

УДК 541.138:544.636.23

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ Pb^{2+} НА Au(111) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Н. А. Рогожников^{a, b, *}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: rogna@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2019 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

На основе кластерной модели поверхности металла методом функционала плотности исследовано взаимодействие гидроксидов свинца с гранью золота (111) в щелочной среде; определены геометрические и энергетические характеристики такого взаимодействия; оценено влияние растворителя на адсорбцию. Проанализировано электронное строение системы и установлено, что основной вклад в формирование молекулярных орбиталей системы обеспечивают преимущественно *d*-орбитали золота и *p*-орбитали кислорода. Участие свинца менее значимо при сопоставимом вкладе *s*- и *p*-орбиталей. Показано, что в щелочных средах адсорбция гидроксидов свинца представляет собой их взаимодействие с адсорбированными на золоте ионами OH^- , при этом наиболее вероятной формой присутствия свинца на поверхности золота является гидроксокомплекс $Pb(OH)_3^-$.

Ключевые слова: квантовая химия, поверхность, адсорбция, золото, свинец, гидроксид

DOI: 10.31857/S0424857021020080

ВВЕДЕНИЕ

Изменение адсорбционных и каталитических свойств металлов при модификации их поверхности катионами чужеродных металлов неоднократно описано в литературе [1–3]. Одной из систем, для которых установлен такой каталитический эффект, является поверхность золотого электрода, контактирующего с раствором, содержащим ионы свинца при их очень низкой концентрации [4–10]. Ускорение электрохимических реакций наблюдается в таких важных процессах как восстановление кислорода в топливных элементах, электрохимический синтез органических веществ, электроосаждение золота и его извлечение из руд. Данный эффект проявляется как в кислых, так и щелочных средах, в том числе сильнощелочных [4, 7–10]. Ион свинца, как катион слабого основания, склонен к гидролизу в слабокислых и нейтральных средах, а так же к реакции с OH^- -ионами в щелочных электролитах. В зависимости от pH раствора катион Pb^{2+} образует ряд гидроксидов, начиная с $PbOH^+$, который в заметном количестве появляется уже в нейтральных растворах [11], при этом с ростом pH число ионов OH^- в координационной сфере катиона увеличи-

вается. Для сильно щелочных растворов иону свинца приписывается состав PbO_2^{2-} [12], $Pb(OH)_4^{2-}$ [12, 13] или $PbOON^-$ [14]. Однако согласно [15], в качестве образующихся в разбавленных растворах реально существующих форм гидроксидов свинца, в зависимости от pH, называются только $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$. Существование PbO_2^{2-} , $Pb(OH)_4^{2-}$ или $PbOON^-$ подвергается сомнению и в [16–18].

Экспериментальные исследования взаимодействия ионов свинца с поверхностью золота в основном выполнены в кислых электролитах. Подобные исследования в щелочных растворах немногочисленны [4, 14, 19], причем в данных публикациях предполагается частичный разряд адсорбата при адсорбции. Представления о доминирующих формах свинца на поверхности металлического электрода для щелочных растворов основаны на предположении, что соединения свинца в адсорбированном состоянии и в объеме электролита идентичны по строению. В соответствии с этим предполагается, что свинец адсорбирован в виде $PbOON^-$ [4, 14], либо $Pb(OH)_3^-$ [19].

Теоретические исследования взаимодействия в системе “свинец–поверхность золота” на молекулярном уровне ограничены в основном анализом адсорбции атомов свинца [20–23], которые адсорбируются в положении “hollow”. Исследования подобного рода, касающиеся взаимодействия катиона Pb^{2+} ионного свинца с золотом, ограничены публикацией [24], в которой показано, что ионы свинца, как и его атомы, адсорбируются преимущественно в положении “hollow”, причем при адсорбции сохраняют лишь половину своего заряда.

Цель данной работы – методами квантовой химии проанализировать взаимодействие гидроксидов свинца с незаряженной поверхностью золота.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводились с помощью программного пакета GAMESS-US [25]. Расчеты выполнены на основе метода функционала плотности [26] с использованием гибридного B3LYP функционала [27, 28], который довольно широко используется для вычисления в молекулярных системах, включающих в себя атомы переходных элементов. Для атомов Au и Pb вычисления проводились с использованием псевдопотенциала LANL2DZ и соответствующего ему расщепленного базисного набора для внешних и предвнешних электронных оболочек [29]. Атомы кислорода и водорода описывались с помощью расширенного базисного набора 6-311+G(d, p) [30, 31], который включал в себя диффузные и поляризионные функции. Эффективные атомные заряды на адсорбированных ионах определялись на основе анализа заселенностей орбиталей по методу Левдина [32]. Применение использованного расчетного уровня для оценки первых потенциалов ионизации свинца и золота, а также сродства к электрону золота дало значения этих параметров, равные 680, 908 и 209 кДж/моль, что достаточно близко к соответствующим экспериментальным данным: 716, 890 и 223 кДж/моль [33].

Для вычисления взаимодействия гидроксидов свинца с поверхностью золота фрагмент последней моделировался кластером. В качестве объекта исследования была выбрана грань золота (111), которая наименее склонна к изменению вследствие ее повышенной термодинамической стабильности [34]. Исследования проводились на двухслойном 18-атомном кластере, содержащем 12 атомов – в первом и 6 атомов – во втором поверхностных слоях. Изображение такого кластера и его более подробное описание приводится в [23, 24]. Характерными адсорбционными места-

ми на поверхности являются: “on-top”, “bridge”, а также “hollow”.

Положение атомов металла в кластере принято фиксированным и соответствующим их положению в объеме металла. Межатомное расстояние для золота было принято равным экспериментальной величине 0.288 нм, соответствующей кристаллам этого металла [35]. Координаты атомов адсорбированных гидроксидов в процессе вычислений варьировались.

Для расчетов, в которых рассматривалось влияние растворителя на поверхностные процессы, учет взаимодействия частиц с растворителем проводился на основе модели поляризуемого континуума C-PCM [36–38]. В рамках такой модели диэлектрическая полость в растворителе формируется в соответствии с молекулярной поверхностью находящейся в растворителе частицы. Учет пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости среды производится разбиением системы на области, в которых изменение диэлектрическое постоянное (от низких значений до объемной величины) моделируется посредством введения эффективных атомных радиусов и ряда подгоночных коэффициентов. Описание методики нахождения таких параметров приведено в [36, 37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие гидроксидов свинца с поверхностью золота

Согласно [15–18], наиболее вероятными формами гидроксидов свинца в растворе являются $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$. Энергии газофазной адсорбции этих соединений ΔE_{ads} на незаряженной поверхности, характеризующие прочность связи адсорбат–адсорбент, вычислялись как

$$\Delta E_{ads} = E_{Me_{18}-Pb(OH)_n} - E_{Me_{18}} - E_{Pb(OH)_n}. \quad (1)$$

Здесь $E_{Me_{18}}$, $E_{Me_{18}-Pb(OH)_n}$ и $E_{Pb(OH)_n}$ – полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированными гидроксидами свинца, а также соответствующих свободных гидроксидов свинца. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора, проведенная по методу противовесов Бойза и Бернарди [39], не превышала 9 кДж/моль, что находится в пределах погрешности расчетов квантово-химических вычислений. По этой причине все значения энергий приводятся без учета этой ошибки, что часто делается при выполнении квантово-химических вычислений для систем с сильным связыванием [40]. Результаты вычислений энергий взаимодействия гидроксидов свинца с кластером золота приведены в табл. 1, в которой представлены также геометри-

Таблица 1. Энергии адсорбции гидроксидов свинца (ΔE_{ads}). Расстояние по нормали от поверхности до атома свинца (z_{Pb}) и до атома кислорода (z_{O}) соединений свинца в адсорбированном состоянии. Длина связи Pb–O ($R_{\text{Pb-O}}$), угол связи O–Pb–O (α) и угол связи Pb–O–H (β). Эффективные атомные заряды по Левдину (Q) для адсорбированных и свободных гидроксидов свинца. В скобках приведены значения энергии адсорбции и эффективных атомных зарядов, вычисленных с учетом влияния растворителя

| Молекула или ион | ΔE_{ads} , кДж моль ⁻¹ | z_{Pb} , нм | z_{O} , нм | $R_{\text{Pb-O}}$, нм | α , град | β , град | Q_{Pb} | Q_{O} | Q_{H} |
|--|--|----------------------|---------------------|------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| PbOH ⁺ , адс. | -166 (-20) | 0.273 | 0.282 | 0.205 | – | 127 | 1.09 (1.35) | -0.76 (-0.77) | 0.26 (0.30) |
| Pb(OH) ₂ , адс. | -13 (19) | 0.358 | 0.340 и 0.398 | 0.207 | 99 | 122 | 1.14 (1.22) | -0.79 (-0.85) | 0.24 (0.29) |
| Pb(OH) ₃ ⁻ , адс. | -129 (-33) | 0.368 | 0.243 | 0.215 | 89 | 118 | 1.06 (1.15) | -0.72 (-0.74) | 0.24 (0.28) |
| PbOH ⁺ , своб. | – | – | – | 0.190 | – | 178 | 1.44 (1.56) | -0.73 (-0.86) | 0.29 (0.30) |
| Pb(OH) ₂ , своб. | – | – | – | 0.204 | 101 | 122 | 1.12 (1.24) | -0.80 (-0.91) | 0.24 (0.29) |
| Pb(OH) ₃ ⁻ , своб. | – | – | – | 0.216 | 94 | 107 | 0.95 (1.05) | -0.87 (-0.94) | 0.22 (0.26) |

ческие и зарядовые параметры, соответствующие газофазной адсорбции на золоте. На рис. 1 показаны адсорбированные в энергетически наиболее выгодном положении гидроксидные формы свинца.

При адсорбции катион PbOH⁺ образует умеренно прочную связь с поверхностью, которая заметно уступает связи катиона Pb²⁺ с золотом с энергией -773 кДж/моль [24]. Адсорбированный PbOH⁺ представляет собой угловой ион, атом свинца которого располагается практически в положении “bridge”, смещение 0.009 нм, тогда как положение атома кислорода смещено на 0.066 нм относительно точки “on-top”. В свободном состоянии PbOH⁺ является линейной структурой с несколько более короткой связью Pb–O. Энергия его деформации до формы, соответствующей поверхностному состоянию, составляет 24 кДж/моль. При адсорбции заряд катиона понижается до 0.59 в основном за счет того, что эффективный заряд атома свинца становится менее положительным (от 1.44 до 1.09); заряды атомов кислорода и водорода изменяются очень незначительно.

Молекула Pb(OH)₂ связана с поверхностью очень слабо, по величине энергии связь больше похожа на ван-дер-ваальсову. Ориентация молекулы относительно поверхности близка парал-

лельной, но отличается примерно на 3°. Атом свинца располагается в положении, близком к “hollow”, величина смещения около 0.04 нм. Атомы кислорода удалены от характерных точек поверхности, но располагаются все же несколько ближе к положениям “bridge”, чем к остальным. При адсорбции молекула Pb(OH)₂ практически не деформируется (энергия деформации менее 1 кДж/моль), но приобретает незначительный

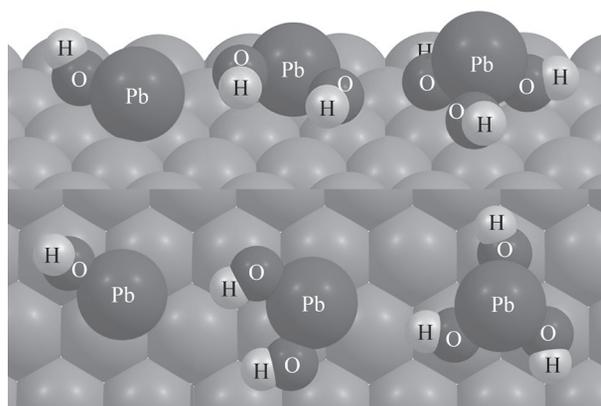


Рис. 1. Вид сбоку и сверху адсорбированных на поверхности золота гидроксидов свинца.

положительный заряд (0.04). Изменение эффективных атомных зарядов в молекуле также мало, не превышая 0.01–0.02.

Анион $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ несколько слабее связан с поверхностью, чем PbOH^+ . Остов аниона ($\text{Pb}-\text{O}_3$) представляет собой треугольную пирамиду, своим основанием ориентированную к поверхности. Атом свинца располагается над точкой “hollow” поверхности, смещение составляет не более 0.004 нм. Атомы кислорода находятся в положении “on-top” со смещением 0.006–0.012 нм и удалены на одинаковое расстояние от поверхности (отклонение ± 0.002 нм). Энергия деформации аниона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ при адсорбции составляет 55 кДж/моль. Хотя длина связи $\text{Pb}-\text{O}$ при этом практически не меняется, а углы $\text{O}-\text{Pb}-\text{O}$ уменьшаются не очень значительно, изменения связаны в основном с переориентацией атомов водорода в анионе. В свободном ионе плоскость, проходящая через атомы Н, расположена на большем расстоянии от атома Pb, чем плоскость, проходящая через атомы О; разница в таком удалении около 0.07 нм. В адсорбированном ионе плоскость атомов водорода, напротив, находится ближе к атому Pb, чем плоскость атомов кислорода, примерно на 0.02 нм. В адсорбированном состоянии заряд аниона изменяется до -0.38 , в основном за счет влияния атомов кислорода заряд атома свинца становится более положительным.

Иное положение аниона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ на золоте энергетически значительно менее выгодно. Например, при ориентации этого иона атомом свинца к поверхности энергия адсорбции понижается до -70 кДж/моль.

Существенное различие в степени переноса заряда при адсорбции PbOH^+ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, по-видимому, можно объяснить высокой электроотрицательностью золота. По этому показателю золото превосходит все металлы и даже ряд неметаллов, а по сродству к электрону уступает только галогенам [33]. Способность к отдаче электронов у золота относительно невелика, что находит отражение в пониженной степени переноса электронной плотности с золота на катион PbOH^+ . Напротив, окислительная способность золота более значительна, что и приводит к значительной потере своего заряда анионом $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

Для анализа электронного строения системы рассмотрены плотности состояний. Понятие о плотности состояний $D(E)$ используется для анализа распределения молекулярных орбиталей по энергетическим уровням при их большом количестве. Плотность состояний определяется как количество таких уровней N , находящихся в ин-

тервале энергий между E и $E + dE$, т.е. $D(E) = dN/dE$ [41]. Плотность состояний определялась на основе данных, полученных в результате обработки результатов квантово-химических вычислений с помощью программы GaussSum [42]. Для оценки вклада атома или группы атомов в полную плотность состояний используется локальная плотность состояний. При анализе плотности состояний обычно рассматривают область энергий, относящуюся только к заполненной области перекрытия атомных орбиталей между адсорбентом и адсорбатом. Орбитали с более низкими значениями энергии, относящиеся к внутренним орбиталам компонентов системы (в данном случае полностью принадлежащие только золоту или только гидроксидам свинца) и не участвующие в образовании связей адсорбат–адсорбент, традиционно в анализе плотности состояний не учитываются.

Результаты анализа плотности состояний показали, что система адсорбент–адсорбат формируется со значительным преимуществом d -орбиталями золота. Роль его s -орбиталей в целом мала. Исключение составляют только область наиболее низких энергий и область высшей занятой молекулярной орбитали (**ВЗМО**) и вблизи нее. ВЗМО формируется исключительно орбиталями золота, причем преимущественно его s -орбиталями. Вклад p -орбиталей золота в формирование системы крайне мал.

Адсорбированные гидроксиды свинца связаны с золотом преимущественно за счет p -орбиталей кислорода. Участие свинца существенно менее значительно, чем участие кислорода. Роль s - и p -орбиталей свинца при этом сопоставима. Участие s -орбитали водорода в связывании гидроксидов свинца с золотом очень мало.

Влияние растворителя на адсорбцию гидроксидов свинца

Рассмотрение взаимодействия гидроксидов свинца в свободном и адсорбированном состоянии с гидратным окружением выполнено по модели поляризуемого континуума С-РСМ [36–38]. Использование континуальной модели для отображения влияния растворителя на энергетику процессов, протекающих на поверхности, представляется достаточно оправданным. Развитые варианты континуальных моделей учитывают образование первичной оболочки посредством разбиения области растворителя как на ближнюю к иону зону, так и более дальнюю, которые различаются величиной диэлектрической постоянной [36, 38, 43, 44]. Вклад формирования первичной оболочки в процесс сольватации учитывается посредством параметризации, основанной на сопо-

ставлении с экспериментальными данными. Важность правильного подбора количественных характеристик для отдельных атомов при выполнении такой параметризации подчеркивается, например, в [36, 37], где излагается также и методология ее проведения. К числу достоинств континуальных моделей следует отнести учет взаимодействия с удаленными слоями растворителя, поскольку такие слои могут оказать значительное влияние на первичную сольватную оболочку [45].

При вычислениях по модели С-РСМ использовалась параметризация на основе метода УАНФ [36, 37]. Для кислорода и водорода параметры подбирались в соответствии с методикой, описание которой приведено в [36]. Вычисленные по методу УАНФ энергии гидратации H_2O и OH^- составили соответственно -27 и -438 кДж/моль, что близко к экспериментальным величинам: -26 и -443 кДж/моль [36]. Для нейтральных атомов золота в вычислениях использовался ван-дер-ваальсов радиус по [46]. Для свинца в расчетах применен радиус 0.162 нм, использованный ранее [24] и давший хорошее согласие между экспериментальной и расчетной энергиями гидратации иона свинца.

Процесс адсорбции частицы из водного раствора сопровождается частичным разрушением ее гидратной оболочки и вытеснением с поверхности металла молекул воды. Оба эти эффекта, особенно первый, требуют затрат энергии, в результате энергия адсорбции из раствора становится значительно меньше, чем из газовой фазы. Вычисления энергии адсорбции из раствора проводились по уравнению (1), с тем отличием, что все три слагаемых этого уравнения вычислялись с использованием метода С-РСМ. Как это видно из таблицы, энергия адсорбции заметно понижается, а адсорбция нейтрального гидроксида становится даже энергетически невыгодной. Тот факт, что адсорбция $Pb(OH)_3^-$ из раствора энергетически более выгодна, по сравнению с адсорбцией $PbOH^+$, можно объяснить тем, что энергия гидратации более крупного аниона меньше, чем аналогичный параметр для однозарядного, но более мелкого катиона. В результате затраты энергии на частичную дегидратацию анионного гидроксида при адсорбции, меньше, чем на дегидратацию катионной формы.

Взаимодействие с растворителем поляризует связи в гидроксидах свинца. Для свободных гидроксидов этот эффект наблюдается на всех атомах, причем для атомов свинца и кислорода он более значителен и сопоставим по величине. В адсорбированном состоянии растворитель в большей степени увеличивает заряды атомов свинца. В целом взаимодействие с растворителем препятствует из-

менению зарядов ионов при их переходе из раствора на поверхность. Заряд катионного гидроксида при адсорбции понижается до 0.88 , а заряд анионной формы изменяется только до -0.62 . Однако молекула гидроксида увеличивает свой положительный заряд до 0.10 . В целом можно сказать, что взаимодействие с растворителем увеличивает заряд адсорбированной частицы по сравнению с адсорбцией из газовой фазы. Последнее представляется вполне естественным, поскольку рост заряда частицы усиливает энергию ее взаимодействия с растворителем.

Учет адсорбции на золоте ионов OH^- и реакции адсорбированных гидроксидов

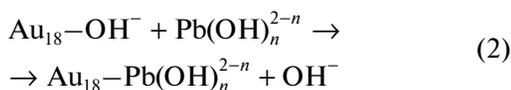
В качестве гидроксидов свинца, способных к взаимодействию с золотом при адсорбции из растворов, следует рассматривать только катион $PbOH^+$ и анион $Pb(OH)_3^-$. Сопоставимость их энергий адсорбции позволяет предположить, что соотношение количеств этих ионов на поверхности во многом будет определяться соотношением их концентраций в объеме электролита. Довольно значительное расхождение областей рН существования в растворе катионного и анионного гидроксидов свинца [11, 15] позволяет заключить, что в области слабощелочных растворов адсорбироваться должен $PbOH^+$, тогда как в более щелочных растворах преимущественно следует ожидать адсорбцию $Pb(OH)_3^-$. Данные выводы, однако, справедливы лишь при отсутствии на поверхности золота каких-либо иных адсорбатов. Основное различие между процессами, протекающими на поверхности золота в нейтральных и щелочных растворах, заключается в том, что в последнем случае имеет место адсорбция ионов OH^- на золоте [47–49], которая проявляется при $pH > 8.5$ [47, 48]. Адсорбируемость OH^- на золоте, согласно данным [47, 49–51], сопоставима с адсорбатором средней силы Cl^- , но заметно уступает ионам Br^- или I^- .

В используемых щелочных электролитах концентрация ионов OH^- обычно на несколько порядков превышает содержание свинца в растворе [4, 8–10]. При таком соотношении концентраций поток ионов OH^- к поверхности также на несколько порядков выше потока соединений свинца. Следовательно, на начальном этапе контакта золота с щелочным раствором, содержащим ионы Pb^{2+} , поверхность металла со значительным преимуществом заполняется ионами OH^- , а поэтому процесс адсорбции свинца из щелочного электролита следует рассматривать не как взаимодействие гидроксидов свинца со свободной

поверхностью, а как их переход на поверхность золота, уже содержащую адсорбированные ионы OH^- . Отметим, что при появлении на поверхности металла адсорбированных частиц разного сорта могут происходить два явления. Во-первых, может иметь место конкуренция частиц за место на поверхности, в результате происходит вытеснение с поверхности одних частиц другими. В этом случае состояние гидроксидов свинца должно мало отличаться от их состояния при адсорбции на свободной поверхности. Во-вторых, возможно взаимодействие этих гидроксидов с уже адсорбированными гидроксид-ионами с образованием каких-либо соединений. В этом случае состояние адсорбированных свинецсодержащих частиц может быть иным.

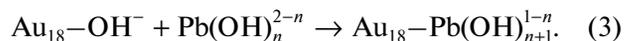
Проведено моделирование адсорбции OH^- на кластере $\text{Au}(111)$, описание которого приведено выше. Наиболее устойчивым оказалось состояние с положением атома кислорода в положении "bridge", причем с углом между нормалью к поверхности и связью $\text{O}-\text{H}$, равным 117° . Для этого состояния величина энергии газофазной адсорбции составляет -254 кДж/моль, что ближе всего к значению -272 кДж/моль из [52]. После учета взаимодействия с растворителем вычисленная энергия адсорбции OH^- на золоте понижалась до -23 кДж/моль.

Как показано выше, способность к адсорбции из раствора проявляют только ионы PbOH^+ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Поскольку разность энергий взаимодействия с золотом ионов OH^- и катионного или анионного гидроксидов свинца, содержащих n ионов OH^- во внутренней сфере, находится в районе около $+100$ кДж/моль, газофазная реакция вытеснения ионов OH^- с поверхности:

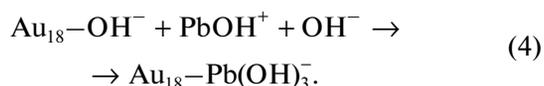


является термодинамически невозможной. Однако при протекании данного процесса в растворе, вследствие вытеснения обладающего высокой энергией гидратации иона OH^- с поверхности в электролит, реакция (2) сильно облегчается. В случае PbOH^+ энергия процесса (2), вычисляемая как разность энергий адсорбции иона OH^- и PbOH^+ из раствора, понижается до $+3$ кДж/моль, что уже сопоставимо с точностью вычислений и делает процесс (2) более вероятным. В случае $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ вычисляемая таким же образом энергия реакции (2) становится равной -10 кДж/моль, что указывает на возможность появления на поверхности аниона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ в результате вытеснения OH^- .

Для оценки возможности второго пути адсорбции, который можно представить в виде реакции взаимодействия гидроксидов свинца с уже адсорбированным на поверхности ионом OH^- с образованием адсорбированного гидроксида с достаточно большей координационной сферой, были вычислены энергии реакции



Для преобладающего в растворе при $7.5 < \text{pH} < 9.3$ катиона PbOH^+ [15] энергия газофазной реакции (3) составляет -585 кДж/моль, но с учетом взаимодействия с растворителем эта энергия понижается до -122 кДж/моль. Высокая энергия процесса указывает на то, что катионный гидроксид свинца при переходе на поверхность проявляет значительную склонность к превращению в адсорбированный $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Однако молекулярный гидроксид свинца, как было показано выше, мало склонен к образованию связи с золотом и его энергия адсорбции из раствора даже положительна. Иными словами, за реакцией (3) в случае адсорбции PbOH^+ должна была бы следовать десорбция гидроксида свинца в форме $\text{Pb}(\text{OH})_2$, с энергией такого процесса -19 кДж/моль. Однако образовавшийся в результате реакции (3) адсорбированный $\text{Pb}(\text{OH})_2$ также способен присоединять ионы OH^- электролита. В итоге суммарная реакция с участием PbOH^+ имеет вид



Причем энергия газофазной реакции (4) составляет -974 кДж/моль, а с учетом влияния растворителя она понижается до -131 кДж/моль. Следовательно, катион PbOH^+ при взаимодействии с поверхностью золота с адсорбированными на ней гидроксид-ионами с большой вероятностью превращается в $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Появление катионного гидроксида свинца на поверхности, по-видимому, можно ожидать только в результате его непосредственной адсорбции на адсорбционных центрах, свободных от ионов OH^- . Можно предполагать, что такая ситуация главным образом реальна в электролитах с наименее щелочной средой, когда таких мест достаточно много, поскольку поверхностная активность гидроксид-иона не очень велика (проявляется при $\text{pH} > 8.5$ [47]), а концентрация ионов OH^- в растворе слишком мала для превращения на поверхности золота катионного гидроксида в молекулярный. Заметим, что $\text{Pb}(\text{OH})_2$, являющийся основным свинецсодержащим компонентом при $9.3 < \text{pH} < 11.1$ [15], проявляет значительную склонность к взаимодействию с адсорбированными ионами OH^- .

Энергия газофазной реакции (3) при $n = 2$ составляет -148 кДж/моль, а с учетом растворителя она понижается до -30 кДж/моль. Последнее означает, что в области преобладания $Pb(OH)_2$ в электролите он адсорбируется на поверхности с образованием $Pb(OH)_3^-$.

При pH больше 11.1 в растворе преимущественно присутствует $Pb(OH)_3^-$ [15]. Как отмечалось выше, он способен переходить на поверхность в результате вытеснения ионов OH^- . Однако реакция типа (3) его взаимодействия с адсорбированными гидроксид-ионами (3) составляет 82 кДж/моль — для газовой фазы и 28 кДж/моль — для раствора, что явно недостаточно для образования адсорбированного $Pb(OH)_4^{2-}$.

Для большей полноты анализа состава слоя на поверхности электрода следует также рассмотреть стабильность гидроксидов свинца, адсорбированных на золоте. В качестве таковых прежде всего следует брать $PbOH^+$ и $Pb(OH)_3^-$. Одним из возможных процессов может быть их взаимодействие с ионами OH^- электролита, сопровождаемое увеличением координационной сферы. Можно также допустить частичную диссоциацию $Pb(OH)_3^-$ с образованием иных соединений, например PbO_2^{2-} или $PbOON^-$ [4, 12, 14]. Вычисления по модели С-РСМ энергий данных реакций показывают: адсорбированный $PbOH^+$ способен присоединять один или два иона OH^- электролита, что приводит к формированию молекулярного (-115 кДж/моль) или анионного (-145 кДж/моль) гидроксида свинца. Более отрицательное значение энергии для реакции образования $Pb(OH)_3^-$ указывает на достаточно высокую вероятность появления дополнительного количества именно этого соединения на поверхности золота за счет трансформации $PbOH^+$. Реакция превращения адсорбированного $Pb(OH)_3^-$ в $Pb(OH)_4^{2-}$ (за счет присоединения OH^- из раствора электролита) требует затрат энергии в 31 кДж/моль, что свидетельствует против появления последнего на поверхности. Энергия диссоциации на поверхности золота $Pb(OH)_3^-$ до PbO_2^{2-} или $PbOON^-$ достаточно положительна, составляя около 200 кДж/моль, что говорит о невозможности их образования на поверхности.

Как следует из представленных вычислений, адсорбированный на золоте катион $PbOH^+$ способен к присоединению двух гидроксид-ионов с образованием адсорбированного иона $Pb(OH)_3^-$. Последнее означает, что область pH существова-

ния свинца на поверхности золота в форме тригидроксида свинца должна сдвинуться в область меньших значений pH за счет реакции адсорбированного $PbOH^+$ с ионами OH^- раствора. Сам адсорбированный анион $Pb(OH)_3^-$ достаточно стабилен и не превращается в другие поверхностные соединения в результате его диссоциации или реакции с гидроксид-ионами раствора.

На основе изложенных здесь результатов можно объяснить обнаруженное в [10] снижение каталитического эффекта при увеличении щелочности раствора, начиная от pH 10.8. При таком pH, согласно [15], свинец в растворе присутствует только в $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$ в одинаковом количестве. Адсорбированные на золоте ионы $Pb(OH)_3^-$ частично образуются в результате реакции $Pb(OH)_2$ с адсорбированными ионами OH^- и частично вследствие вытеснения ионами $Pb(OH)_3^-$ ионов OH^- с поверхности. При дальнейшем подщелачивании раствора содержание в $Pb(OH)_2$ в растворе снижается, а содержание $Pb(OH)_3^-$ увеличивается. В результате роль первого способа образования адсорбированного $Pb(OH)_3^-$ уменьшается, а роль второго увеличивается. При pH выше 11.5 $Pb(OH)_3^-$ становится основным и, далее, единственным свинецсодержащим компонентом электролита. Вследствие этого при pH > 12 адсорбированные ионы $Pb(OH)_3^-$ появляются только в результате вытеснения ионов OH^- с поверхности. Не очень большое различие в энергиях адсорбции ионов $Pb(OH)_3^-$ и OH^- позволяет предположить, что соотношение их количеств на поверхности зависит от соотношения их концентраций в растворе и при постоянной концентрации свинца адсорбция $Pb(OH)_3^-$ понижается с ростом pH. Последнее и приводит к снижению каталитического эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В щелочных растворах свинец, в зависимости от pH, существует в форме гидроксо-соединений $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$. Исследование их взаимодействия с поверхностью золота показывает, что достаточно прочную связь с золотом могут образовывать только $PbOH^+$ и $Pb(OH)_3^-$. При их адсорбции происходит частичный перенос заряда на поверхность металла, но взаимодействие с растворителем затрудняет такой перенос.

Анализ плотности состояний показал, что золото участвует в образовании связи адсорбат—ад-

сорбент в основном благодаря своим d -орбиталям. Со стороны гидроксидов свинца связь осуществляется, с большим преимуществом, за счет p -орбиталей кислорода. Роль свинца значительно меньше и вклад s - и p -орбиталей является сопоставимым.

Процесс адсорбции соединений свинца из щелочных растворов следует рассматривать как взаимодействие с поверхностью золота, на которой уже присутствуют адсорбированные ионы OH^- . Появление PbOH^+ на поверхности возможно только для наименее щелочных электролитов, когда заполнение поверхности золота адсорбированными ионами OH^- мало, а потому катионный гидроксид свинца адсорбируется на свободной от гидроксид-ионов части поверхности металла.

Адсорбированный моногидроксид свинца PbOH^+ способен взаимодействовать с ионами OH^- электролита. При увеличении их содержания в растворе его часть, возможно значительная, превращается в $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Дигидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$, не способный к непосредственной адсорбции на золоте, реагирует с адсорбированными гидроксид-ионами, также образуя $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. При этом сами ионы $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ переходят из раствора на поверхность золота только в результате вытеснения адсорбированных ионов OH^- . Можно предположить, что основной формой существования свинца на поверхности золота является анион $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, который является достаточно стабильным соединением.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление V.45, проект V.45.2.4) и тематический план ТП-ХХТ-1_20.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adžić, R.R. and Despić, A.R., Catalytic effect of metal adatoms deposited at underpotential, *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, p. 3482.
- Петрий, О.А., Лапа, А.С. *Электрохимия адатомных слоев. Итоги науки. Электрохимия*. Полукаров, Ю.М., Ред. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 24. С. 96. [Petrii, O.A. and Lapa, A.S., *Electrochemistry of adatomic layers, Itogi nauki, Electrochemistry* (in Russian), Polukarov, Yu.M., Ed., M.: VINITI, 1987, vol. 24, p. 96.]
- Rhodes, A., Feliu, J.M., Aldaz, A., and Clavilier, J., The influence of polyoriented gold electrodes modified by reversibly and irreversibly adsorbed ad-atoms on the redox behaviour of the Cr(III)/Cr(II), *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 271, p. 127.
- Paliteiro, C. and Martins, N., Electroreduction of oxygen on a (100)-like polycrystalline gold surface in an alkaline solution containing Pb(II), *Electrochim. Acta.*, 1998, vol. 44, p. 1359.
- Oh, I., Gewirth, A.A., and Kwak, J., Electrocatalytic dioxygen reduction on underpotentially deposited Pb on Au(111) studied by an active site blocking strategy, *J. Catal.*, 2003, vol. 213, p. 17.
- Hsieh, S.-J. and Gewirth, A.A., Poisoning the catalytic reduction of peroxide on Pb underpotential deposition modified Au surfaces with iodine, *Surf. Sci.*, 2001, vol. 498, p. 147.
- McJntyre, J.D.E. and Peck, W.F., Electrodeposition of gold, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, p. 1800.
- Бек, Р.Ю., Шураева, Л.И. Влияние ионов свинца на кинетику электроосаждения золота из цианидных электролитов. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 805. [Bek, R.Yu. and Shuraeva, L.I., Effect of lead ions on the kinetics of gold deposition from cyanide electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2004. vol. 40, p. 704.]
- Nicol, M.J., The anodic behaviour of gold. P. II. Oxidation in alkaline solutions, *Gold. Bull.*, 1980, vol. 13, p. 105.
- Бек, Р.Ю., Шураева, Л.И. Электрокатализ адатомами при растворении золота и серебра в цианидных растворах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 123. [Bek, R.Yu. and Shuraeva, L.I., Electrocatalysis by adatoms at the gold and silver dissolution in cyanide solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 113.]
- Полянский, Н.Г. *Свинец*. М.: Наука, 1986. 357 с. [Polyansky, N.G., *Lead* (in Russian), M.: Nauka, 1986. 357 p.]
- Patnaik, P., *Handbook of inorganic chemicals*, N.Y.: McGraw-Hill, 2003. 1125 p.
- Perera, W.N., Hefter, G., and Sipos, P.M., An investigation of the lead(II)-hydroxide system, *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, p. 3974.
- Swathirajan, S., Mizota, H., and Bruckenstein, S., Thermodynamic properties of monolayers of silver and lead deposited on polycrystalline gold in the underpotential region, *J. Phys. Chem.*, 1982, vol. 86, p. 2480.
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., Sjöberg, S., and Wanner, H., Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2009, vol. 81, p. 2425.
- Carell, B. and Olin, A., Studies on the hydrolysis of metal ions. 31. The complex formation between Pb^{2+} and OH^- in Na^+ (OH^- , ClO_4^-) medium, *Acta Chem. Scand*, 1960, vol. 14, p. 1999.

17. Ferri, D., Grenthe, I., Hietanen, S., and Salvatore, F., Studies on metal carbonate equilibria. 18. Lead(II) carbonate complexes in alkaline solutions, *Acta Chem. Scand.*, 1987, vol. A41, p. 349.
18. Wang, Y.-Y., Chai, L.-Y., Chang, H., Peng, X.-Y., and Shu, Y.-D., Equilibrium of hydroxyl complex ions in Pb²⁺-H₂O system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, p. 458.
19. Mulvaney, P., Giersig, M., and Henglein, A., Surface chemistry of colloidal gold: deposition of lead and accompanying optical effects, *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 10419.
20. Rojas, M.I., Dassie, S.A., and Leiva, E.P.M., Theoretical study about the adsorption of lead on (111), (100), (110) monocrystalline surfaces of gold, *Z. Phys. Chem.*, 1994, bd. 185, s. 33.
21. Pershina, V., Anton, J., and Jacob, T., Theoretical predictions of adsorption behavior of elements 112 and 114 and their homologs Hg and Pb, *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, p. 084713.
22. Zaitsevskii, A., Wüllen, C. van, Rykova, E.A., and Titov, A.V., Two-component relativistic density functional theory modeling of the adsorption of element 114(eka-lead) on gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, p. 4152.
23. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов Pb на Au(111). *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 119. [Rogozhnikov, N.A., A quantum-chemical study of the adsorption of Pb atoms on Au(111), *Prot. Met. and Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54. p. 161.]
24. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции ионов Pb²⁺ на Au(111). *Электрохимия*. 2019. Т. 1. С. 60. [Rogozhnikov, N.A., Quantum-chemical study of the adsorption of Pb²⁺ on Au(111), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 11, p. 902.]
25. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, p. 1347.
26. Koch, W. and Holthausen, M.C., *A chemist's guide to density functional theory*, Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
27. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
28. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabrowski, C.F., and Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 11623.
29. Hay, P.J. and Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, p. 299.
30. McLean, A.D. and Chandler, G.S., Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 5639.
31. Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R., and Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 650.
32. Löwdin, P.-O., On the nonorthogonality problem, *Adv. Quantum Chem.*, 1970, vol. 5, p. 185.
33. Dean J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, N. Y.: McGraw-Hill, 1999, p. 4.7, 4.24, 4.29.
34. Titmuss, S., Wander, A., and King, D.A., Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces, *Chem. Rev.*, 1996, vol. 96, p. 1291.
35. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 1176.
36. Barone, V., Cossi, M., and Tomasi, J., A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 3210.
37. Barone, V. and Cossi, M., Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A.*, 1998, vol. 102, p. 1995.
38. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., and Barone, V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comp. Chem.*, 2003, vol. 24, p. 669.
39. Boys, S.F. and Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.*, 1970, vol. 19, p. 553.
40. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2007. P. 227.
41. Schleyer, P.v.R., *Encyclopedia of computational chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 1998. vol. 1, p. 700.
42. O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., and Langner, K., Software news and updates cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 2008, vol. 29, p. 839.
43. Chambers, C.C., Hawkins, G.D., Cramer, C.J., and Truhlar, D.C., Model for aqueous solvation based on class IV atomic charges and first solvation shell effects, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 16385.
44. Li, K., Li M., and Xue, D., Solution-Phase Electronegativity Scale: Insight into the Chemical Behaviors of Metal Ions in Solution, *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, p. 4192.
45. Da Silva, E.F., Svendsen, H.F., and Merz, K.M., Explicitly representing the solvation shell in continuum solvent calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, p. 6404.
46. Bondi, A., Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, p. 441.
47. Bode, D.D., Jr., Andersen, T.N., and Eyring, H., Anion and pH effects on the potentials of zero charge of

- gold and silver electrodes, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 792.
48. Бек, Р.Ю., Махнырь, Н.В., Зелинский, А.Г. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 1607. [Bek, R.Yu., Makhnyr', N.V., and Zelinskii, A.G., Capacitance of electric double-layer at a recoverable gold electrode, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 1503.]
49. Chen, A. and Lipkowski, J., Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 682.
50. Zhichao, S. and Lipkowski, J., Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 225.
51. Zhichao, S., Lipkowski, J., Chen, A., Pettinger, B., and Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 2875.
52. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Ionic and radical adsorption on the Au(hkl) surfaces: A DFT study, *Surf. Sci.*, 2012, vol. 606, p. 69.