

УДК 541.13

О ТЕРМОДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА Pt-ЭЛЕКТРОДАХ¹

© 2022 г. В. А. Сафонов^{a, *}, Я. Липковский^{b, **}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bХимический факультет, Университет Гуэлфа, Гуэлф, Онтарио, N1G 2W1 Канада

*e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

**e-mail: jlipkows@uoguelph.ca

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 31.03.2022 г.

В середине 1960-х—начале 1970-х гг. А.Н. Фрумкин и О.А. Петрий исследовали адсорбцию водорода на поверхности платинированного платинового электрода, измеряя изменения концентрации ионов гидроксония в растворе электролита при внесении в этот раствор электрода с большой площадью поверхности при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия. Уменьшение (или увеличение) концентрации ионов гидроксония в объеме электролита соответствовало количеству ионов водорода, адсорбированных на электродной поверхности. Ими были получены уравнения, связывающие количества адсорбированного водорода (в виде атомов и ионов) с изменением поверхностной энергии. Несколькими десятилетиями позднее группа исследователей из университетов Гуэлфа (Канада) и Аликанте (Испания) использовала уравнение Гиббса—Дюгема для определения количества атомов водорода, адсорбированного на маленьком Pt-монокристаллическом электроде путем измерения величины полного заряда на Pt-поверхности. Эта статья сопоставляет термодинамические подходы к двум типам измерений и демонстрирует, что, несмотря на различия между природой двух экспериментов, их термодинамические основы являются эквивалентными.

Ключевые слова: электрокапиллярная кривая, гиббсовская адсорбция и поверхностная концентрация атомов и ионов водорода, полный и свободный заряды поверхности

DOI: 10.31857/S0424857022100115

ВВЕДЕНИЕ

Эта статья описывает дискуссию, которая проходила между двумя ее авторами несколько лет назад. Она была инициирована профессором О.А. Петрием, который попросил нас проанализировать вопрос о том, являются ли эквивалентными термодинамическое описание адсорбции на Pt-электродах, предложенное в его совместных работах с Фрумкиным и другими сотрудниками [1–4], и развиваемое в научной группе из Гуэлфа [5, 6] в коллаборации с коллегами из Аликанте [7–12] примерно тридцатью годами позже. Поскольку нам удалось продемонстрировать, что два этих подхода являются эквивалентными, представляет интерес описать результаты нашей дискуссии в статье, посвященной памяти нашего друга и коллеги О.А. Петрия. Мы считаем, что такая статья будет интересной для многих электрохимиков, работающих с платиновыми и другими

адсорбирующими водород металлическими электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория, развитая Фрумкиным и Петрием, касалась адсорбции на платинированном Pt-электроде с большой площадью поверхности. Авторы этих работ измеряли изменение концентрации кислоты в растворе электролита при внесении в этот раствор Pt-электрода при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия. В результате, эти изменения позволили определить величины адсорбции Γ_{H^+} , представляющие собой, как и другие величины Γ , “количества соответствующих компонентов, которые должны быть введены в систему, чтобы химические потенциалы этих компонентов в объеме электролита остались неизменными при увеличении электродной поверхности на 1 см^2 без пропускания электричества от внешнего источника” [1]. Уравнение электрокапиллярности было написано с использованием величин ад-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

сорбции Γ_i , которые могут быть измерены экспериментально:

$$-d\sigma = \Gamma_H d\mu_H + \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где σ – поверхностная энергия (т.е., обратимая работа образования единицы поверхности путем расщепления), μ_H – химический потенциал атомарного водорода. Сумма величин $\Gamma_i d\mu_i$ распространяется для всех компонентов раствора, за исключением ионов H^+ и атомов H , положение границы раздела фаз определяется условием $\Gamma_{H_2O} = 0$. Фрумкин и Петрий четко указали, в чем состоит различие между величинами гиббсовской адсорбции водородных частиц и “актуальными поверхностными избытками” A_H и A_{H^+} [1], определенными как:

$$\Gamma_H = A_H - \varepsilon/F \quad (2)$$

и

$$\Gamma_{H^+} = A_{H^+} + \varepsilon/F, \quad (3)$$

где ε – свободный заряд на металлической стороне границы. Из уравнений (1), (2) и (3) можно получить следующее соотношение:

$$-d\sigma = (A_H - \varepsilon/F) d\mu_H + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (4)$$

Образование адсорбированного атома водорода описывается уравнением: $\bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_e^{Pt} = \mu_H$, и, следовательно:

$$d\bar{\mu}_{H^+} + d\bar{\mu}_e^{Pt} = d\mu_H. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует:

$$-d\sigma = (A_H - \varepsilon/F) d\bar{\mu}_e^{Pt} + (A_H - \varepsilon/F) d\bar{\mu}_{H^+} + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (6)$$

После исключения электрохимических потенциалов получаем

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) d\phi_M + (A_H - \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + (A_H - \varepsilon/F) d\phi_S + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (7)$$

Уравнение (7) можно переписать следующим образом:

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) d(\phi_M - \phi_S) + (A_{H^+} + A_H) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (8)$$

или, учитывая, что $d(\phi_M - \phi_S) = dE_H$, где E_H – потенциал электрода, измеряемый относительно внешнего электрода сравнения (например, относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, обозначаемого как E_r в работах Фрумкина и Петрия), оно преобразуется в

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) dE_H + (A_{H^+} + A_H) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (9)$$

Фрумкин и Петрий публиковали свои статьи до того момента, когда используемые в электрохимии символы (обозначения) были стандартизированы Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC [13]), который рекомендовал применять символ Γ для обозначения гиббсовского поверхностного избытка, символ γ – для обозначения поверхностной энергии и символ σ – для плотности свободного заряда. В дальнейшем они определили величины Γ_i как “гиббсовские адсорбции” и A_i как “фактические поверхностные избытки” (“actual surface excesses”) [1]. В рамках рекомендованных IUPAC обозначений величины Γ_i следует рассматривать как гиббсовские поверхностные избытки, а A_i – как поверхностные концентрации. В случае смешанных растворов электролита $HA + CA$ катионы (C^+) могут вытеснять H^+ -ионы из двойного слоя в объем раствора. При условии $[HA] \ll [CA]$ можно предполагать, что все H^+ -ионы будут вытеснены из двойного слоя в объем раствора, и, таким образом, считать, что $A_{H^+} = 0$. Далее, если пренебречь величиной $\sum_i \Gamma_i d\mu_i$, уравнение (9) для такого случая примет вид:

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) dE_H + A_H d\mu_{H^+}. \quad (10)$$

Если учесть уравнение (2) и ввести определение $(A_H F - \varepsilon) = -Q$, где Q представляет собой полный заряд на поверхности платинированного Pt-электрода, экспериментально получаемый из так называемых кривых заряжения ($E_H, \Delta Q$ – зависимостей), то уравнение (10) можно записать как

$$-d\sigma = Q dE_H + (Q - \varepsilon) d\mu_{H^+}$$

или, заменив символы, использованные Фрумкиным и Петрием, на символы, рекомендованные IUPAC, получим

$$-d\gamma = Q dE_H + (Q - \sigma) d\mu_{H^+}. \quad (11)$$

Исследователи коллектива Гуэлф-Аликанте изучали адсорбцию водорода на маленьких монокристаллических Pt-электродах [9, 11]. Они измеряли величину полного заряда на электродной поверхности, которая определялась из хронокулометрических экспериментов или путем интегрирования обратимых циклических вольт-амперных кривых, отвечающих адсорбции водорода. Они использовали термодинамику Гиббса, которая впервые была применена к идеально поляризуемому электроду Парсонсом и Деванатханом [14] в виде следующей записи:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (12)$$

где первая сумма справа относится к заряженным частицам, а вторая – к нейтральным. Поскольку они использовали гиббсовскую модель, граница рассматривалась как двумерная плоскость, рас-

положенная между двумя контактирующими фазами, и гиббсовский избыток i -го компонента определялся как

$$\Gamma_i = \frac{n_i^t - n_i}{A},$$

где n_i^t — полное количество i -го компонента, а n_i — гипотетическое количество этого компонента, если бы его концентрация не изменялась до границы раздела. Величина A представляет здесь площадь поверхности. Считается, что заряд на металле зависит от равновесия между положительными ионами и электронным газом. Принимая это во внимание, уравнение (12) будет выглядеть следующим образом:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{Pt}^+} d\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e + (\Sigma_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S + (\Sigma_i \Gamma_i d\mu_i)_S, \quad (13)$$

где первые два члена справа представляют заряд на металле², а два последних члена соответствуют ионным и нейтральным частицам в растворе. Рассматривая равновесие между положительными зарядами на атомах Pt и отрицательный заряд электронного газа, можно написать

$$\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \bar{\mu}_e = \mu_{\text{Pt}}. \quad (14)$$

И затем два первых члена в уравнении (13) можно представить в виде равенства:

$$\Gamma_{\text{Pt}^+} d\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e = -\frac{\sigma}{F} d\bar{\mu}_e, \quad (15)$$

где

$$\sigma = F(\Gamma_{\text{Pt}^+} - \Gamma_e). \quad (16)$$

Уравнение электрокапиллярности для электродов, адсорбирующих атомы водорода, может быть представлено следующим образом:

$$-d\gamma = -(\sigma/F) d\bar{\mu}_e^{\text{Pt}} + \Gamma_{\text{H}^+} d\bar{\mu}_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{H}} d\mu_{\text{H}} + (\Sigma_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S \quad (17)$$

² С точки зрения термодинамики, окончательный результат преобразования уравнения (13) не будет зависеть от того, представлен ли заряд на металле в виде суммы из положительных зарядов на поверхностных атомах Pt (причем это могут быть атомы Pt с разными зарядами, не только +1) и отрицательных зарядов электронов или будет определяться избытком или дефицитом только электронов при отсутствии зарядов на атомах Pt. Следует добавить также, что именно такое определение свободного заряда на металле, как разности между гиббсовским избытком Pt^+ и электронами, представленное в уравнении (13), было использовано Парсонсом и Деванатханом в их оригинальной статье [14] для ртутного электрода.

и, рассматривая образование адсорбированных атомов водорода, которое описывалось уравнением (5), можно написать:

$$-d\gamma = -(\Gamma_{\text{H}} F - \sigma) dE_{\text{H}} + (\Gamma_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{H}}) d\mu_{\text{H}^+} + (\Sigma_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S. \quad (18)$$

Если принять, что $\Gamma_{\text{H}} = A_{\text{H}}$ и $\Gamma_{\text{H}^+} = A_{\text{H}^+}$, и заменить обозначение символа свободного заряда σ на ϵ , а символа поверхностной энергии γ на σ , то уравнение (18) становится почти совпадающим с уравнением (9), выведенным на основании подхода Фрумкина и Петрия (см. различие в третьем члене справа). Однако, как отмечено выше, согласно Фрумкинскому подходу, Γ_{H^+} и Γ_{H} представляют собой гиббсовские поверхностные избытки, в то время как величины A_{H} и A_{H^+} являются поверхностными концентрациями и эти величины могут совпадать лишь при особых условиях [см. уравнения (2) и (3)], т.е., при $\sigma = 0^3$. В присутствии избыточного количества инертного фонового электролита (т.е., при $[\text{HA}] \ll [\text{CA}]$) и пренебрегая членом $(\Sigma_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S$, уравнение (18) может быть преобразовано в выражение:

$$-d\gamma = Q dE_{\text{H}} + (Q - \sigma) d\mu_{\text{H}^+}, \quad (19)$$

идентичное уравнению (11), которое было выведено с использованием подхода, предложенного Фрумкиным и Петрием. Таким образом, очевидно, что два подхода приводят к одному и тому же результату для описания адсорбции из раствора с избытком инертного (не адсорбирующегося) фонового электролита.

Следует также отметить, что Фрумкин и Петрий предполагали, что положение границы определяется условием: $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Парсонс и Деванатхан [14] использовали уравнение Гиббса–Дюгема:

$$\Sigma x_{\text{МА}} \mu_{\text{МА}} + x_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{L}} \mu_{\text{L}} = 0 \quad (20)$$

³ Следует отметить, что отличие в физическом смысле величин Γ , которые входят в уравнения (1)–(4) и (9) и отвечают подходу Фрумкина и Петрия к описанию рассматриваемой границы раздела, от аналогично обозначенных величин в уравнении (18), которое следует из подхода, представленного исследователями группы Гуэла-Аликанте, базируется на использовании в уравнении Гиббса в качестве интенсивных параметров в первом случае химических потенциалов частиц, а во втором — электрохимических потенциалов. Вместе с тем, оба подхода приводят к корректному уравнению (11), которое описывает границу Pt-электрода как с растворами постоянной ионной силы, так и с избытком фонового электролита.

и преобразовали гиббсовские избытки в соответствующие относительные гиббсовские избытки, определяемые как:

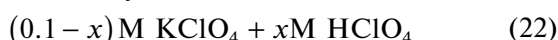
$$\Gamma_{M^+}(H_2O) = \Gamma_{M^+} - \frac{x_{MA}}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} \quad (21)$$

$$\text{и } \Gamma_L(H_2O) = \Gamma_L - \frac{x_L}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O},$$

где x_{MA} , x_{H_2O} и x_L – мольные доли электролита, воды и нейтральных молекул (L). Если $\frac{x_{MA}}{x_{H_2O}}$ или

$\frac{x_L}{x_{H_2O}} \ll 1$, то относительные гиббсовские избытки примерно равны гиббсовским избыткам.

Для исследования адсорбции водорода на Pt-электродах малой площади [9, 11] использовался термодинамический подход, применяемый для описания этого процесса из растворов с постоянной ионной силой [15, 16]. Смешанный электролит следующего состава:



рассматривался в работах [9, 11].

Уравнение электрокапиллярности для этого электролита приведено в [11]:

$$-d\gamma = -(\sigma/F)d\bar{\mu}_e^{Pt} + \Gamma_{H^+}d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_H d\mu_H + \Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}, \quad (23)$$

где σ – свободный заряд на металле. Следует отметить, что согласно Фрумкинским обозначениям величины Γ_{H^+} и Γ_H в уравнении (23) представляют собой величины A_{H^+} и A_H , соответственно. Образование адсорбированного атома водорода описывается уравнение (5). Из уравнений (5) и (23) получаем:

$$-d\gamma = Qd\phi_M + (\Gamma_{H^+} + \Gamma_H)d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}, \quad (24)$$

где $Q = \sigma - F\Gamma_H$ (что соответствует $Q = \sigma - FA_H$ согласно Фрумкинским обозначениям). Далее, в растворе с постоянной ионной силой:

$$d\bar{\mu}_{K^+} = -\frac{x}{0.1 - x}d\bar{\mu}_{H^+}, \quad (25)$$

и, следовательно, уравнение (24) можно записать в следующем виде:

$$-d\gamma = Qd\phi_M + (\Gamma_{H^+} + \Gamma_H - \frac{x}{0.1 - x}\Gamma_{K^+})d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}. \quad (26)$$

Если принять, что справедливо предположение, сделанное Гурвицом [15] и Дуткиевичем и Парсонсом [16] о том, что гиббсовские избытки Γ_{K^+} и Γ_{H^+} присутствуют только в диффузной ча-

сти двойного электрического слоя, то можно получить следующие соотношения:

$$\frac{\Gamma_{H^+}}{\Gamma_{K^+}} = \frac{x}{0.1 - x} \text{ и } \Gamma_{K^+} = \frac{0.1 - x}{x}\Gamma_{H^+}. \quad (27)$$

И из уравнений (23) и (24) следует:

$$-d\gamma = -(Q/F)d\bar{\mu}_e^{Pt} + \Gamma_H d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}. \quad (28)$$

После исключения электрохимических потенциалов получаем

$$-d\gamma = Qd\phi_M + \Gamma_H d\mu_{H^+} + \Gamma_H Fd\phi_S + \Gamma_{ClO_4^-}d\mu_{ClO_4^-} - \Gamma_{ClO_4^-}d\phi_S. \quad (29)$$

В растворах с постоянной ионной силой потенциал ϕ_S , коэффициенты активности ионов и химический потенциал перхлорат-ионов являются постоянными величинами. Далее, изменение потенциала водородного электрода, измеренное относительно внешнего электрода сравнения, можно представить как

$$dE_H = d(\phi_M - \phi_S) = d\phi_M.$$

В итоге получаем, что уравнение электрокапиллярности для рассматриваемой системы можно записать в следующем виде:

$$-d\gamma = QdE_H + \Gamma_H d\mu_{H^+} = QdE_H + (Q - \sigma)d\mu_{H^+} = QdE_H + \Gamma_H RTd \ln c_{H_3O^+}. \quad (30)$$

Из рассмотренного выше следует, что уравнение (30), выведенное для смешанного раствора электролита, совпадает с уравнением, полученным Фрумкинским и Петрием для изучения адсорбции водорода из раствора с избытком фонового электролита.

Уравнение (30) позволяет определить гиббсовский избыток атомов водорода (т.е., величину A_H , согласно Фрумкинским обозначениям), базируясь на данных о полном заряде, получаемых либо методом хронокулонометрии [5, 6], либо путем интегрирования обратимых циклических вольтамперограмм [7–11]. Процедура определения относительного изменения поверхностной энергии включает интегрирование Q , E -кривой от потенциала, при котором отсутствует адсорбция водорода ($E_{\Gamma_H=0}$), до потенциала E , при котором водород находится в адсорбированном состоянии:

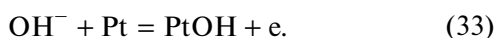
$$\Delta\gamma = \gamma(E) - \gamma(E_{\Gamma_H=0}) = - \int_{E_{\Gamma_H=0}}^E QdE. \quad (31)$$

Если относительное изменение поверхностной энергии определяется для серии растворов с различными значениями pH, тогда гиббсовские избытки адсорбированных атомов водорода (поверхностные концентрации A_H , следуя Фрумкинским обозначениям) могут быть определены диф-

ференцированием $\Delta\gamma$ при постоянном электродном потенциале E :

$$\Gamma_{\text{H}} = - \left(\frac{d\Delta\gamma}{RTd \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right)_E. \quad (32)$$

Однако изменения рН влияют не только на адсорбцию водорода, но и на адсорбцию OH^- -ионов:



Рассматривая адсорбцию OH^- -ионов, уравнение электрокапиллярности может быть записано следующим образом [9]:

$$-d\gamma = QdE_{\text{H}} + (\Gamma_{\text{H}} - \Gamma_{\text{OH}^-})RTd \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (34)$$

В условиях, когда процессы адсорбции атомов водорода и OH^- -ионов достаточно хорошо разделены, как это имеет место на Pt(111)-электроде [9], гиббсовские избытки Γ_{H} и Γ_{OH^-} (т.е., соответствующие поверхностные концентрации по Фрумкину) могут быть определены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нам удалось продемонстрировать, что термодинамические уравнения, использованные Фрумкинским и Петрием [1–4] для описания адсорбции водорода на платинированном Pt-электроде с большой площадью поверхности, и уравнения, которые позднее были использованы коллективом исследователей из университетов Гуэлфа и Аликанта [9, 11] при изучении адсорбции водорода на маленьких монокристаллических Pt-электродах, являются эквивалентными, если эксперименты проводятся в смешанных электролитах с постоянной ионной силой или в растворе с избытком инертного (специфически не адсорбирующегося) фонового электролита. Хотя различные величины измерялись в экспериментах при работе с платинированным Pt- и гладким монокристаллическим Pt-электродами, теоретические основы подходов к обработке получаемых данных были идентичными в обоих случаях. Фрумкин и Петрий измеряли гиббсовскую адсорбцию ионов водорода, Γ_{H^+} , как изменение концентрации кислоты, наблюдаемое в результате введения платинированного Pt-электрода в контакт с раствором при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия, и гиббсовская адсорбция атомарного водорода Γ_{H} определялась из так называемых кривых заряжения. Эксперименты, проводимые на гладком Pt-электроде в смешанных растворах с постоянной ионной силой, позволяли выделить

относительный гиббсовский избыток атомов водорода (т.е., поверхностную концентрацию A_{H} , согласно Фрумкинскому обозначению) из величины полного заряда на поверхности электрода. На наш взгляд, в будущем представляло бы интерес провести исследования в смешанных растворах с постоянной ионной силой, упомянутых последними, на платинированном Pt-электроде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frumkin, A.N. and Petrii, O.A., Potentials of zero total and zero free charge on platinum group metals, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, p. 347.
2. Frumkin, A., Balashova, N., and Kazarinov, V., Some Aspects of the Thermodynamics of the Platinum Hydrogen Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, p. 1011.
3. Frumkin, A., Petry, O., and Damaskin, B., The notion of the electrode charge and the Lippmann equation, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, vol. 27, p. 81.
4. Frumkin, A., Petrii, O., and Marvet, R., The dependence of the double-layer charge on the platinum hydrogen electrode surface upon potential, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, vol. 12, p. 504.
5. Savich, W., Sun, S.-G., Lipkowski, J., and Wieckowski, A., Determination of the sum of Gibbs excesses of sulfate and bisulfate adsorbed on Pt(111) electrode surface using chronocoulometry and thermodynamic of the perfectly polarized electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 388, p. 233.
6. Li, N. and Lipkowski, J., Chronocoulometric studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 491, p. 95.
7. Herrero, E., Mostany, J., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic studies of anion adsorption at the Pt(111) electrode surface in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 534, p. 79.
8. Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at Stepped Platinum (*hkl*) Electrode Surfaces in Sulfuric Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 12787.
9. Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Determination of the Gibbs excess of H and OH adsorbed at a Pt(111) electrode surface using a thermodynamic method, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 558, p. 19.
10. Garcia, N., Clement, V., Feliu, J., and Lipkowski, J., Thermodynamic studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface from 0.1 M HClO_4 solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 576, p. 33.
11. Garcia-Araez, N., Climent, V., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Determination of the Gibbs excess

- of H adsorbed at a Pt(111) electrode surface in the presence of co-adsorbed chloride, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 582, p. 76.
12. Garcia-Araez, N., Climent, V., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic approach to the double layer capacity of a Pt(111) electrode in perchloric acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3787.
 13. Trasatti, S. and Parsons, R., Interphases in systems of conducting phases: Recommendations 1985 Super-
sedes provisional version published 1983, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 205, p. 359.
 14. Parsons, R. and Devanathan, M.A.V., A general thermodynamic theory of the ideal polarized electrode, *Trans. Farad. Soc.*, 1953, vol. 49, p. 404.
 15. Hurwitz, H.D., Direct determination of the surface excess of specifically adsorbed ions on mercury, *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol. 10, p. 35.
 16. Dutkiewicz, E. and Parsons, R., The adsorption of iodide ion from aqueous KI + KF of constant ionic strength, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, vol. 11, p. 100.