

УДК 544.636

## ЭФФЕКТЫ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (In–Ga)-ЭЛЕКТРОДА С МОЛЕКУЛАМИ 1-ПРОПАНОЛА В ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ<sup>1</sup>

© 2022 г. В. В. Емец\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

\*e-mail: Victoremets@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 26.04.2022 г.

На жидких обновляющихся (In–Ga)- (14.2 ат. % In) и Hg-электродах с помощью моста переменного тока и методом струйчатого электрода получены кривые дифференциальной емкости и потенциалы нулевого заряда (ПНЗ) в растворах с различной концентрацией поверхностно-неактивного электролита в 1-пропаноле (1-PrOH) при 32°C. Показано, что структура двойного электрического слоя (ДЭС) на границах раздела (In–Ga)/(1-PrOH) и Hg/(1-PrOH) различается, что связано с влиянием природы металла как на хемосорбционное, так и на “физическое” взаимодействие металл–(1-PrOH). Переход от Hg к (In–Ga) сопровождается снижением расстояния ближайшего подхода диполей PrOH к поверхности металла и ростом хемосорбционного взаимодействия металл–(1-PrOH). Хемосорбция (1-PrOH) на (In–Ga)-электроде смещает ПНЗ в отрицательную сторону, что указывает на ориентацию хемосорбированных молекул (1-PrOH) отрицательным (кислородным) концом диполя к поверхности металла. Сопоставление экспериментальных результатов на (In–Ga)- и Hg-электродах в воде, MeOH, EtOH и (1-PrOH) показало, что замена одного из атомов водорода в молекуле воды на алифатический радикал при переходе к MeOH и последующее увеличение длины радикала при переходе к EtOH и (1-PrOH) влияют на форму зарядовой зависимости параметров, отражающих хемосорбционную специфику контакта металл–растворитель. С ростом длины алифатического радикала хемосорбционное взаимодействие (In–Ga)–спирт проявляется при менее отрицательных значениях плотности заряда, а значения хемосорбционного скачка потенциала растворителя нарастают в ряду H<sub>2</sub>O < MeOH < EtOH < (1-PrOH) с ростом донорного числа растворителя. Установлено, что длина алифатического радикала в молекуле спирта не влияет на параметры, характеризующие “физическую” специфику контакта металл–растворитель, но изменяет окно зарядов, в котором эти параметры регистрируются. Получены кривые дифференциальной емкости и потенциалы нулевого заряда (In–Ga)-электрода в 0.1M растворах LiCl, LiBr и LiI в 1-пропаноле. Показано, что специфическая адсорбция галогенид-анионов на границе раздела (In–Ga)/(1-PrOH) растет в последовательности Cl<sup>–</sup> < Br<sup>–</sup> < I<sup>–</sup>.

**Ключевые слова:** 1-пропанол, сплав индий–галлий, ртуть, двойной электрический слой, дифференциальная емкость, плотность заряда, потенциал нулевого заряда, специфическое взаимодействие металл–растворитель, специфическая адсорбция галогенид-ионов

DOI: 10.31857/S0424857022110068

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры двойного электрического слоя (ДЭС) на различных металлических электродах в алифатических спиртах представляют значительный интерес для фундаментальной электрохимии, так как позволяют подробно исследовать закономерности некулонковского (специфического) взаимодействия металл–раствори-

тель не только вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ), но и в области больших отрицательных зарядов. Такая возможность в случае спиртов возникает из-за быстрого нарастания емкости плотного слоя по мере сдвига в область больших отрицательных зарядов. В ряду растворителей такое поведение емкости является редким. Ранее структура ДЭС на жидких капаящих Hg- и (In–Ga)-электродах (14.2 ат. % In) была изучена в метанольных (MeOH) и этанольных (EtOH) растворах поверхностно-неактивного электролита [1–3]. Данная работа продолжает рассмотрение контак-

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

та металл/алифатический спирт и посвящена исследованию структуры ДЭС на указанных электродах в 1-пропиловом спирте (1-PrOH). Ранее структура ДЭС в (1-PrOH) исследовалась только на Hg- [4] и Bi- [5] электродах. По своим двойно-слойным характеристикам Hg- и Bi-электроды близки и проявляют слабое хемосорбционное взаимодействие с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС. Это не позволяет проследить за влиянием природы металла на структуру ДЭС. Исследование двойно-слойных характеристик границ раздела Hg/(1-PrOH) и (In-Ga)/(1-PrOH) представляет интерес из-за существенно различной лиофильности этих электродов. Сопоставление результатов по структуре ДЭС в (1-PrOH) с соответствующими результатами, полученными для границ с MeOH и EtOH, позволит проследить также за влиянием длины радикала в молекуле спирта на характер зависимости параметров, характеризующих специфическое взаимодействие металл-растворитель, от плотности заряда электрода. Отметим, что In в сплаве с Ga является поверхностно-активным компонентом, формирует поверхностный слой электрода, и эвтектический сплав (In-Ga) (14.2 ат. % In) по своим электрохимическим свойствам близок к свойствам чистого In [6].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

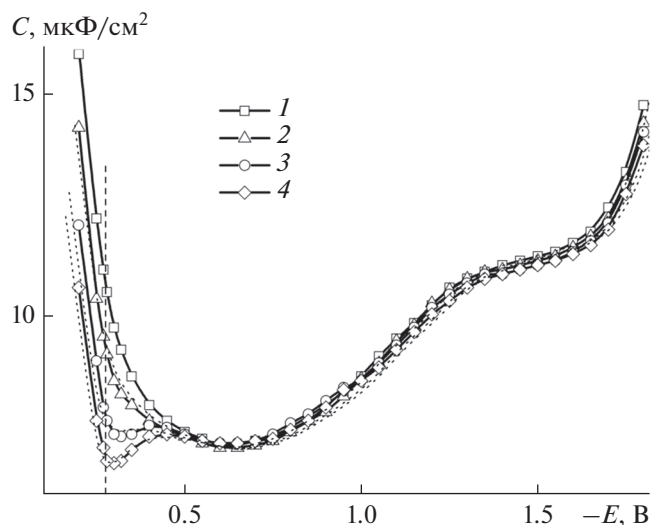
В целом методика эксперимента в (1-PrOH) не отличалась от методики, использованной при изучении ДЭС в метаноле (MeOH) [1, 2] и этаноле (EtOH) [3]. 1-Пропанол марки "х. ч." осушался свежепрокаленными при 350°C молекулярными ситами 4Å и перегонялся при пониженном давлении (50–60 мм рт. ст.) в атмосфере гелия высокой чистоты. Средняя фракция растворителя повторно перегонялась над свежепрокаленной при 1000°C окисью кальция. Непосредственно перед электрохимическими измерениями (1-PrOH) перегонялся третий раз. Исследование ДЭС проводилось на капаящих электродах методом дифференциальной емкости с помощью моста переменного тока. Время баланса моста задавали и определяли с точностью  $10^{-4}$  с с помощью прибора, разработанного в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Для приготовления (In-Ga)-сплава использовали Ga марки ГЛ000 (99.9999 вес. % Ga) и In марки ИН 000 (99.9999 вес. % In). Для приготовления растворов использовали безводные соли LiClO<sub>4</sub>, LiCl, LiBr и LiI фирмы Aldrich чистотой 99.99 мас. %. Перед измерениями из растворов удаляли кислород путем продувки чистым сухим водородом, дополнительно осушенным пропусканием через ловушку с жидким азотом. Капающий и струйчатый электроды находились в одной ячейке. Одновременно с измерением C, E-кривых (C – дифференциальная емкость, E – по-

тенциал) с помощью струйчатого электрода определялся потенциал нулевого заряда,  $E_q = 0$ . Значения потенциала струйчатого электрода,  $E_j$ , полученные до и после записи C, E-кривой, совпадали. На (In-Ga) и Hg измерения  $E_j$  и запись C, E-кривых проводились в абсолютно одинаковых экспериментальных и методических условиях. Экспериментальные данные хорошо воспроизводились. Электродом сравнения служил водный насыщенный каломельный электрод (нас. к. э). Скачок потенциала на границе вода/(1-PrOH) был одинаковым и не учитывался. C, E-кривые в 0.25 М растворах LiClO<sub>4</sub> в (1-PrOH) на каждом из металлов измеряли при разных частотах переменного тока (в интервале 220–2200 Гц). Измерения показали, что в (1-PrOH), так же как и в MeOH [1, 2] и EtOH [3], вблизи  $E_j$  и в широкой области потенциалов отрицательнее  $E_j$  частотная дисперсия емкости на исследованных электродах отсутствует. При потенциалах на 60–70 мВ положительнее  $E_j$  на (In-Ga) (в отличие от Hg-электрода) появляется дисперсия емкости, обусловленная растворением электрода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеристики ДЭС Hg- и (In-Ga)-электродов в 1-пропанольных растворах поверхностно-неактивного электролита*

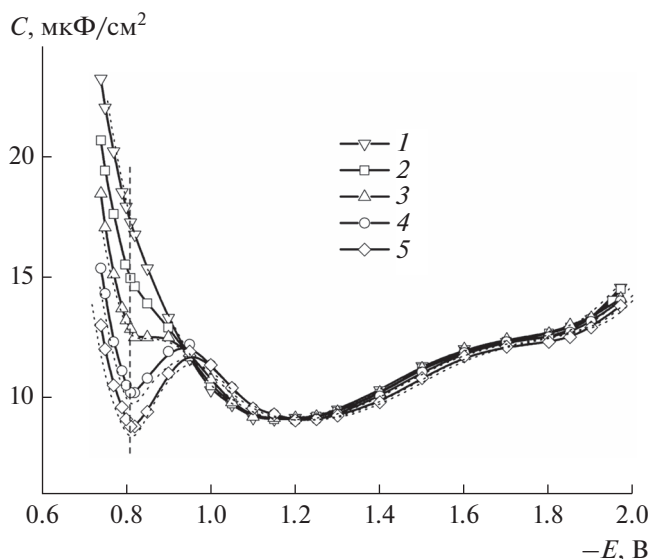
Параметры специфического взаимодействия (In-Ga)–(1-PrOH) удобно оценивать относительно Hg-электрода, обладающего минимальным хемосорбционным взаимодействием с различными растворителями [1–3]. На (In-Ga)- и Hg-электродах в одинаковых экспериментальных условиях при 32°C были определены потенциалы струйчатого электрода и записаны C, E-кривые в 1-пропанольных растворах с различной концентрацией LiClO<sub>4</sub> (рис. 1 и 2). В разбавленных растворах вблизи  $E_j$  на C, E-кривых обоих металлов наблюдается минимум, глубина которого увеличивается по мере разбавления раствора. На (In-Ga)-электроде четкий минимум на C, E-кривых проявляется в 0.02 и 0.012 М растворах LiClO<sub>4</sub> (рис. 2). Потенциал минимума,  $E_{\min}$ , практически совпадает с  $E_j$ . Обе величины не зависят от концентрации электролита. На Hg-электроде, в отличие от (In-Ga), в 0.02 М растворе LiClO<sub>4</sub> минимум слабо выражен и размыт. Четкий минимум проявляется только в 0.012 М растворе LiClO<sub>4</sub>. Потенциал этого минимума практически совпадает с  $E_j$ . Величина  $E_j$  Hg-электрода не зависит от концентрации электролита и для 0.1, 0.05, 0.02 и 0.012 М LiClO<sub>4</sub> составляет 0.272, 0.272, 0.273 и 0.273 В соответственно. Из полученных данных следует, что на (In-Ga)- и Hg-электродах анион ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> поверхностно-неактивен и что минимум на C, E-кривых



**Рис. 1.** Кривые дифференциальной емкости на Hg-электроде в 1-пропанольных растворах  $\text{LiClO}_4$  различных концентраций, М: 1 – 0.1; 2 – 0.05; 3 – 0.02; 4 – 0.012. Пунктир – расчет по теории ГЧГ на основе данных по емкости в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$ . Вертикальная пунктирная линия соответствует  $E_j$ .

вблизи  $E_j$  обусловлен диффузностью ДЭС, а совпадающие значения  $E_{\min}$  и  $E_j$  соответствуют потенциалу нулевого заряда металла,  $E_{q=0}$  (ПНЗ), не искаженному специфической адсорбцией ионов. Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что влияние концентрации раствора на форму  $C, E$ -кривых вблизи  $E_j$  зависит от природы металла и его взаимодействия с растворителем в плотной части ДЭС. То как изменяется форма  $C, E$ -кривых Hg-электрода на рис. 1 при разбавлении раствора можно связать с влиянием  $2^x$  факторов: 1) с низкими значениями емкости плотной части ДЭС и 2) с ее быстрым ростом вблизи  $q = 0$ . Тот факт, что на (In–Ga)-электроде диффузный минимум на  $C, E$ -кривых начинает проявляться при более высоких концентрациях электролита и оказывается более ярко выраженным (рис. 2), чем на Hg-электроде (рис. 1), указывает на более высокие значения емкости плотной части ДЭС на границе (In–Ga)/(1-PrOH) вблизи ПНЗ по сравнению с границей Hg/(1-PrOH).

В области  $E_{q \ll 0}$  на обоих электродах при уменьшении концентрации  $\text{LiClO}_4$  величина дифференциальной емкости немного снижается на 0.2–0.3 мкФ/см<sup>2</sup> (рис. 1 и 2). Такое поведение дифференциальной емкости непосредственно вытекает из теории ГЧГ при отсутствии специфической адсорбции ионов и впервые было продемонстрировано Грэмом [7]. Таким образом, на исследованных границах раздела катионы  $\text{Li}^+$ , как и анионы  $\text{ClO}_4^-$ , являются поверхностно-неактивными.



**Рис. 2.** Кривые дифференциальной емкости на (In–Ga)-электроде в 1-пропанольных растворах  $\text{LiClO}_4$  различных концентраций, М: 1 – 0.25; 2 – 0.1; 3 – 0.05; 4 – 0.02; 5 – 0.012. Пунктир – расчет по теории ГЧГ на основе данных по емкости в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$ . Вертикальная пунктирная линия соответствует  $E_j$ .

На рис. 1 и 2 также видно, что на обоих электродах в (1-PrOH), по мере отклонения от  $E_j$  в сторону более отрицательных потенциалов, на  $C, E$ -кривых емкость сначала снижается, проходит через минимальное значение, а затем начинает возрастать. Рост емкости на Hg-электроде наблюдается при потенциалах отрицательнее  $-0.7$  В, а на (In–Ga)-электроде при потенциалах отрицательнее  $-1.3$  В. Аналогичное поведение емкости наблюдалось на этих электродах в MeOH [1, 2] и EtOH [3]. Природу этого явления можно объяснить электрострикцией диполей спиртов в плотной части ДЭС. Электрострикция связана с тем, что электрическое поле, напряженность которого увеличивается по мере увеличения отрицательного значения заряда, стремится уменьшить расстояние между разноименно заряженными обкладками в плотной части ДЭС. В результате диполи (1-PrOH) начинают переходить от преимущественно вертикальной к более горизонтальной ориентации, толщина плотного слоя уменьшается, что приводит к росту емкости.

Из-за относительно невысокой диэлектрической постоянной (1-PrOH), значение которой при 25°C составляет 20.1 [8], при расчете характеристик диффузного слоя в (1-PrOH), так же как и в EtOH [3], необходим учет степени диссоциации электролита  $\alpha$ . Отклонение  $\alpha$  от единицы связано с образованием ионных пар. В настоящей работе для расчета  $\alpha$  была использована термодинамическая константа ассоциации  $K_{\text{ас}}$ , определенная для

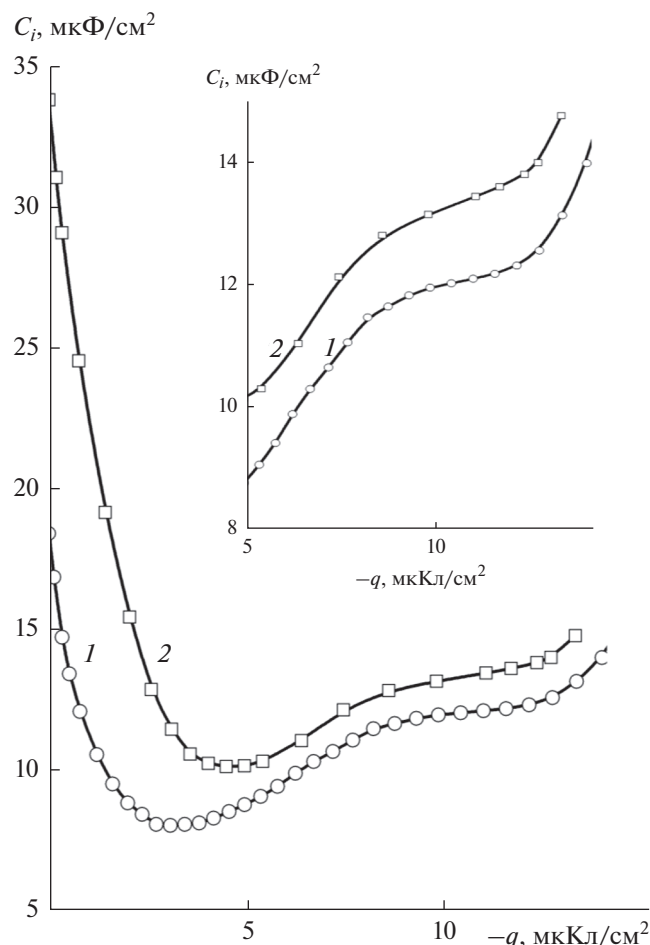


Рис. 3. Зависимости емкости плотной части ДЭС от плотности заряда  $q$  в растворах  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) для 1 – Hg-, 2 – (In-Ga)-электродов. Врезка  $C_i, q$ -кривые в области  $q < -5$  мкКл/см<sup>2</sup>.

1-пропанольных растворов  $\text{LiClO}_4$  в работе [9] и равная 128. Значение  $\alpha$  для каждой концентрации электролита,  $c$ , рассчитывалось из уравнения

$$K_{\text{as}} = (1 - \alpha) / \alpha^2 \gamma_{\pm}^2 c. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_{\pm}$  – средний коэффициент активности электролита. Значение  $\gamma_{\pm}$ , так же как и в [2], приравнивалось к соответствующему значению  $\gamma_{\pm}$  для 1-пропанольных растворов NaI, взятых из [10]. Неучет величины  $\gamma_{\pm}$  приводит к заниженным значениям  $\alpha$ , а значит к завышенным значениям емкости плотной части ДЭС.

Все измерения в настоящей работе проведены при температуре 32°C. Значения диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) при 32°C, необходимые при расчете емкости диффузной части ДЭС, были оценены исходя из эмпирической зависимости  $\epsilon$  от температуры, которая для (1-PrOH) имеет вид [8]:

$$\lg \epsilon = 1.3183 - 0.00293(T - 293.15). \quad (2)$$

Рассчитанное по уравнению (2) значение  $\epsilon$  при 32°C в (1-PrOH) равняется 19.2 (здесь  $T$  – температура в градусах Кельвина).

Для обоих электродов была проведена проверка применимости теории Гуи–Чапмена–Грэма [11–13] (ГЧГ). Из рис. 1 и 2 видно, что для (In-Ga)- и Hg-электродов рассчитанные из  $C, E$ -кривых в 0.1 М растворах  $\text{LiClO}_4$  по методу Грэма [13]  $C, E$ -кривые в растворах различной концентрации близки к соответствующим экспериментальным кривым как вблизи ПНЗ, так и в области больших отрицательных потенциалов. Применимость теории ГЧГ к исследованным границам раздела является дополнительным доказательством поверхностной неактивности  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Li}^+$ -ионов. Отсюда следует, что рассчитанные по теории ГЧГ  $C_i, q$ -кривые (In-Ga)- и Hg-электродов ( $C_i$  – емкость плотной части ДЭС,  $q$  – плотность заряда) не искажены адсорбцией ионов, а их различие отражает специфику контакта этих металлов с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС.

На рис. 3 сопоставлены  $C_i, q$ -кривые (In-Ga)- и Hg-электродов в (1-PrOH), рассчитанные по теории ГЧГ [11–13] из соответствующих  $C, E$ -кривых в 0.1 М  $\text{LiClO}_4$ . Плотность заряда рассчитывали интегрированием  $C, E$ -кривых от ПНЗ. Видно, что емкость на (In-Ga)-электроде выше емкости Hg-электрода как вблизи  $q = 0$ , так и в области  $q \ll 0$ . Врезка на рис. 3 показывает область  $q \ll 0$  более подробно. Разность емкостей плотного слоя между (In-Ga)- и Hg-электродами при  $q = -13$  мкКл/см<sup>2</sup> составляет 1.6 мкФ/см<sup>2</sup>, по мере уменьшения отрицательного заряда постепенно снижается и при  $q = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> составляет около 1 мкФ/см<sup>2</sup>, а далее по мере приближения к  $q = 0$  резко увеличивается. Зависимость емкости плотной части ДЭС от природы металла свидетельствует о специфическом взаимодействии металл–(1-PrOH). Отметим, что наблюдаемая на рис. 3 в области  $q \ll 0$  наклонная площадка является отличительной особенностью  $C_i, q$ -кривых в (1-PrOH) по сравнению с MeOH и EtOH, где такая площадка отсутствует и емкость по мере увеличения отрицательного значения  $q$  нарастает более быстро [1, 2].

#### Специфическое взаимодействие (In-Ga)-электрода с молекулами 1-пропанола в плотной части ДЭС

В работах [14–19] нами было установлено, что зависимость  $C_i, q$ -кривых от природы металла в общем случае отражает 2 вклада в специфическое взаимодействие металл–растворитель: хемосорбционный и “физический”. Для количественной оценки параметров хемосорбционного взаимодействия необходимо разделить эти вклады.

В рамках современных представлений о структуре ДЭС, развитых в работах [20–22], емкость плотной части ДЭС  $C_i$  содержит две составляющие. Первая – вклад металла  $C_m$ , обусловленный выходом электронной плотности металла за пределы ионного остова и зазором между ионным остовом и молекулами растворителя. Вторая составляющая – это вклад со стороны раствора  $C_s$ , обусловленный диполями растворителя в плотной части ДЭС и зависимостью их ориентации от  $q$ . Величины  $C_i$ ,  $C_m$  и  $C_s$  связаны уравнением

$$C_i^{-1} = C_m^{-1} + C_s^{-1}. \quad (3)$$

Согласно [14–19], в ряду металлов, контактирующих с одним и тем же раствором, разность обратных емкостей между Hg и металлом М при  $q = \text{const}$ ,  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} = (C_i^{-1})^{\text{Hg}} - (C_i^{-1})^{\text{M}}$ , с учетом уравнения (3) можно представить в виде

$$\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} = \left[ \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} + \Delta_M^{\text{Hg}} C_s^{-1} \right]_{\text{chem}} + \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}. \quad (4)$$

Здесь слагаемое в квадратных скобках отражает различие на Hg и металле М величин  $C_m$  и  $C_s$ , обусловленное неодинаковым хемосорбционным взаимодействием этих металлов с молекулами растворителя. Слагаемые в квадратных скобках уравнения (4) можно объединить  $[\Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} + \Delta_M^{\text{Hg}} C_s^{-1}]_{\text{chem}} = \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}}$ , где величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}}$  отражает суммарный хемосорбционный вклад в величину  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}$ . Величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$  (второе слагаемое уравнения (4)) отражает неодинаковое “физическое” взаимодействие молекул растворителя с Hg и металлом М, проявляющееся в различном расстоянии ближайшего подхода диполей растворителя к их поверхности ( $d_{\text{M-S}}$ ) при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель. В области больших отрицательных зарядов  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}} = 0$  и  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{q \ll 0} = \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$ . Полученная таким образом величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$  пропорциональна разности расстояний ближайшего подхода диполей растворителя к поверхности Hg и металла М  $\Delta_M^{\text{Hg}} d_{\text{M-S}}$ .

Следует отметить, что для расчета  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривых не требуется предварительно рассчитывать соответствующие  $C_i, q$ -кривые по теории ГЧГ [11–13], а достаточно использовать экспериментальные  $C, q$ -кривые металлов в 0.1 М растворах поверхностно-неактивного электролита. При вычитании из  $C^{-1}, q$ -кривой Hg  $C^{-1}, q$ -кривой метал-

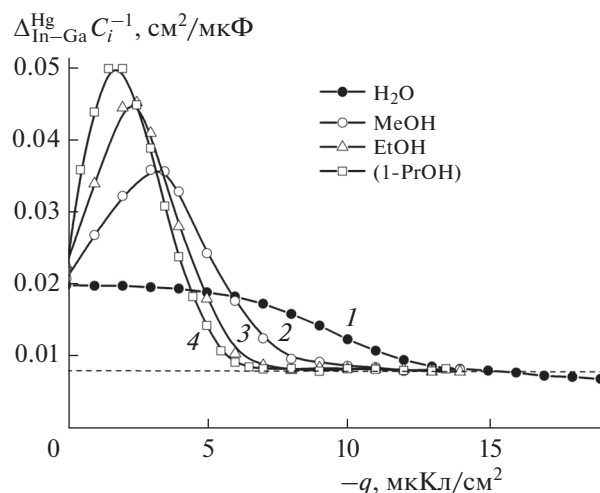


Рис. 4.  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривые в (1-PrOH),  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH, EtOH.

ла М вклад емкости диффузной части ДЭС сокращается и  $\Delta_M^{\text{Hg}} C^{-1} = \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}$ . Анализ  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривых для растворителей с невысокой диэлектрической постоянной имеет преимущество перед анализом  $C_i, q$ -кривых, так как позволяет избежать ошибок при расчете  $C_i, q$ -кривых по теории ГЧГ, связанных с возможными неточностями оценки степени диссоциации электролита.

На рис. 4 представлена  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривая, характеризующая специфику контакта (1-PrOH) с (In–Ga) относительно Hg-электрода (кривая 4). Видно, что величина  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}$  в области отрицательных зарядов от  $-14$  до  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> практически не зависит от величины заряда. В рамках модельного подхода [16–18] это указывает на отсутствие хемосорбционной специфики контакта Hg и (In–Ga) с (1-PrOH). Диполи (1-PrOH) в интервале зарядов  $-14$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup> ориентированы на Hg и (In–Ga) одинаковым образом. В этой области зарядов  $\left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}} = 0$  и, следовательно, в соответствии с уравнением (2),  $\left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{q \leq q_1} = \left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}} = 0.008$  см<sup>2</sup>/мкФ. Эта величина пропорциональна разности расстояний ближайшего подхода диполей (1-PrOH) к поверхности Hg и (In–Ga) и характеризует “физическую” специфику контакта этих металлов с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС. Тот факт, что в области  $q \ll 0$  значения  $C_i$  на (In–Ga) выше, чем на Hg (рис. 3), показывает, что диполи (1-PrOH) в плотном слое подходят к поверхности (In–Ga) на более близкое расстояние, чем к поверхности Hg. Как уже отмечалось, природа этого эффекта может быть связана с неодинаковым вы-

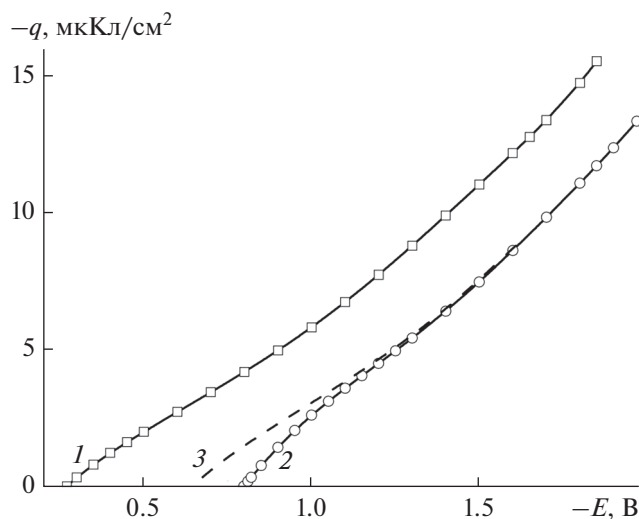


Рис. 5. Зависимости плотности заряда  $q$  от потенциала  $E$  в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) на 1 – Hg и 2 – (In-Ga), 3 –  $q, E$ -кривая (In-Ga) при отсутствии хемосорбции (1-PrOH).

ходом электронной плотности Hg и (In-Ga) за пределы их ионных остовов, что влияет на некулоновский потенциал взаимодействия металла с молекулами растворителя в плотном слое [14–22].

В области  $q > q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> по мере уменьшения отрицательного значения  $q$  величина  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}$  превышает значение  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$  и начинает существенно зависеть от величины  $q$ : быстро возрастает, проходит через максимум, а затем снижается (рис. 4). Это в рамках модельного подхода [16–18] однозначно свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии (In-Ga)-(1-PrOH), энергия которого увеличивается по мере приближения к  $q = 0$  и далее с ростом положительного значения  $q$ . Хемосорбция растворителя связана с донорно-акцепторным взаимодействием кислородного атома в молекуле (1-PrOH), на котором сосредоточен отрицательный заряд с акцепторными уровнями (In-Ga). Таким образом,  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> – это заряд, положительнее которого появляется хемосорбционное взаимодействие (In-Ga)-(1-PrOH). По мере уменьшения отрицательного значения  $q$  в интервале  $q > q_1$  это взаимодействие приводит к дополнительной переориентации молекул (1-PrOH) отрицательным концом диполя к поверхности металла и к возмущению (изменению) поверхностного потенциала металла [14–22]. Специфика контакта (In-Ga)-(1-PrOH) по сравнению с Hg-(1-PrOH) в области плотностей заряда  $q < q_1$  связана со специфическим “физическим” взаимодействием, а в области  $q > q_1$  одновременно и с “физическим” и с хемосорбционным взаимодействием металл-растворитель.

Таким образом, наблюдаемые на рис. 3 в области  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>  $< q \leq 0$  более высокие значения  $C_i$  на (In-Ga), по сравнению с Hg, отражают более близкий подход диполей (1-PrOH) к поверхности (In-Ga) и дополнительную переориентацию диполей растворителя в плотном слое за счет более сильного хемосорбционного взаимодействия (In-Ga)-(1-PrOH).

На рис. 5 сопоставлены  $q, E$ -кривые (In-Ga)- и Hg-электродов в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) в широкой области  $q \leq 0$ . Видно, что  $q, E$ -кривая (In-Ga)-электрода смещена в сторону более отрицательных потенциалов по отношению к  $q, E$ -кривой Hg-электрода. Смещение ПНЗ и связанное с ним смещение  $q, E$ -кривой по оси потенциалов при переходе от Hg к (In-Ga) вызвано изменением работы выхода электрона из металла и скачком потенциала, связанным с хемосорбционным взаимодействием (In-Ga)-(1-PrOH).

Из  $q, E$ -кривых были определены скачки потенциала, количественно характеризующие специфику контакта металл-растворитель на границе (In-Ga)/(1-PrOH) относительно границы Hg/(1-PrOH): 1) разность потенциалов между Hg и (In-Ga) при  $q = 0$ ,  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0} = E_{q=0}^{\text{Hg}} - E_{q=0}^{\text{(In-Ga)}}$  (разность ПНЗ), и при  $q^* = -10$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q^*} = E_{q^*}^{\text{Hg}} - E_{q^*}^{\text{(In-Ga)}}$ , где  $q^*$  – выбранный заряд в области  $q \leq q_1$ , отвечающий отсутствию хемосорбционного взаимодействия металл-растворитель; 2) разность потенциалов между металлами при  $q = 0$  при отсутствии хемосорбционного взаимодействия (In-Ga)-(1-PrOH):  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0})^{\#} = \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q^*} + q^* (\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_m^{-1})_{\text{phys}}$ ; 3) хемосорбционный скачок потенциала на границе (In-Ga)/(1-PrOH),  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{\text{chem}})_{q=0} = \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0} - (\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0})^{\#}$ . Полученные параметры приведены в табл. 1, где видно, что ПНЗ (In-Ga) за счет хемосорбционного скачка потенциала  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{\text{chem}})_{q=0}$  сдвигается на 0.155 В в отрицательную сторону, что указывает на ориентацию хемосорбированных молекул (1-PrOH) отрицательным (кислородным) концом диполя к поверхности металла. Хемосорбированные диполи (1-PrOH) появляются в плотной части ДЭС при зарядах положительнее  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup>, а следовательно, в интервале  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>  $< q < 0$  они ориентированы отрицательным концом диполя к отрицательно заряженной поверхности (In-Ga)-электрода, что подтверждает некулоновскую природу их взаимодействия с поверхностью металла. На рис. 5 приведена  $q, E$ -кривая (In-Ga) при отсутствии хемосорбции (1-PrOH) (кривая 3). Отклонение кривой 3 от кривой 1 по оси потен-

**Таблица 1.** Сопоставление параметров ДЭС на (In–Ga)-электроде в растворе поверхностно-неактивного электролита в (1-PrOH), воде, MeOH и EtOH

Растворитель	$\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0}$ , В	$\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$ , В	$(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$ , см <sup>2</sup> /мкФ	$(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\# = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el}$ , В	$(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ , В
(1-PrOH)	0.545	0.31	0.008	0.39	0.155
H <sub>2</sub> O [16]	0.48	0.28	0.0075	0.39	0.09
MeOH [2]	0.53	0.31	0.008	0.39	0.14
EtOH [3]	0.54	0.31	0.008	0.39	0.15

Для MeOH, EtOH и (1-PrOH)  $q^* = -10$  мкКл/см<sup>2</sup>, для воды  $q^* = -15$  мкКл/см<sup>2</sup>.

циалов вызвано изменением работы выхода электрона из металла при переходе от Hg к (In–Ga). Отклонение экспериментальной  $q, E$ -кривой (In–Ga) (кривая 2) от кривой 3 характеризует изменение хемосорбционного скачка потенциала растворителя с изменением плотности заряда электрода. Согласно [14–17, 19], величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  соответствует величине “исправленной разности электрохимических работ выхода электрона” из Hg и (In–Ga)  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el}$  (где  $e_0$  – заряд электрона). Значение  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e)_{el}$  не зависит от природы растворителя (табл. 1) и близко к величине разности работ выхода электрона из Hg и In в вакуум, которая составляет 0.42 эВ [24].

*Специфическое взаимодействие  
(In–Ga)–растворитель  
в ряду вода, MeOH, EtOH и (1-PrOH)*

На рис. 4  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1} \cdot q$ -кривая в (1-PrOH) сопоставлена с аналогичными кривыми в воде, MeOH [2] и EtOH [3]. Видно, что замена водородного атома на радикал при переходе от воды к MeOH и дальнейшее увеличение длины радикала в ряду спиртов смещает окно зарядов  $q \leq q_1$ , в котором отсутствует хемосорбционное взаимодействие металл–растворитель, в область менее отрицательных  $q$ . Для воды это интервал плотностей зарядов от  $-19$  до  $-13$  мкКл/см<sup>2</sup>, для MeOH от  $-14$  до  $-9$  мкКл/см<sup>2</sup> для EtOH от  $-14$  до  $-7$  мкКл/см<sup>2</sup> для (1-PrOH) от  $-13$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>. Интервалы не только смещаются, но и перекрываются, что позволяет проследить за поведением величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  в широкой области плотностей зарядов. Из табл. 1 и рис. 4 видно, что значения  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys} = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$ , полученные в (1-PrOH), близки к соответствующим значениям в воде, MeOH [2] и EtOH [3]. Таким образом, величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  практически не меняется в

интервале зарядов от  $-19$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>. Горизонтальная пунктирная линия на рис. 4 показывает среднее значение  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  в воде и спиртах. Совокупность результатов, полученных нами на (In–Ga) в воде, MeOH [2], EtOH [3] и (1-PrOH), подтверждает вывод о том, что величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  является характеристикой металла, которая слабо зависит как от плотности заряда, так и от химической природы растворителя, и в первом приближении может рассматриваться как константа (табл. 1). Учет  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  необходим для правильного расчета хемосорбционного скачка потенциала в плотном слое, который является количественной мерой лиофильности металла по отношению к растворителю.

Из табл. 1 также следует, что полученные в (1-PrOH) значения скачков потенциала, характеризующих физическую специфику контакта металл/растворитель:  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$  и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$ , близки к соответствующим значениям в воде [16], MeOH [2] и EtOH [3]. Это подтверждает отсутствие хемосорбционного взаимодействия (In–Ga) с этими растворителями в области  $q \leq q_1$  и показывает, что величины  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$  и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$ , как и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$ , зависят только от химической природы (In–Ga). Отметим, что величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  является важной характеристикой металла и соответствует величине “исправленной разности электрохимических работ выхода электрона” из Hg и металла M  $(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$  [16, 17, 23]. Высокая точность определения величины работы выхода электрона из Hg в вакуум,  $W_e^{Hg}/e_0 = 4.5$  В [24, 25], и величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el} = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  (табл. 1) позволяет с высокой точностью определять значение работы выхода электрона из (In–Ga) по соот-

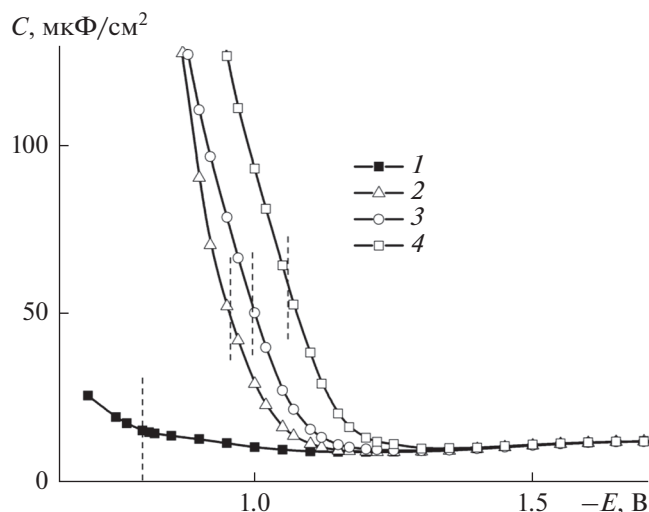


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости на (In-Ga)-электроде в 0.1 М (1-PrOH)-растворах: 1 – LiClO<sub>4</sub>, 2 – LiCl, 3 – LiBr, 4 – LiI. Вертикальные пунктирные линии соответствуют E<sub>j</sub>.

ношению  $W_e^{(In-Ga)}/e_0 = W_e^{Hg}/e_0 + (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el} = 4.11$  В. Полученный результат хорошо согласуется с величиной работы выхода электрона из индия в вакуум, которая составляет 4.08 эВ [26].

Как видно из рис. 4, в области зарядов  $q > q_1$  в воде, MeOH, EtOH, как и в (1-PrOH), наблюдается быстрый рост значений  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}$  по сравнению с значениями  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$ , что указывает на хемосорбционное взаимодействие (In-Ga)–растворитель в плотной части ДЭС. Значения  $q_1$  зависят от природы растворителя и в ряду вода, MeOH, EtOH и (1-PrOH) составляют –13, –9, –7 и –6 мкКл/см<sup>2</sup> соответственно. Из  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривых можно рассчитать хемосорбционный скачок потенциала по соотношению  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0} = \int_{q_1}^{q=0} [\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1} - (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}] dq$ . Полученные таким способом значения  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  В воде, MeOH, EtOH и (1-PrOH) находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями, полученными из  $q, E$ -кривых (табл. 1). Из табл. 1 видно, что переход от воды к спиртам при  $q = 0$  сопровождается ростом величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ , что коррелирует с ростом донорного числа растворителя (Д.Ч. H<sub>2</sub>O = 18, Д.Ч. MeOH = 19, Д.Ч. EtOH = 19.6, Д.Ч. PrOH = 19.8 [27]). При переходе от воды к MeOH наблюдается более значительный рост величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  с ростом Д.Ч. Углеродный радикал в молекуле MeOH, являясь до-

нором электронной плотности, увеличивает электронную плотность на кислородном атоме, что способствует усилению хемосорбционного взаимодействия (In-Ga)–растворитель. С ростом длины алифатического радикала в ряду спиртов вклад этого эффекта нарастает медленно, что приводит к медленному росту величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ . С ростом длины радикала могут также усиливаться эффекты, препятствующие хемосорбции растворителя на поверхности металла.

Из рис. 4 видно, что в ряду рассмотренных растворителей при замене водородного атома на радикал и увеличении его длины закономерно сдвигается заряд  $q_1$ , соответствующий началу хемосорбции растворителя на (In-Ga), и меняется характер  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -зависимости. В водных растворах хемосорбция растворителя на (In-Ga) начинает проявляться уже при зарядах положительнее  $q_1 = -13$  мкКл/см<sup>2</sup>, а  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривая в области хемосорбции имеет пологий характер. При переходе к MeOH заряд начала хемосорбции  $q_1$  сильно сдвигается в сторону менее отрицательных зарядов, составляет –9 мкКл/см<sup>2</sup>, при этом  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривая в области хемосорбции становится более крутой и проходит через максимум. Увеличение длины радикала при переходе к EtOH и далее к (1-PrOH) еще сильнее сдвигает заряд  $q_1$  в сторону менее отрицательных зарядов, при этом крутизна  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -зависимости и значение в максимуме возрастает.

Такое поведение  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривых, по-видимому, связано с тем, что при переходе от воды к спиртам существенно снижается интермолекулярное взаимодействие диполей плотного слоя с ближайшими диполями объема раствора. Замена H-атома в молекуле воды на радикал при переходе к спиртам приводит к существенному снижению количества водородных связей в единице объема. Неспособность радикала в молекуле спирта к образованию интермолекулярной водородной связи обуславливает стремление объема раствора ориентировать поверхностные диполи спирта положительным концом по направлению к металлу, что препятствует хемосорбционному взаимодействию металл–растворитель. Поэтому хемосорбция MeOH начинает проявляться при значительно менее отрицательных плотностях заряда, чем в воде. Увеличение длины радикала при переходе от MeOH к EtOH и далее к (1-PrOH) усиливает ориентирующее влияние диполей объема раствора по отношению к поверхностным диполям и способствует дальнейшему сдвигу  $q_1$  в сторону менее отрицательных значений. Это замедляет рост величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  с ростом



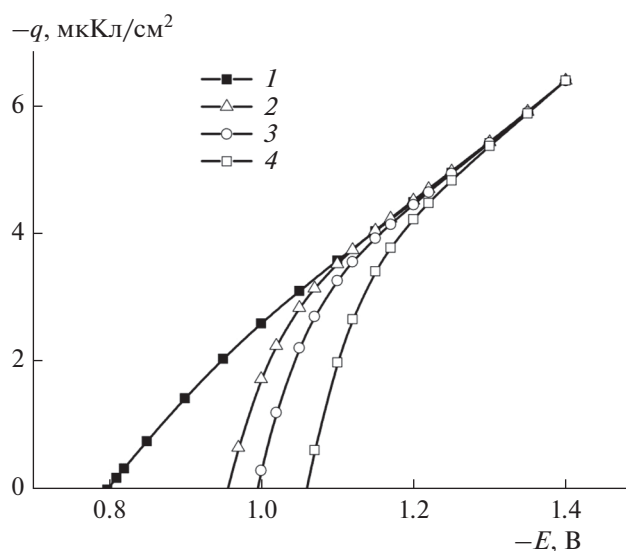


Рис. 7. Зависимости плотности заряда  $q$  от потенциала  $E$  для (In–Ga)-электрода в (1-PrOH)-растворах: 1 – LiClO<sub>4</sub>, 2 – LiCl, 3 – LiBr, 4 – LiI.

Д.Ч. в ряду спиртов (табл. 1) по мере увеличения длины радикала.

#### Специфическая адсорбция галогенид ионов из 0.1 М растворов на границе (In–Ga)/(1-PrOH)

$C, E$ -кривые и потенциалы струйчатого электрода для границы (In–Ga)/(1-PrOH) в 0.1 М растворах LiClO<sub>4</sub>, LiCl, LiBr и LiI приведены на рис. 6. При переходе от поверхностно-неактивного электролита к LiCl, LiBr и LiI потенциал струйчатого электрода смещается в отрицательную сторону, а дифференциальная емкость возрастает, что указывает на специфическую адсорбцию анионов Hal<sup>–</sup> (Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup>).

Зная заряд в растворе LiClO<sub>4</sub> при потенциале слияния  $C, E$ -кривых, методом обратного интегрирования были рассчитаны  $q, E$ -кривые в растворах, содержащих ионы Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup> (рис. 7). Из  $q, E$ -кривых были определены значения  $(E_{q=0})^{\text{Hal}}$ , которые находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями  $E_j$ .

Количественно об адсорбции Hal<sup>–</sup> на границе (In–Ga)/(1-PrOH) судили по смещению ПНЗ в

Таблица 2. Адсорбционные скачки потенциала на (In–Ga)-электроде в (1-PrOH) при  $q = 0$  в присутствии ионов Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup> (0.1 М)

$(-E_{\text{ads}})_{q=0}, \text{ В}$		
Cl <sup>–</sup>	Br <sup>–</sup>	I <sup>–</sup>
0.157	0.195	0.26

0.1 М растворах LiCl, LiBr и LiI  $(E_{q=0})^{\text{Hal}}$  относительно ПНЗ в 0.1 М растворе поверхностно-неактивного электролита  $(E_{q=0})^{\text{inact}}$ :

$$(E_{\text{ads}})_{q=0} = (E_{q=0})^{\text{inact}} - (E_{q=0})^{\text{Hal}}. \quad (5)$$

Значения  $(E_{\text{ads}})_{q=0}$ , рассчитанные по уравнению (5), приведены в табл. 2. Видно, что на границе (In–Ga)/(1-PrOH) поверхностная активность галоидных ионов растет в последовательности Cl<sup>–</sup> < Br<sup>–</sup> < I<sup>–</sup>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изменение химической природы электрода при переходе от границы раздела Hg/(1-PrOH) к (In–Ga)/(1-PrOH) сопровождается ростом емкости плотной части ДЭС как в области больших отрицательных плотностей заряда ( $q < q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup>), так и вблизи  $q = 0$ .

В области  $q \leq -6$  мкКл/см<sup>2</sup> (от  $-14$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>) проявляется “физическая” специфика контакта, связанная с различным некулоновским взаимодействием Hg и (In–Ga) с поверхностными диполями (1-PrOH) из-за неодинакового выхода электронной плотности металлов за пределы их ионных остовов. Это приводит к более близкому подходу диполей (1-PrOH) к поверхности (In–Ga), по сравнению с Hg, в плотной части ДЭС и вносит дополнительный вклад в “металлическую” составляющую емкости  $C_m$ .

В области  $q > -6$  мкКл/см<sup>2</sup> к “физической” специфике контакта добавляется хемосорбционное взаимодействие (In–Ga)–(1-PrOH), приводящее к дополнительной (по сравнению с Hg) переориентации диполей (1-PrOH) в плотном слое отрицательным концом диполя к поверхности металла за счет донорно-акцепторного взаимодействия кислородного атома в молекуле (1-PrOH) с (In–Ga).

Показано, что замена водородного атома на радикал и увеличение его длины при переходе от воды к алифатическим спиртам меняет характер зарядовой зависимости параметров ДЭС, отражающих хемосорбционную специфику контакта металл–растворитель. Причина этого связана со стремлением диполей объема раствора ориентировать поверхностные диполи спиртов положительным концом к поверхности металла. Показано также, что длина радикала в молекуле алифатического спирта не влияет на параметры, характеризующие “физическую” специфику контакта металл/растворитель, но изменяет окно зарядов, в котором эти параметры регистрируются.

Получены параметры, характеризующие специфическую адсорбцию галоид-анионов на границе (In–Ga)/(1-PrOH). Показано, что поверх-

ностная активность анионов растет в последовательности  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емец, В.В. Структура двойного электрического слоя на металлах подгруппы галлия в метанольном растворе поверхностно-неактивного электролита. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1183. [Emets, V.V., Electrical double layer structure at the gallium metals in a methanol solution of a surface-inactive electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1097.]
2. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Эффекты неодинакового подхода диполей метанола к поверхности ртути и к поверхности металлов подгруппы галлия. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1104. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., The effects of unequal approach of the methanol dipoles to the surfaces of mercury and the gallium group metals, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1025.]
3. Емец, В.В. Модельное описание структуры двойного электрического слоя на ртути и металлах подгруппы галлия в этанольном растворе поверхностно-неактивного электролита. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1189. [Emets, V.V., Modeling description of the electrical double layer structure at mercury and the gallium metals in an ethanol solution of a surface-inactive electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1103.]
4. Jurkiewicz-Herbich, M., Muszalska, A., Mohamed, M., and Jastrzebska, J., Analysis of the differential capacity of the mercury | simple alcohol solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 370, p. 165.
5. Вязртныу, М.Г., Пальм, У.В. Изучение строения двойного электрического слоя на висмуте в 1-пропаноле. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 311.
6. Григорьев, Н.Б., Фатеев, С.А., Багоцкая, И.А. 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.
7. Grahame, D.C., Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, p. 4819.
8. Barthel, J., Wachter, R., and Gores, H.J., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. by V.E. Conway and J.O'M. Bockris. N.Y.: Plenum. Publ. Corp., 1979. no. 13, p. 1.
9. Вязртныу, М.Г., Пальм, У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в алифатических спиртах. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. С. 591.
10. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 488 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), M.: Khimiya, 1976. 488 p.]
11. Gouy, G., Sur la contribution de la charge électrique à la surface d'électrolyte, *J. Phys. et Radium.*, 1910, vol. 9, p. 457.
12. Chapman, D., A contribution of the charge to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 1913, vol. 25, p. 475.
13. Grahame, D., The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, vol. 41, p. 441.
14. Emets, V.V. and Damaskin, B.B., Chemisorption interaction of liquid electrodes of gallium and In–Ga, Cd–Ga and Tl–Ga alloys with solvents in a wide range of their donor numbers, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 191.
15. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Строение двойного электрического слоя на металлах подгруппы галлия в различных растворителях с учетом электронной модели металлов. *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 117. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Electrical double-layer structure on metals of the gallium subgroup in various solvents that takes into account the metal electronic configuration, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 31, p. 103.]
16. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Эффекты специфического взаимодействия металла с растворителем и составляющие адсорбционного скачка потенциала. *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 787. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Phenomenon of the specific interaction of metal with solvent and constituents of the adsorption potential drop, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 31, p. 722.]
17. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Составляющие адсорбционного скачка потенциала на Ga- и In–Ga-электродах в трех растворителях с учетом гидрофильности монокристаллической грани Ag(111). *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 1146. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., The components of the adsorption potential drop at the Ga and In–Ga electrodes in three solvents: A calculation with allowance for hydrophilicity of the Ag(111) single crystal face, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 1062.]
18. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Модифицированная модель контакта металл/растворитель с учетом гидрофильности монокристаллической грани Ag(111). Анализ емкости плотной части двойного электрического слоя на ртути, галлии и сплаве индий–галлий в трех различных растворителях. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 1424. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., A modified model for the metal/solution interface, allowing for hydrophilicity of the Ag(111) single crystal face: An analysis of the capacitance intrinsic to the compact part of the electrical double layer at mercury, gallium, and an indium–gallium alloy in three different solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 1313.]

19. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Разность обратных емкостей между ртутью и металлами подгруппы галлия (Ga, In–Ga, Tl–Ga) при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель в водных растворах сульфатов лития, натрия и калия. *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 551. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Difference between reciprocal capacitances on mercury and the gallium subgroup metals (Ga, In–Ga, Tl–Ga) in the absence of the metal-solvent chemisorption interaction in aqueous solutions of sulfates of lithium, sodium, and potassium, *Russ. J. Electrochem.*, 1999, vol. 35, p. 499.]
20. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 266, p. 21.
21. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A model for the determination of the distance of closest approach of a solvent molecule to a metal surface – application to a silver electrode, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 39.
22. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode. Part II. Non aqueous solvents, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 297, p. 377.
23. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Разность потенциалов нулевого заряда при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель между ртутью и металлами подгруппы галлия в различных растворителях. *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 558. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Difference between potentials of zero charge in the absence of the metal-solvent chemisorption interaction of mercury and metals of the gallium subgroup in different solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 1999, vol. 35, p. 505.]
24. Фрумкин, А.Н. *Потенциалы нулевого заряда*, М.: Наука, 1982. 259 с. [Frumkin, A.N., *Zero-Charge Potentials* (in Russian), М.: Nauka, 1982. p. 259.]
25. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001. 623 с. [Damaskin, B.B., Petrii, O.A., and Tsirlina, G.A. *Electrochemistry* (in Russian), М.: Khimiya, 2001. 623 p.]
26. Trasatti, S., Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. II. Potential of zero charge and “electrochemical” work function, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 33, p. 351.
27. Карапетьян, Ю.А., Эйчис, В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, М.: Химия, 1989. С. 252. [Karapetyan, Yu.A. and Eichis, V.N. *Physical and chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions* (in Russian), М.: Khimiya, 1989. p. 252.]