электролита (мВ) для Ga, In-Ga и Te-Ga для различных анионов.

Анионы	Ga	In-Ga	Te-Ga
SO_4^{2-}	-0,925 (+55)	-0,950 (0)	-0,990 (0)
ClO_4^-	-0,890 (+90)	-0,950 (0)	-1,040 (-50)
Cl^-	-1,040 (-40)	-1,05 (-100)	-1,060 (-70)
Br^-	-1,050 (-70)	-1,080 (-130)	-1,140 (-150)
I^-	-1,110 (-130)	-1,190 (-240)	-1,240 (-250)

никнуть во внутренний слой Гельмгольца. Однако, находясь на внешней плоскости Гельмгольца, они нарушают ориентацию молекул воды в плотном слое, уменьшая отрицательный дипольный скачок потенциала, что и вызывает сдвиг $E_{н.з.}$ в положительную сторону.

Строение двойного электрического слоя на галламах индия и таллия.

При измерении дифференциальной емкости на галламах индия и таллия в I н растворах различных электролитов было установлено, что так же как и на галлии, потенциалы нулевого заряда, определенные обратным интегрированием экспериментальных C, E -кривых при использовании в качестве константы интегрирования $E_{н.з.}$ в I н растворе Na_2SO_4 в растворах, содержащих анионы галлоидов находятся в хорошем согласии с потенциалами максимумов ЭКК в соответствующих растворах. Совпадение экспериментально полученных и рассчитанных методом двукратного интегрирования ЭКК, а также отсутствие частотной зависимости измеряемой емкости свидетельствует о равновесном характере двойного электрического слоя на галламах индия и таллия.

На C, E -кривых галлам индия и таллия в разбавленных растворах Na_2SO_4 , $NaClO_4$ и NaF наблюдаются минимумы, соответствующие $E_{н.з.}$ что подтверждается анализом зависимостей Парсонса-Цобеля. Близкие значения $E_{н.з.}$ и C_T на галламах индия и таллия с соответствующими величинами для поликристаллических индия и таллия указывает на сходное строение двойного электрического слоя и близкие значения константы "а" в уравнении Тафеля для перенапряжения водорода на индии и таллии и соответствующих галламах позволяет сделать вывод о том, что адсорбционные слои индия и таллия на галлии обладают как бы свойствами фазы. Это открывает возможность исследования строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических реакций и адсорбции компонентов раствора на индии и таллии, нахо-

дящихся как бы в жидком состоянии.

Особое значение данные электроды приобретают при исследованиях в неводных растворителях, поскольку изучение закономерностей строения двойного электрического слоя и адсорбции на обновляющейся поверхности данных β -металлов позволяют с большой надежностью элиминировать влияние окисных слоев. Частично это было сделано в настоящей работе в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. В дальнейшем систематическое исследование строения двойного электрического слоя на капельных электродах на основе жидких сплавов индий-галлий и таллий-галлий в неводных растворителях было проведено И.А. Багоцкой с сотрудниками.

Влияние агрегатного состояния на строение двойного электрического слоя на галлии в водных растворах электролитов.

Систематическое исследование зависимости строения двойного электрического слоя от агрегатного состояния металла до появления настоящей работы не проводилось. Сопоставление экспериментальных данных, полученных на ртути и поликристаллических β -металлах не может дать однозначного ответа на поставленный вопрос, поскольку в этом случае меняется не только агрегатное состояние металла, но и его химическая природа. Результаты, полученные на некоторых легкоплавких сплавах также неоднозначны, поскольку состав поверхностного слоя жидкой фазы может меняться с потенциалом, а твердой фазы - при затвердевании.

Единственным кроме ртути металлом пригодным для проведения исследования влияния агрегатного состояния на строение границы раздела металл/водный электролит является галлий, поскольку его температура плавления $29,7^{\circ}\text{C}$.

Экспериментально измеренные величины емкости в концентрированных растворах неорганических солей на покоящемся жидком галлии во



ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

всей измеряемой области потенциалов не зависели от частоты переменного тока, сохраняли постоянное во времени значение и соответствовали аналогичным величинам, полученным на капельном галлиевом электроде. Из данных по дифференциальной емкости, в I н растворах электролитов следует, что так же как и на жидком, на твердом галлии при достаточно отрицательных потенциалах емкость в растворах содержащих катионы Li^+ , Na^+ и K^+ возрастает, как и для всех sp-металлов при переходе от лития к калию, в соответствии с уменьшением радиуса гидратированного катиона в этом ряду. Абсолютные значения емкости на твердом галлии ~ на 20% выше, чем на жидком, что связано как с увеличением поверхности электрода при затвердевании, так и с возможной кристаллографической неоднородностью. При сдвиге потенциалов в область менее отрицательных значений дифференциальная емкость на твердом галлии обнаруживает зависимость от природы аниона, возрастая в ряду $C_{ClO_4^-} < C_{Cl^-} < C_{I^-}$. В растворах, содержащих один и тот же анион, возрастание емкости на твердом галлии наблюдается при более отрицательном потенциале, чем на жидком, а C, E-кривые в этой области потенциалов параллельны.

Разности потенциалов E_c , отвечающие одинаковому значению емкости на жидком и твердом галлии в растворах, содержащих различные анионы, приведены ниже:

I н p-p	$NaClO_4$	KCl	KI
$(E_c=0,6 \text{ В/м}^2), \text{ мВ}$	180	150	100

Поскольку на твердом галлии адсорбируемость анионов возрастает в той же последовательности, что и на жидком, из данного соотношения следует, что адсорбция анионов галоидов на твердом галлии сопровождается большим переносом заряда на металл по сравнению с

жидким и увеличивается при переходе от Cl^- к I^- . Вывод этот находится в качественном согласии с данными по влиянию анионов галлоидов на перенапряжение водорода на жидком и твердом галлии. Тот факт, что адсорбция всех исследованных анионов на твердом галлии начинается при более отрицательных потенциалах, чем на жидком, позволяет сделать вывод о сдвиге $E_{\text{H.з.}}$ галлия в отрицательную сторону при затвердевании.

Сложность работы с твердым галлием в разбавленных растворах электролитов не позволяет точно определить $E_{\text{H.з.}}$ по потенциалу минимума емкости. Поскольку перенапряжение водорода на твердом галлии ниже чем на жидком, измерения в области минимума искажаются реакцией катодного выделения водорода. Это приводит к тому, что данные по влиянию концентрации электролита на глубину минимума, связанного с диффузностью двойного слоя вблизи $E_{\text{H.з.}}$, являются неоднозначными, поскольку изменение концентрации электролита в разбавленных растворах кислот сказывается не только на степени диффузности, но и на кинетике выделения водорода.

Однако из результатов измерения дифференциальной емкости в разбавленных растворах кислот (H_2SO_4 и HClO_4) можно заключить, что $E_{\text{H.з.}}$ в этих растворах $-1,10$ В (н.к.э.) и, следовательно, не менее чем на 100 мВ отрицательнее жидкого, что находится в согласии с результатами измерения емкости в концентрированных растворах. Результаты А.Я. Гохштейна по определению зависимости поверхностного натяжения твердого галлия (этанса) от заряда также подтверждают этот результат.

Сдвиг $E_{\text{H.з.}}$ в отрицательную сторону при переходе от жидкого галлия к твердому галлию можно связать с уменьшением ретикулярной плотности твердой поверхности, контактирующей с электролитом, по сравнению с плотноупакованным поверхностным слоем жидкого галлия,

о чем свидетельствует увеличение объема галлия при переходе от жидкого к твердому состоянию. Как следствие такого уменьшения ретикулярной плотности должно быть возрастание энергии адсорбции молекул воды и, соответственно, отрицательного дипольного скачка потенциала, что и приводит к сдвигу $E_{н.з.}$ в отрицательную сторону. В данном случае наблюдается аналогия в соотношении $E_{н.з.}$ жидкого и твердого галлия и сдвигом $E_{н.з.}$ монокристаллических граней цинка (металла по своим гидрофильным свойствам весьма сходным с галлием), сдвигающихся в отрицательную сторону по мере уменьшения ретикулярной плотности граней в ряду: (0001) (1010) (1120) (В.В. Батраков, Б.Б. Дамаскин).

Сопоставление свойств двойного электрического слоя поликристаллического электрода и отдельных граней монокристалла металла на границе металл/раствор.

Очевидно, что в случае твердых электродов исследование свойств двойного электрического слоя и адсорбции компонентов раствора на отдельных гранях монокристалла металла позволяет получить значительно более однозначные данные о строении границы раздела электрод/раствор в отличие от поликристаллических электродов, для которых экспериментально определенные характеристики являются как бы эффективными.

Вследствие того, что значительная часть экспериментальных исследований, посвященных изучению строения двойного электрического слоя и адсорбции (в том числе частично и в настоящей работе), проводилась на поликристаллических электродах, всегда возникал вопрос - в какой взаимосвязи находятся эти данные с результатами, полученными на отдельных гранях монокристалла того же металла, а также - насколько реально поликристаллический электрод отражает "природу" металла.

В настоящей работе была предпринята попытка при помощи модельных представлений найти соотношения между параметрами двой-

ного слоя отдельных граней монокристалла металла и соответствующего поликристаллического электрода, поверхность которого состоит из отдельных участков (кристаллитов) с гранями тех же ориентаций. Для простоты принимается, что поверхность твердого электрода состоит из кристаллитов двух видов с различными $E_{н.з.}$ (E_1^0 и E_2^0). Размеры кристаллитов предполагаются достаточно большими с тем, чтобы свободная энергия поверхности не зависела от площади рассматриваемого элемента поверхности (аналогичные рассуждения будут справедливы и для n кристаллитов с E_n^0). В дальнейшем такая модель получила в литературе название модели независимых электродов.

При контакте данного металлического электрода с раствором электролита при определенном потенциале, измеренном относительно постоянного электрода сравнения, вследствие эквипотенциальности поверхности металла, разным участкам поверхности с различными $E_{н.з.}$ будет отвечать различное строение двойного электрического слоя и следовательно, различная плотность заряда. Суммарная же величина заряда (q) 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 E_1^0 и E_2^0 , θ и $(1 - \theta)$ - доля 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 только при равенстве разных по знаку парциальных величин заряда. При потенциале E_1^0 суммарный заряд электрода равен

$$q = q_2^{E_1^0} \theta, \quad (3)$$

а при потенциале E_2^0 :

$$q = q_1 E_2^0 \theta, \quad (4)$$

из чего непосредственно вытекает, что суммарный заряд электрода Q при потенциалах E_1^0 и E_2^0 тем больше, чем больше различие в $E_{н.з.}$ разных участков поверхности.

В рассматриваемом случае равенство (2) только формально свидетельствует об отсутствии заряда на поверхности электрода, несмотря на то, что суммарный заряд равен нулю. Практически же строение границы раздела металл/раствор определяют парциальные величины заряда на различных участках поверхности и потому понятие "потенциал нулевого заряда", строго справедливое для жидкого металлического электрода и отдельных бездислокационных граней монокристалла, для поликристаллического электрода может применяться лишь с определенной степенью приближения.

Дифференцируя (1) по потенциалу и предполагая применимость к данной системе модели двух последовательно соединенных конденсаторов Грэма при отсутствии специфической адсорбции ионов, выражение для емкости можно записать в следующем виде:

$$C = \theta \frac{C_{Г1} C_{Д1}}{C_{Г1} + C_{Д1}} + (1-\theta) \frac{C_{Г2} C_{Д2}}{C_{Г2} + C_{Д2}}, \quad (5)$$

где $C_{Г1}$, $C_{Г2}$, $C_{Д1}$, $C_{Д2}$ - соответственно, емкости плотного и диффузного слоев участков θ и $1-\theta$. Выражение для емкости диффузного слоя, рассчитанные на основании теории Гуи-Чапмена для частного случая I-I валентного электролита имеют вид:

$$C_{Д1} = F/2RT [2DRTc/\bar{\mu} + \theta^2 q_1^2]^{1/2}; \quad C_{Д2} = F/2RT [2DRTc/\bar{\mu} + (1-\theta)^2 q_2^2]^{1/2}, \quad (6)$$

где c - концентрация электролита и D - объемное значение диэлектрической проницаемости.

Представляет интерес проанализировать выражение (5) для случая концентрированных и разбавленных растворов электролита.

Как известно, дифференциальная емкость плотного слоя для большинства Sr-металлов монотонно возрастает при переходе от небольших отрицательных к положительным зарядам поверхности за счет усиления специфического взаимодействия адсорбированных молекул воды кислородным концом диполя с металлом. Если предположить, что характер изменения емкости плотного слоя с потенциалом на участках поверхности данного электрода θ и $1-\theta$ одинаков, то суммарная емкость при $E_{н.з.}$ грани с более отрицательным $E_{н.з.}$ должна быть меньше емкости плотного слоя на монокристалле при этом потенциале. И, наоборот, суммарная емкость при потенциале более положительного $E_{н.з.}$ - больше емкости плотного слоя монокристалла.

При достаточно большом различии в значениях E_1^0 и E_2^0 для потенциала, соответствующего $E_{н.з.}$ грани с наиболее отрицательным значением - E_2^0 имеем, пренебрегая диффузностью двойного слоя грани с более положительным $E_{н.з.}$ - E_1^0 :

$$C_{изм.} \cong \theta C_{r_1}^{E_2^0} + (1-\theta) \frac{Ac^{1/2} C_{r_2}^{E_2^0}}{Ac^{1/2} + C_{r_2}^{E_2^0}}, \quad (7)$$

где $A = (F^2 D / 2\bar{n})^{1/2}$. Как следует из (5) при $c \rightarrow \infty$ (случай концентрированных растворов):

$$C_{изм.} \cong \theta C_{r_1}^{E_2^0} + (1-\theta) C_{r_2}^{E_2^0}, \quad (8)$$

а при $c \rightarrow 0$

$$C_{изм.} \rightarrow \theta C_{r_1}^{E_2^0}, \quad (9)$$

т.е. при уменьшении концентрации электролита измеряемая емкость при E_2^0 стремится не к нулю, как в случае монокристаллического электрода, а к некоторой постоянной величине, что должно отражаться

на отклонении от зависимости Парсонса-Цобеля, возрастающем по мере увеличения разбавления. Концентрация электролита, при которой должно наблюдаться отклонение от модели Грама, зависит от различия в значениях E_1^0 и E_2^0 , абсолютных значений $C_{Г_1}$, характера изменения $C_{Г_1}$ с потенциалом и величин θ и $1-\theta$.

Аналогично этому, при потенциале, соответствующем значению E_1^0 , выражение для емкости данного поликристаллического электрода имеем, пренебрегая как и в первом случае диффузностью двойного слоя для грани с E_2^0 :

$$C_{\text{взм.}} = (1-\theta)C_{Г_2}^{E_1^0} + \theta \frac{Ac^{1/2}C_{Г_1}^{E_1^0}}{Ac^{1/2} + C_{Г_1}} \quad (10)$$

При потенциале E_1^0 первый член выражения (10) больше второго за счет увеличения $C_{Г_2}$ при переходе к положительным зарядам поверхности, вследствие чего минимумы на C, E -кривых в разбавленных растворах, обусловленные диффузностью двойного слоя на грани с E_1^0 будут замаскированы большими значениями величин $(1-\theta)C_{Г_2}^{E_1^0}$. На основании этого можно объяснить наличие только одного минимума в разбавленных растворах на различных поликристаллических электродах из β -металлов.

Количественная проверка данной модели проводилась совместно с У.В. Пальмом и М.П. Пяряна на примере висмутового электрода, для которого из всех исследованных поликристаллических электродов были получены наиболее точные и надежные количественные данные по дифференциальной емкости двойного электрического слоя в водных и неводных электролитах.

Расчеты C, E -кривых при значительной анизотропии $E_{н.з.}$ отдельных граней поликристаллического электрода показывают, что при сделанных допущениях $E_{\text{мин}}$ нельзя отождествить с $E_{н.з.}$.

Наиболее убедительно адекватность предложенной модели независимых электродов было доказано Э.И. Луостом, М.А. Сальве и У.В. Пальмом при исследовании строения двойного электрического слоя на модельном двугранном висмутовом электроде, представляющем собой в одном случае комбинацию граней (011) + (111) и в другом - (011) + (101). Авторами на основе проведенного анализа было показано, что полученные для поликристаллической поверхности и модельного поликристаллического электродов типа висмута значения параметров двойного электрического слоя являются кажущимися и использование соотношения (5) для определения зависимости $C_{Г(ПК)}$ от $q_{ПК}$, а также $I/C_{ПК}$ от $I/C_{д}$ необосновано, т.к. обе грани модельного поликристаллического электрода имеют собственные независимые плотные и диффузные слои.

В принципе, как уже отмечалось, эффект этот характерен для всех поликристаллических электродов. Однако, совпадение рассчитанных по методу Грэма и экспериментально полученных кривых дифференциальной емкости вблизи $E_{н.з.}$ в растворах специфически неадсорбирующегося электролита в случае поликристаллических электродов из висмута, индия, таллия, олова, свинца, кадмия и теллура, а также линейность зависимости Парсонса-Добеля для этих металлов позволяет принять, что потенциал минимума на С,Е-кривых в разбавленных растворах с определенным приближением отвечает $E_{н.з.}$ поликристаллического электрода вследствие незначительного различия в $E_{н.з.}$ граней монокристалла, выходящих на поверхность этих металлов.

Гидрофильность металлов и контактная разность потенциалов.

А.Н. Фрумкин на основании сопоставления потенциалов нулевого заряда ртути и концентрированной амальгамы таллия указал на аналогичие между $E_{н.з.}$ двух металлов в отсутствии специфической адсорбции и Вольта-потенциалом в вакууме $\Delta_{Me_1}^{Me_2, \psi}$, равном разности работ

выхода электрона из металлов Me_2 и Me_I ($W_e^{Me_2}$ и $W_e^{Me_I}$).

Это представление имеет под собой реальную почву, если молекулы растворителя на незаряженной поверхности металла имеют одинаковую ориентацию (одинаковый дипольный скачок потенциала $\chi^{S(Me)}$) и если контакт металла с растворителем не влияет на распределение электронной плотности в поверхностном слое металла. Учитывая возможность изменения дипольного скачка потенциала в поверхностном слое растворителя, а также возможность изменения величины при соприкосновении незаряженного металла с водой, С. Трасатти получили следующее выражение для $\Delta E_{н.з.}^{Me_1, Me_2}$:

$$\Delta E_{н.з.}^{Me_1, Me_2} = \Delta W^{Me_1, Me_2} - \Delta \chi^{S(Me)} + \Delta (\delta \chi^{Me}). \quad (II)$$

Здесь $\delta \chi^{Me} = \chi^{Me(s)} - \chi^{Me}$, а $\chi^{Me(s)}$ - скачок потенциала в металлической фазе при $E_{н.з.}$. Это уравнение выражает в аналитической форме необходимость введения поправок в соотношение между разностью $E_{н.з.}$ и Вольт-потенциалом на различие в ориентации молекул растворителя на Me_I и Me_2 и нарушения электронной плотности в металле в результате его соприкосновения с растворителем. Как показывает экспериментальное исследование строения двойного электрического слоя на sp -металлах в различных растворителях, эффект этот, при достаточно отрицательных зарядах поверхности является не столь существенным. Однако, как следует из сопоставления величин емкости плотного слоя при $E_{н.з.}$ на этих металлах, представление об одинаковой ориентации растворителя на незаряженной поверхности металла являются неверными. С другой стороны, приближенная независимость емкости плотного слоя от природы металла при достаточно отрицательных зарядах поверхности предполагает одинаковую ориентацию молекул растворителя на исследованных sp -металлах, что позволяет, если имеются надежные значения $E_{н.з.}$ и определены

Q , E -зависимости, сопоставлять величины $\Delta W^{Me_1, Me_2}$ не с $E_{н.з.}^{Me_1, Me_2}$, а с $\Delta E_{q < 0}^{Me_1, Me_2}$, где Q - достаточно отрицательный заряд. Такое сопоставление впервые было проведено А.Н. Фрумкинм, Н.Б. Григорьевм и И.А. Багоцкой в 1964 году в случае галлия и ртути в водных растворах неактивного электролита.

К сожалению, значения $\Delta E_{н.з.}$ и $\Delta E_{q < 0}$, полученные для поликристаллических электродов, нельзя, на наш взгляд, считать окончательно установленными и они должны в дальнейшем базироваться на аналогичных значениях, полученных для отдельных граней монокристалла соответствующего металла. В настоящее время из всех твердых металлов наиболее надежные данные по $E_{н.з.}$ и $E_{q < 0}$ получены на висмуте, для которого строение двойного электрического слоя досконально изучено на поликристаллическом электроде и отдельных гранях монокристалла в водном и неводных растворителях.

Особенно интересны в этой связи результаты для жидкого галлия и жидких галлам индия и таллия в ацетонитрильных и диметилсульфоксидных растворах, поскольку на этих электродах и ртути дифференциальная емкость при достаточно отрицательных потенциалах строго совпадает, что позволяет надежно определить значения $\Delta E_{q < 0}^{Hg-Me}$.

В табл. 4 сопоставлены величины $\Delta E_{н.з.}^{Hg-Me}$, $\Delta E_{q < 0}^{Hg-Me}$ и дипольного скачка потенциала растворителя $\delta \chi^{(s)Me}$ для жидких Ga, In-Ga и Te-Ga в водных и ацетонитрильных и диметилсульфоксидных растворах.

Таблица 4

Зависимость $\Delta E_{\text{н.з.}}^{\text{Hg-Me}}$, $\Delta E_{q \ll 0}^{\text{Hg-Me}}$ и $\delta \chi^{s(\text{Me})}$ от природы металлов подгруппы галлия в водных, ацетонитрильных и диметилсульфоксидных растворах.

Растворитель	Электрод	$\Delta E_{\text{н.з.}}^{\text{Hg-Me}}$	$\Delta E_{q \ll 0}^{\text{Hg-Me}}$	
АН	Te-Ga	0,55	0,50±0,03	0,05±0,03
	In-Ga	0,42	0,37±0,03	0,06±0,03
	Ga	0,29	0,23±0,03	0,03±0,02
H ₂ O	Te-Ga	0,50	0,47±0,02	0,03±0,02
	In-Ga	0,48	0,33±0,02	0,15±0,02
	Ga	0,50	0,17±0,02	0,33±0,02
ДМСО	Te-Ga	0,59	0,54±0,04	0,05±0,04
	In-Ga	0,63	0,34±0,04	0,29±0,04
	Ga	0,72	0,09±0,04	0,63±0,04

Таким образом, данные табл. 4 позволяют надежно определить электрохимическую работу выхода исследованных электродов и найти количественные характеристики их лиофильности - дипольного скачка потенциала, создаваемого специфически адсорбированными молекулами растворителя. В дальнейшем И.А. Багоцкой с сотрудниками измерениями в диметилформамиде и N-метилформамиде также было показано, что в отличие от величины $\Delta E_{\text{н.з.}}^{\text{Hg-Me}}$ величина $\Delta E_{q \ll 0}$ практически не зависит от природы растворителя на Ga, In-Ga и Te-Ga.

Эффекты дискретности ионного двойного электрического слоя на гидрофильных металлах.

Впервые на отличие среднего значения скачка потенциала, создаваемого слоем специфически адсорбированных ионов, от потенциала в месте нахождения адсорбированного иона (микрopotенциала, или локаль-

ного Ψ_1 -потенциала) было указано А.Н. Фрумкиным. Экспериментальное подтверждение этому было найдено в независимой работе О.А. Есина и Б.Ф. Маркова. Они показали, что величина $\partial E_{\text{н.з.}}/\partial \varphi_a$, где "а" - активность специфически адсорбированных ионов, названная впоследствии Д. Гремом коэффициентом Есина-Маркова, примерно вдвое больше, чем это следует из теории Штерна. Качественно учет эффектов дискретности в ионном двойном электрическом слое был сделан О.А. Есиным и В.М. Шиховым, Б.В. Эршлером и Д. Гремом. В дальнейшем строгое математическое решение этого вопроса на основе аппарата статистической механики было сделано В.Г. Левичем, В.А. Кирьяновым и В.С. Крыловым.

Как уже отмечалось, роль специфических (неэлектростатических) сил в отношении формирования локальной структуры растворителя вблизи межфазной границы в той или иной степени присущи всем δp -металлам. Наиболее сильно из всех исследованных металлов это проявляется в случае галлия. Поэтому при наличии специфической адсорбции ионов необходимо учитывать наряду с дискретной структурой ионного адсорбционного слоя также и дискретную структуру молекул воды в непосредственной близости от поверхности металла (дискретный дипольный слой), поскольку вклад, вносимый в микропотенциал поля ближайшими диполями, может существенно отличаться от среднего потенциала, создаваемого поляризацией "диэлектрической прослойки". Следовательно, при наличии специфического взаимодействия растворителя с металлом необходимо при учете диэлектрических свойств растворителя перейти от модели континуума к более реальной физической картине с дискретными диполями и учитывать явным образом дипольную составляющую скачка потенциала, вызываемого единичными диполями воды в плотном слое.

Учет дипольной составляющей микропотенциала в случае специфической адсорбции анионов на основании теоретических расчетов

В.А. Кирьянова и В.С. Крылова приводит к следующему выражению для коэффициента Есина-Маркова:

$$2,3 \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial E_{н.з.}}{\partial \lg a} \right) = \left(\frac{\gamma}{d} + \frac{\partial E_{дип.}}{\partial E_{н.з.}} \right)^{-1}, \quad (12)$$

где γ и d - расстояния от поверхности металла внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца, а $E_{дип.}$ - дипольная компонента микропотенциала, точное выражение которой было рассчитано с использованием разумных значений физических параметров двойного электрического слоя. Вклад второго члена правой части выражения (12) должен быть существенным при значительных дипольных скачках потенциала.

На галлии в работе А.М. Морозова, Н.Б. Григорьева и И.А. Багочкой было обнаружено обратное по сравнению со ртутью соотношение коэффициентов Есина-Маркова в случае специфической адсорбции анионов Cl^- и I^- , а также их меньшие абсолютные значения. В согласии с (12) в данном случае существенное значение приобретает член $\partial E_{дип.}/\partial E_{н.з.}$. Напротив, в случае ртути $\partial E_{дип.}/\partial E_{н.з.} \approx 0$ и определяющим является член γ/d . При этом значение γ для ртути больше соответствующих значений для галлия из-за электростатического отталкивания анионов молекулами воды в плотном слое. Так как в случае ртути $\gamma_I > \gamma_{Cl^-}$, то $\partial E_{н.з.}/\partial \lg a_I < \partial E_{н.з.}/\partial \lg a_{Cl^-}$. Как показывает эксперимент, для галлия также $\gamma_I > \gamma_{Cl^-}$, однако значение $\partial E_{дип.}/\partial E_{н.з.}$ для I^- меньше, чем для хлора, что и определяет соотношение их коэффициентов Есина-Маркова. Нами также на основании электрокапиллярных измерений на галламах индия и таллия были определены коэффициенты Есина-Маркова для этих же анионов, которые приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения коэффициентов Есина-Маркова для адсорбции анионов и на различных электродах, мВ

Анион	Ga	In-Ga	Te-Ga	Hg
Cl ⁻	70±10	110±10	140±20	130
I ⁻	90±10	100±10	110±20	100

Из данных таблицы 5 следует, что коэффициенты Есина-Маркова и характер их изменения при переходе от Cl⁻ к I⁻ на галламе таллия такой же, что и на ртути, в отличие от галлия, что, так же как и уменьшение емкости плотного слоя на незаряженной поверхности электродов свидетельствует об уменьшении гидрофильности для металлов подгруппы галлия в ряду: Ga > In > Te.

Зависимость обратимой адсорбции органических соединений от природы металла

Примером соединений, адсорбция которых определяется в основном вытеснением гидрофобной части молекулы на границу раздела фаз вследствие нарушения структуры воды в растворе, могут служить алифатические соединения с одной функциональной группой - спирты, кислоты, кетоны, амины и некоторые другие. Так как адсорбция соединений подобного типа сопровождается десорбцией молекулы воды, их эффективная энергия адсорбции будет определяться гидрофильными свойствами металла.

Для исследования влияния гидрофильности металлов на адсорбцию органических соединений был выбран гомологический ряд алифатических спиртов (C₂ - C₅), адсорбция которых всесторонне изучена на ртути.

Так же как на ртути, на δp -металлах адсорбция алифатических спиртов сопровождается понижением дифференциальной емкости вблизи $E_{н.з.}$ и наличием катодного пика адсорбции-десорбции. Анодный пик десорбции для большинства металлов, за исключением висмута, не удается получить вследствие анодного растворения металла в этой области потенциалов.

Расчеты адсорбционных параметров, характеризующих строение поверхностного слоя при адсорбции алифатических спиртов, из данных по дифференциальной емкости проводился на основании теории Фрумкина-Дамаскина с использованием изотермы Фрумкина и модели двух параллельных конденсаторов.

Расчитанные таким образом адсорбционные параметры n -амилового спирта на δp -металлах приведены в табл. 6.

Таблица 6

Адсорбционные параметры n -амилового спирта для δp -металлов

Металл	a_0	$C' \cdot 10^{-2},$ Φ/M^2	$E_{н.з.}, В$	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6,$ МОЛЬ/ M^2	$V_0,$ Л/МОЛЬ
Hg	1,48	4,2	0,21	4,8	39,9
Bi	1,32	4,2	0,23	4,9	28,0
Pb	1,40	4,2	0,22	4,1	22,0
Sn	1,40	4,6	0,22	4,7	27,0
Cd	1,46	6,6	0,09	5,0	11,4
In-Ga	1,40	4,8	0,23	4,7	17,0
Zn (0001)	1,40	9,1	0,12	5,2	9,2
Te-Ga	1,50	3,7	0,22	4,6	16,2

Для ртути, висмута, кадмия и цинка приведены литературные данные.

Как видно из таблицы, параметры a , E_M , C' и Γ_{\max} мало зависят от природы металла. Напротив, величина B_0 , связанная с эффективной энергией адсорбции ($-\Delta G_A^0 = RT \ln(55,5 B_0)$), уменьшается в ряду: $Hg > Bi > Pb > Sn > In > Ga > Cd > Zn$, что отражает, в первом приближении, изменение гидрофильных свойств металла в этом направлении.

При значительных отрицательных зарядах, при которых ориентация молекул воды на различных металлах одинакова, эффективная энергия адсорбции алифатических спиртов в первом приближении не должна зависеть от природы металла. В этом случае потенциал пика десорбции при высоких концентрациях органического соединения и достаточно большой аттракционной постоянной соответствует, согласно теории Фрумкина-Дамаскина, одинаковому заполнению поверхности ($\theta = 0,5$) и определяется в первую очередь скачком потенциала в плотной части двойного слоя, или величиной заряда поверхности.

Как впервые было показано для ртути и галлия, величина $E_{\text{дес}} - E_{\text{н.з.}}$ не может служить мерой падения потенциала в плотной части двойного слоя. Это положение находится в согласии с данными по положению пиков алифатических спиртов для s p-металлов относительно $E_{\text{н.з.}}$ соответствующего металла в воде. В табл. 7 приведены величины $E_{\text{дес}} - E_{\text{н.з.}}$ зарядов поверхности при потенциалах пика $E_{\text{дес}}$ в растворах фона и в растворах с добавками $0,1$ М n -амилового спирта.

В данном случае выбор n -амилового спирта в качестве "эталоны" для сопоставления адсорбционных параметров на различных металлах был обусловлен его значительной поверхностной активностью и отсутствием образования на исследуемых электродах полимолекулярных адсорбционных слоев при высоких концентрациях спирта.

Таблица 7

Зависимость величин $E_{\text{дес}} - E_{\text{н.з.}}$, а также $Q_{\text{фон}}$ и $Q_{\text{д}}$ в 0,1 М растворе н-амилового спирта на фоне 0,1 н раствора специфически неактивного электролита от природы металла

Металл	$E_{\text{дес}} - E_{\text{н.з.}}$, В	$Q_{\text{ф}} \cdot 10^{-2}$, Кл/м ²	$Q_{\text{д}} \cdot 10^{-2}$, Кл/м ²	Электролит
Ga	0,32	13,0	8,0	0,1 N NaClO ₄
In-Ga	0,45	12,4	9,4	0,1 N Na ₂ SO ₄
In	0,51	13,2	9,2	0,1 N Na ₂ SO ₄
Cd	0,55	14,3	9,5	0,1 N KF
Pb	0,67	12,8	9,4	0,1 N Na ₂ SO ₄
Sn	0,63	13,2	9,3	0,1 N Na ₂ SO ₄
Bi	0,71	12,5	9,0	0,1 N K ₂ SO ₄
Hg	0,74	13,3	9,3	0,1 N NaF

При концентрации н-амилового спирта 0,1 М потенциал пика десорбции попадает в область потенциала, в которой строение двойного электрического слоя, в первом приближении, уже не зависит от природы металла, десорбция спирта должна происходить при одинаковом скачке потенциала в двойном слое. Согласно данным табл. 7, потенциал пика десорбции, отсчитываемый от $E_{\text{н.з.}}$ металла в воде, зависит от природы металла, причем более гидрофильным металлам соответствует меньшее значение $E_{\text{дес}} - E_{\text{н.з.}}$. Различие этой величины между галлием и ртутью достигает 0,4 В. В то же время заряд поверхности в растворе фона и с добавкой спирта, как видно из таблицы, мало зависит от природы металла, что дает возможность нахождения зависимости Q от E для электродов из Sp -металлов, если имеются С,Е-кривые, снятые в идентичных условиях, в тех случаях, когда определение $E_{\text{н.з.}}$ другими методами невозможно. Примером

может служить оценка $E_{H.3}$ отдельных граней монокристалла цинка по этому методу, проведенная В.В. Батраковым.

Отсутствие непосредственной связи между потенциалами пиков десорбции и $E_{H.3}$ указывает на неправомерность переноса данных по адсорбции органических соединений, полученных на ртути, на другие "ртутеподобные" металлы, не говоря уже о металлах, адсорбирующих водород и кислород. Однако, такой подход еще встречается в работах, посвященных исследованию влияния органических ингибиторов на процессы коррозии и электроосаждения металлов.

Адсорбция тиомочевины на границе металл/раствор и моделирование строения двойного электрического слоя на гидрофильных металлах.

Примером органических соединений, адсорбция которых определяется специфическим взаимодействием функциональной группы с поверхностью металла, может служить тиомочевина (ТМ). В ряде работ было показано, что большая часть стандартной свободной энергии адсорбции ТМ обусловлена образованием ковалентной связи с металлом за счет электронодонорных свойств тионной серы. Это подтверждается проявлением значительной поверхностной активности ТМ на границе металл/раствор и неактивностью на границе раствор/воздух, в то время как её кислородный аналог - мочевина, неактивна на обеих границах раздела. Как впервые было показано А.Н. Фрумкин, ТМ понижает пограничное натяжение ртути в широкой области потенциалов и сдвигает $E_{H.3}$ ртути в отрицательную сторону, причем величина адсорбционного скачка потенциала в 0,5 М растворах ТМ достигает 0,35 В.

Кривые дифференциальной емкости в достаточно концентрированных растворах фона в присутствии ТМ для всех исследованных Sr -металлов характеризуется возрастанием емкости при сдвиге потенциалов электрода в сторону менее отрицательных значений и наличием в ряде

случаев небольшого максимума при малых отрицательных зарядах поверхности.

Исходя из представлений теории Фрумкина-Дамаскина, при обратимой адсорбции органических соединений на металлах выражение для дополнительной (адсорбционной) емкости имеет следующий вид:

$$C_{\text{адс.}} = (C' - C_0) E \frac{d\theta}{dE} - C' E_n \frac{d\theta}{dE} \quad (13)$$

В случае алифатических соединений $C' < C_0$, а $E_n > 0$, поэтому появление адсорбционного максимума на C, E -кривых связано с понижением дифференциальной емкости в области адсорбции (первый член правой части уравнения). Для ТМ величина C не столь значительно отличается от C_0 , но $E_n < 0$ и потому положительное значение имеет второй член правой части выражения (13). Следовательно, появление адсорбционного максимума на C, E -кривых в растворах с добавками ТМ вызвано значительным отрицательным дипольным скачком потенциала, создаваемым адсорбционными молекулами ТМ.

При уменьшении концентрации электролита на C, E -кривых в растворах, содержащих ТМ, появляются минимумы, углубляющиеся по мере разбавления, что позволяет связать их появление с диффузностью двойного слоя вблизи $E_{н.з.}$. Действительно, для ртути, свинца, сплава индий-галлий и галлия потенциалы минимумов на C, E -кривых потенциалы минимумов в разбавленных растворах специфически неадсорбирующихся электролитов совпадают с $E_{н.з.}$, определенных обратным интегрированием C, E -кривых для концентрированных растворов фона.

Применимость теории диффузного слоя для систем металл/разбавленные растворы электролита с добавками ТМ была доказана сопоставлением экспериментальных и рассчитанных по методу Грама C, E -кривых, причем для всех исследованных металлов согласие было вполне удовлетворительным.

Сдвиг $E_{н.з.}$ в отрицательную сторону при адсорбции ТМ в ряде случаев дает возможность по потенциалу минимума в разбавленных растворах с добавками ТМ определить константу интегрирования для нахождения зависимости заряда от потенциала фона в тех случаях, когда стационарный потенциал металла более отрицателен, чем его $E_{н.з.}$. Предложенный метод, наряду с методом измерения константы интегрирования по заряду при $E_{дес}$ в 0,1 М растворе *n*-амилового спирта успешно применялся В.В. Батраковым и сотр. для определения $E_{н.з.}$ отдельных граней монокристалла цинка.

Исследование адсорбционных свойств ТМ на границе *sp*-металл/раствор показало сходство в строении двойного электрического слоя на *sp*-металлах в области адсорбции ТМ и гидрофильных металлов вблизи $E_{н.з.}$. Эта аналогия - сдвиг $E_{н.з.}$ металла в растворах, содержащих ТМ, в отрицательную сторону, возрастание емкости по мере сдвига потенциала к менее отрицательным значениям, а также большие величины стандартной свободной энергии адсорбции - предоставляет возможность моделирования строения двойного электрического слоя на галлии, металле, на котором из всех исследованных электродов гидрофильные свойства проявляются наиболее сильно.

В качестве модельной системы была выбрана ртуть в растворах с постоянной концентрацией ТМ. Выбор ртути был обусловлен её наибольшей из всех исследованных металлов гидрофобностью, а также возможностью получения наиболее точных данных по пограничному натяжению и дифференциальной емкости.

Было измерено пограничное натяжение ртути в растворах с постоянной концентрацией ТМ (0,5 М) с добавками KI и NaClO₄ разных концентраций. Поскольку прямой термодинамический расчет адсорбции I⁻ и ClO₄⁻ в этой системе невозможен вследствие зависимости адсорбции ТМ от потенциала, для сопоставления адсорбционных свойств анио-

нов в системе Hg + ТМ и на галлии были использованы зависимости $E_{н.з.}$ и ϕ_{\max} от концентрации аниона.

Из сравнения зависимостей ϕ_{\max} и $E_{н.з.}$ можно сделать вывод, что адсорбция анионов I^- в системе Hg + ТМ снижена по сравнению с адсорбцией на чистой ртути, а коэффициент Есина-Маркова составляет 70 мВ (соответственно 100 мВ в отсутствие ТМ). Анион ClO_4^- так же как и анионы галоидов специфически адсорбируется на границе ртуть/раствор - понижает пограничное натяжение и сдвигает $E_{н.з.}$ ртути в отрицательную сторону. Однако, в системе Hg + ТМ анион ClO_4^- является поверхностно неактивным, а $E_{н.з.}$ так же как и на галлии смещается в сторону более положительных потенциалов при увеличении концентрации соли. Величина $\Delta E_{н.з.}$ в 1 N растворе $NaClO_4$ достигает 50 мВ, по сравнению с 90 мВ для $\Delta E_{н.з.}$ галлия.

Полученные результаты показывают, что наличие в плотной части двойного слоя специфически адсорбированных молекул ТМ резко изменяет адсорбционные свойства ртути и наблюдаемая аналогия в адсорбционном поведении галлия и модельной системы Hg + ТМ может быть объяснено общим для них явлением - специфическим взаимодействием дипольных молекул отрицательным концом диполя с металлом.

Проведенное сопоставление коэффициентов Есина-Маркова на исследованных электродах в случае адсорбции ТМ с результатами расчета на основании статистической теории дискретного дипольного слоя, развитой В.С. Крыловым, свидетельствует об уменьшении эффектов дискретности дипольного слоя адсорбированных молекул ТМ в соответствии с увеличением гидрофильности металла (табл. 8).

Таблица 8

Зависимость $\partial E_{н.з.} / \partial \lg c_{ТМ}$ в случае адсорбции ТМ на sp-металлах.

Металл	Hg	Pb	Sn	In-Ga	Ga
$\partial E_{н.з.} / \partial \lg c_{ТМ}$	140+5	120+10	120+10	110+10	100+10

Основные выводы

1. Проведено сопоставление свойств двойного электрического слоя на металлах III-группы периодической системы элементов (подгруппы галлия) - галлии (жидком), индия и таллии. Показано, что емкость плотного слоя на исследованных sp-металлах при $E_{н.з.}$ уменьшается при переходе от галлия к таллию, что позволяет сделать вывод об уменьшении их гидрофильности в последовательности .
2. Исследованы электрокапиллярные свойства эвтектических сплавов галлия с индием и таллием. В отличие от амальгам индия и таллия, для которых на границе с водным раствором электролита наблюдается отрицательная адсорбция второго компонента при сдвиге потенциала электрода в сторону более отрицательных значений, в соответствующих галламах индия и таллий являются поверхностно-активными во всей измеряемой области потенциалов. Дифференциальная емкость на жидких галламах индия и таллия в растворах специфически неадсорбирующихся электролитов близка к аналогичным значениям для поликристаллических индия и таллия, что открывает возможность проведения адсорбционных и кинетических исследований на индии и таллии, находящихся как бы в жидком состоянии.
3. На основании измерений дифференциальной емкости на жидком и твердом галлии сделан вывод о сильном влиянии агрегатного состояния галлия на строение двойного электрического слоя и адсорбцию компонентов раствора. Установлено, что при переходе от жидкого к твердому состоянию $E_{н.з.}$ галлия сдвигается в отрицательную сторону, а характер адсорбции анионов галоидов изменяется с преобладанием стадии адсорбции с переносом заряда.
4. Определены "электрохимические" работы выхода металлов подгруппы галлия на основании экспериментальных результатов по дифференциальной емкости на жидких галлии и галламах индия и таллия в вод-

ных, ацетонитрильных и диметилсульфоксидных растворах. Установлено, что на гидрофильных металлах величина $\Delta E_{d \ll 0}^{Hg-Me}$ лучше соответствует ΔW_{e}^{Hg-Me} , чем разность $\Delta E_{н.з.}^{Hg-Me}$.

5. Исследованы закономерности адсорбции алифатических спиртов на sp-металлах. Показано, что в случае органических соединений, адсорбция которых обусловлена в первую очередь выжиманием гидрофобной части молекул на границу раздела фаз, поверхностная активность определяется прочностью связи молекул воды с металлом, т.е. его гидрофильными свойствами.

6. Потенциалы пиков десорбции в 0,1 М растворе n-амилового спирта, отсчитываемый от $E_{н.з.}$ sp-металлов в растворе специфически неактивного электролита, зависит от его природы, а величина $E_{дес} - E_{н.з.}$ может служить мерой гидрофильности sp-металлов. В определенной таким образом шкале sp-металлы по мере увеличения гидрофильности располагаются в следующем ряду: $Hg < Bi < Pb < Sn < Cd < In < In-Ga < Ga$. Постоянство заряда при потенциале пика десорбции в этих условиях может быть использовано для нахождения q-E-зависимости и, соответственно, $E_{н.з.}$ в тех случаях, когда определение $E_{н.з.}$ другими способами невозможно (сплавы, отдельные грани монокристаллов).

7. Смоделировано строение двойного электрического слоя на галлии, используя в качестве модели ртуть в 0,5 М растворе ТМ. Сходство в строении границ раздела галлий/водный раствор и предложенной модельной системы подтверждает снижение адсорбируемости анионов в системе $Hg + ТМ$ по сравнению с чистой ртутью и сдвиг $E_{н.з.}$ ртути в модельной системе, так же как и на галлии, в положительную сторону при увеличении концентрации аниона ClO_4^- в растворе. Это свидетельствует об одинаковой природе явления - специфическом взаимодействии молекул воды и ТМ отрицательным концом диполя с металлом.

8. Проведено сопоставление экспериментально определенных коэффициентов Есина-Маркова для адсорбции анионов Cl^- и I^- на Ga , In-Ga , Te-Ga и Hg , а также Tl на Hg , Pb , Sn , In-Ga и Ga с рассчитанными на основании статистической теории дискретного двойного слоя в случае специфической адсорбции ионов и дипольных молекул. Зависимость коэффициента Есина-Маркова от гидрофильных свойств металла свидетельствует о том, что в случае специфического взаимодействия растворителя с металлом при расчете параметров двойного слоя необходим переход от континуумной модели растворителя в плотной части двойного слоя к более реальной картине дискретного двойного слоя специфически адсорбированных ионов и диполей.

9. Предложена модель строения двойного электрического слоя на поликристаллическом электроде - модель независимых электродов. В рамках этой модели показано, что понятие "потенциал нулевого заряда", строго справедливое для жидких металлических электродов и отдельных граней монокристалла, к поликристаллическим электродам можно применять только с определенной степенью приближения, поскольку условие $q = 0$ для поликристаллического электрода соответствует сумме парциальных, разных по знаку зарядов отдельных участков, состоящих из граней с различными $E_{н.з.}$. В случае значительной анизотропии $E_{н.з.}$ граней, выходящих на поверхность, и достаточно больших размеров кристаллитов, модель Грэма и зависимость Парсонса-Цобеля неприменимы для описания структуры двойного электрического слоя на такого рода электродах в растворах специфически неадсорбирующегося электролита.

Список литературы

- I. А.М. Морозов, Н.Б. Григорьев, И.А. Багоцкая. Моделирование строения двойного электрического слоя на галлии и некоторые адсорбционные свойства ртути в присутствии тиомочевинны. Электрохимия. 1967, т. 3, с. 585-590.
2. В.А. Кирьянов, В.С. Крылов, Н.Б. Григорьев. Строение двойного электрического слоя на границе галлий-раствор. Электрохимия. 1968, т. 4, с. 408-417.
3. А.Н. Фрумкин, Н.Б. Григорьев. К вопросу о применимости теории Гуи-Чапмена к диффузному слою в случае галлиевого электрода. Электрохимия. 1968, т. 4, с. 533-535.
4. Н.Б. Григорьев, В.С. Крылов. Дискретное строение двойного электрического слоя в случае хемосорбции дипольных солекул. Электрохимия. 1968, т. 4, с. 763-769.
5. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариани. Исследование адсорбции алифатических спиртов на свинце методом измерения дифференциальной емкости. Электрохимия. 1969, т. 5, с. 87-90.
6. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариани. Адсорбция тиомочевинны на свинце алифатических соединений с несколькими функциональными группами. Электрохимия. 1969, т. 5, с. 1840-1841.
7. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариани. Адсорбция тиомочевинны на свинце. Электрохимия. 1970, т. 6, с. 89-92.
8. И.А. Багоцкая, С.А. Фатеев, Н.Б. Григорьев, Н.Г. Бардина. Об адсорбции тиомочевинны на жидком галлии. Электрохимия. 1970, т. 6, с. 369-372.
9. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. Влияние тиомочевинны на адсорбцию анионов на жидком галлии. Электрохимия. 1971, т. 7, с. 223-226.
10. В.С. Крылов, Н.Б. Григорьев. Дискретный двойной слой на границе металл/раствор при наличии специфической адсорбции двух различных сортов дипольных молекул. Электрохимия. 1971, т. 7, с. 1852-1855.
- II. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev. Electrocatalysis and electrode surface properties. J. Electroanalyt. Chem. 1971, v. 33, p. 319-328.
12. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. Строение двойного электрического слоя на твердом галлии. I. Электрохимия. 1971, т. 7, с. 511-513.

13. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. Строение двойного электрического слоя на твердом галлии. II. Дифференциальная емкость в разбавленных растворах. Электрохимия. 1972, т. 8, с. III-137.
14. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариант. Адсорбция анилина и фенола на свинцовом электроде. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 406-409.
15. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. Дифференциальная емкость на жидком покоящемся и твердом галлиевых электродах. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 583-586.
16. Н.Б. Григорьев, И.А. Гедвилло, Н.Г. Бардина. Потенциал нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на индии. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 409-411.
17. Л.Д. Дубова, Н.Б. Григорьев, И.А. Багоцкая. Закономерности электрохимического выделения водорода на сплавах Hg-Ca. Кислые растворы. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 1395-1398.
18. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In-Ga в воде и ацетонитриле. I. Влияние состава раствора на строение двойного электрического слоя в воде. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 1525-1528.
19. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, И.А. Багоцкая. II. Строение двойного электрического слоя в разбавленных растворах электролитов и влияние температуры на дифференциальную емкость. Электрохимия. 1972, т. 8, с. 1623-1625.
20. A.N. Frumkin, N.B. Grigoryev. Adsorption of Thiourea and its Derivates at the In-Hg/Electrolyte Interface. J. Electrochem. Soc. 1972, v. 119, p. 1690-1691.
21. Л.Н. Дубова, Н.Б. Григорьев, И.А. Багоцкая. Закономерности электрохимического выделения водорода на сплавах Hg-Ca. II. Щелочные растворы. Электрохимия. 1973, т. 9, с. 392-396.
22. И.А. Багоцкая, С.А. Фатеев, Н.Б. Григорьев, А.Н. Фрумкин. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In-Ga в воде и ацетонитриле. III. Строение двойного электрического слоя в ацетонитрильных растворах. Электрохимия. 1973, т. 9, с. 1676-1679.
23. Н.Б. Григорьев, В.П. Куприн, Ю.М. Лошкарев. Потенциал нулевого заряда и адсорбция алифатических спиртов на олове. Электрохимия. 1973, т. 9, с. 1842-1845.

24. В.П. Куприн, Ю.М. Лошкарев, Н.Б. Григорьев, А.В. Плахотник. О влиянии адсорбции некоторых производных тиомочевин на кинетику электроосаждения кадмия. *Электрохимия*. 1973, т. 9, с. 1696-1698.
25. А.Н. Фрумкин, М.П. Пяряя, Н.Б. Григорьев, У.В. Палым. Строение двойного электрического слоя и потенциал нулевого заряда на грани (Ш) монокристалла висмута. *Электрохимия*. 1974, т. 10, с. 1130-1133.
26. Н.Б. Григорьев, А.М. Калкжная. Адсорбция алифатических спиртов на эвтектическом сплаве индий-галлий. *Электрохимия*. 1974, т. 10, с. 1287-1288.
27. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grogoryev, I. Bagotskaya. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances. I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals. *Electrochim. Acta*, 1974, v. 19, p. 69-74.
28. A. Frumkin, B. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev. II. Potentials of zero charge and the work function. *Electrochim. Acta*, 1974, v. 19, p. 75-81.
29. М.П. Пяряя, У.В. Палым, Н.Б. Григорьев. Изучение адсорбции анионов на грани (Ш) монокристалла висмута. *Электрохимия*. 1975, т. 11, с. 575-579.
30. Н.Б. Григорьев, В.П. Куприн, Ю.М. Лошкарев. Адсорбция тиомочевин на олове. *Электрохимия*. 1975, т. 11, с. 638-642.
31. Н.Б. Григорьев, В.А. Булавка. Эффект Есина-Маркова при адсорбции анионов галоидов на эвтектическом сплаве Te-Ga . *Электрохимия*. 1975, т. 11, с. 634.
32. Н.Б. Григорьев, В.П. Куприн, Ю.М. Лошкарев. Адсорбция анилина и фенола на олове. *Электрохимия*. 1975, т. 11, с. 1400-1403.
33. A. Frumkin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev. Potentials of zero charge and the nature of solvent. *Z. phys. Chem. (N.F.)*, 1975, Bd. 98, S. 3-7.
34. A. Frumkin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev. Influence of Solvent with the Electrode Metal on the Electric Double Layer Structure and the Contact Potential Difference between Metals. Review. *Denki Kagaku*. 1975, v. 43, p. 2-8.
35. А.М. Калкжная, Н.Б. Григорьев, И.А. Багоцкая. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In-Ga при отрицательных зарядах поверхности. *Электрохимия*. 1975, т. 10, с. 1717-1720.

36. Ю.М. Лошкарёв, Р.В. Малая, А.В. Плахотник, Н.Б. Григорьев, В.П. Куприн. Электроссаждение кадмия в присутствии органических ингибиторов тиомочевин и её производных. Электрохимия. Защита металлов. 1975, т. 2, с. 233-236.
37. Н.Б. Григорьев, В.А. Булавка, К.М. Лошкарёв. Строение двойного электрического слоя на таллиевом электроде в водных растворах электролитов. Электрохимия. 1975, т. II, с. I404-I407.
38. Н.Б. Григорьев, Ю.М. Поваров. О некоторых аномальных свойствах диффузного слоя в системе металл - ацетонитрильные растворы тиомочевин. Электрохимия. 1975, т. I2, с. 471-472.
39. Н.Б. Григорьев, В.А. Булавка. Электрокапиллярные свойства сплава галлий-таллий. Электрохимия. 1976, т. I2, с. II03-II07.
40. С.М. Куронова, Н.Б. Григорьев, Н.И. Савельева. Адсорбция продуктов конденсации некоторых альдегидов и кетонов на полове и её влияние на электровосстановление ионов. Электрохимия. 1976, т. I2, с. 973-975.
41. В.П. Куприн, Н.Б. Григорьев, Ю.М. Лошкарёв, А.В. Плахотник. Строение двойного электрического слоя на кадмиевом электроде в растворе некоторых комплексных фторидов. Электрохимия. 1976, т. I2, с. 472-474.
42. Н.Б. Григорьев, А.М. Калужная, И.А. Багоцкая. Адсорбция тиомочевин и её влияние на строение двойного электрического слоя в различных растворителях. I. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве в водных растворах тиомочевин. Электрохимия. 1975, т. II, с. I574-I577.
43. Н.Б. Григорьев, А.М. Калужная, И.А. Багоцкая. II. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве в ацетонитрильных растворах тиомочевин. Электрохимия. 1976, т. I2, с. 418-423.
44. Н.Б. Григорьев. О соотношении характеристик двойного электрического слоя поликристаллического электрода и отдельных граней монокристалла в растворах электролитов. Докл. АН СССР. 1976, т. 229, с. 647-650.
45. Н.Б. Григорьев, В.П. Куприн, Ю.М. Лошкарёв. Адсорбционное поведение II-производных тиомочевин на олове. Электрохимия. 1977, т. I3, с. II4-II7.
46. И.А. Багоцкая, Н.Б. Григорьев, Л.М. Дубова. О влиянии специфического взаимодействия растворителя с металлом на строение двойного электрического слоя. Электрохимия. 1977, т. I3, с. 794-798.

47. У.В. Палым, М.П. Пярноя, Н.Б. Григорьев. О моделировании двойного электрического слоя на поликристаллическом электроде. Электрохимия. 1977, т. 13, с. 1074-1077.
48. Н.Б. Григорьев, В.А. Булавка. Строение двойного электрического слоя на галламе таллия. Электрохимия. 1978, т. 14, с. 1037-1040.
49. Г.П. Литовка, Ю.М. Лошкарев, В. Трофименко, В.Е. Казаринов, Н.Б. Григорьев. Электроосаждение цинка из щелочного электролита с добавками полиэтиленimina и тиосоединений. Электрохимия. 1979, т. 15, с. 1229-1233.
50. В.П. Куприн, Н.Б. Григорьев. Некоторые особенности адсорбции камфоры на олове. Электрохимия. 1980, т. 16, с. 383-386.
51. Н.Б. Григорьев, А.Н. Антонов. Адсорбция полиэтиленimina на электродах и её влияние на кинетику электровосстановления катионов. Электрохимия. 1982, т. 18, с. 569-573.
52. А.Б. Эршлер, Д.И. Лейкис, Л.А. Резникова, Н.Б. Григорьев. Электроосаждение висмутового электрода. Внедрение щелочного металла. Электрохимия. 1986, т. 22, с. 562-566.
53. Н.Б. Григорьев, Т.В. Казакова. Влияние адсорбции анионов галоидов на перенапряжение водорода на индии. Электрохимия. 1987, т. 23, с. 301.
54. В.А. Нечаев, В.П. Куприн, И.М. Шаповалова, А.М. Зелинский, Н.Б. Григорьев. Адсорбция дифениламина на олове. Электрохимия. 1988, т. 24, с. 1161-1164.
55. Н.Б. Григорьев, И.А. Гедвилло, Н.Г. Бардина. Способ электрохимического полирования индия. Авторское свидетельство (СССР). № 345236. - 1972.
56. Ю.М. Лошкарев, А.В. Плахотник, Н.Б. Григорьев. Электролит кадмирования. Авторское свидетельство (СССР) № 496333. - 1975.
57. Н.Б. Григорьев, В.А. Булавка. Адсорбция алифатических спиртов на галламе таллия. - В кн.: "Электродные процессы и методы их изучения". Киев: Наукова думка. 1978, с. 285-288.
58. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариани. Адсорбция некоторых органических соединений на свинцовом электроде. - В сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: изд. ТТУ, 1968, т. с. 61-62.
59. Ю.М. Лошкарев, Н.Б. Григорьев, Р.М. Малая, В.П. Куприн. О влиянии совместной адсорбции анилина и фенола на кинетику электроосаждения кадмия. Там же. 1972, т. 5, с. 165-169.

60. И.А. Багоцкая, Н.Б. Григорьев, Л.Н. Дубова, А.М. Калужная, С.А. Фатеев. Влияние природн растворителя на разность потенциа-лов нулевых зарядов различных металлов. Там же. 1975, т. 4, с. 14-20.
61. Н.Б. Григорьев. В.А. Булавка, Ю.М. Лошкарев. Потенциал нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на таллиевом электроде. Там же. 1975, т. 4, с. 48-52.
62. Н.Б. Григорьев, Гидрофильность металлов и её влияние на адсорб-цию органических соединений. Там же. 1975, т. 4, с. 78-85.
63. Н.Б. Григорьев. Сопоставление свойств двойного электрического слоя на галламах и ам льягах индия и таллия. Там же. 1975, т. 5, с. 51-53.
64. Н.Б. Григорьев, А.Н. Антонов. Строение двойного электрического слоя и адсорбция органических соединений на анодно-окисленном индиевом электроде. Там же. 1981, т. 6, с. 89-91.
65. Н.Б. Григорьев, Д.Н. Мачавариани, С.А. Фатеев. Некоторые зако-номерности адсорбции органических соединений на металлах с вы-соким и средним перенапряжением водорода. Тезисы Всесоюзной кон-ференции по влиянию органических веществ на катодное выделение металлов. Днепропетровск: Изд. ДХТИ, 1970, с. 65.
66. Н.Б. Григорьев, С.А. Фатеев, Е.Н. Потапова, И.А. Багоцкая. Капельный электрод из эвтектического сплава In-Cd. - В кн.: Новые исследования в полярографии. Кишинев; Штиица. 1972, с. 335-336.
67. А.Н. Фрумкин, Н.Б. Григорьев, И.А. Багоцкая. Влияние специфич-еского взаимодействия растворителя с металлом электрода на фи-зическую адсорбцию органических соединений. Известия Северо-Кавказского научного центра Высшей школы. 1974, вып. 2, с. 8-17.
68. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, Н.Б. Григорьев. Эффект Воина-Маркова. Труды Свердловского института электрохимии. Свердловск. 1975, с. 65-71.
69. Grigoriev N.B. Electrical double layer at a liquid Gallium - Thallium alloy in aqueous electrolyte solutions. Extend. abstr. ISE-Meeting 29, Budapest 1978, p.368-369.
70. Н.Б. Григорьев. Строение двойного электрического слоя и адсорб-ция органических соединений на анодно-окисленном индии. Москва: Наука, 1982, т. 2, с. 27.

АВ 30.437

Заказ 1 Тираж -100
ПИК НПО «Медбиоэкономика»

Издательство «Медбиоэкономика»