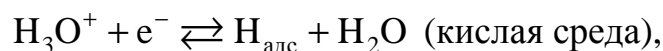


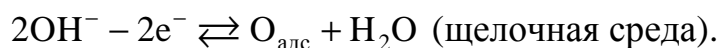
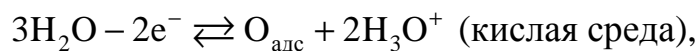
## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ С ПРИМЕРАМИ РАСЧЕТОВ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ № 1 И № 2

### Адсорбционные явления на металлах группы платины.

*Кривые заряджения на металлах группы платины.* Электроды из металлов группы платины не являются идеально поляризуемыми, так как на границе их с водными растворами электролитов могут протекать электрохимические реакции адсорбции/десорбции атомарного водорода:



и атомарного кислорода:



Однако в определенных условиях состояние поверхности электродов полностью определяется сообщенным электроду количеством электричества. Поэтому платиновые электроды называют «совершенно поляризуемыми». Условия для снятия кривых заряджения на металлах платиновой группы (чтобы электроды были совершенно поляризуемыми): 1) равновесие реакций адсорбции водорода и кислорода, а также ионов из раствора должно полностью устанавливаться; 2) количество растворенных молекулярных водорода и кислорода, взаимодействующих с поверхностью электрода, должно быть пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного водорода.

Кривой заряджения называется зависимость потенциала электрода  $E$  от количества электричества  $\Delta Q$ , сообщенного электроду. Характерный вид кривой заряджения платинового электрода представлен на рис. 1.

На кривых можно различить три области. Область от 0 до примерно 0,4 В характеризуется высокой емкостью (малый наклон кривой). В этой области подводимый к электроду заряд затрачивается в основном на десорбцию атомов водорода. Поэтому данная область названа водородной. В области от 0,4 до 0,9 В емкость гораздо ниже (большой наклон кривой). Здесь подводимое к электроду количество электричества затрачивается на заряджение двойного слоя. Поэтому область II называют двойнослойная область. В области потенциалов

больших 0,9 В наклон кривой заряжения опять уменьшается, что означает увеличение емкости. В данной области начинается реакция адсорбции кислорода, поэтому она называется кислородной. Изменение направления тока в кислородной области приводит к возникновению гистерезиса, который указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

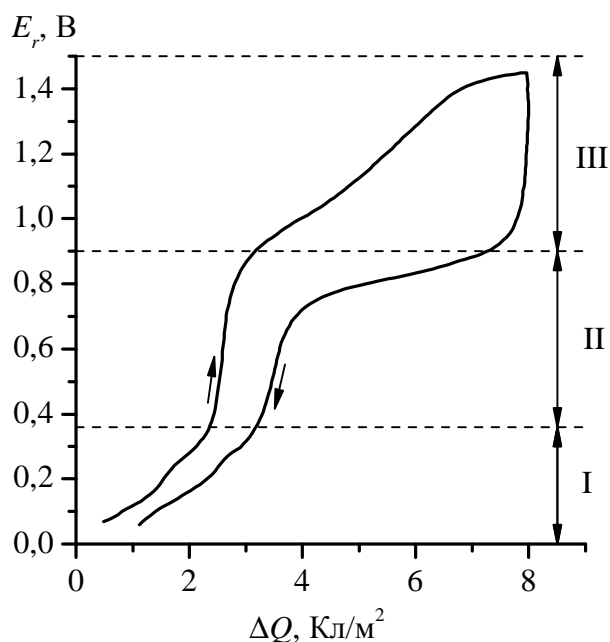


Рис. 1. Кривая заряжения платинового электрода в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
I – водородная область; II – область двойного слоя; III – кислородная область

Заряд, сообщенный электроду в водородной области, затрачивается на изменение концентрации атомарного водорода и зарядение двойного слоя. Однако последняя составляющая обычно невелика:

$$\Delta Q = -\Delta A_{\text{H}}SF + \Delta qS \approx -\Delta A_{\text{H}}SF, \quad (1)$$

где  $\Delta A_{\text{H}}$  – изменение количества адсорбированного водорода, моль/см<sup>2</sup>;  $S$  – истинная площадь поверхности электрода, см<sup>2</sup>;  $\Delta q$  – изменение свободного заряда поверхности, Кл/см<sup>2</sup>.

Предполагается, что при давлении водорода равном 1 атм, что соответствует потенциалу электрода  $E_r = 0$  В, на каждом поверхностном атоме платины адсорбирован один атом водорода. Известно, что на каждом квадратном сантиметре поверхности поликристаллической платины находится  $\sim 1,31 \cdot 10^{15}$  атомов платины. Таким образом, при

известном количестве электричества  $\Delta Q_{\text{H}}^0$ , затраченном на адсорбцию (десорбцию) монослоя атомарного водорода, можно определить истинную площадь поверхность платинового электрода:

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}}, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Если обозначить количество электричества затраченное на адсорбцию (десорбцию) монослоя атомарного водорода на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности поликристаллической платины:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0 &= e \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = \\ &= 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 0,21 \text{ мКл/см}^2 = 210 \text{ мкКл/см}^2, \end{aligned} \quad (3)$$

то истинную поверхность поликристаллического платинового электрода можно определить также по формуле

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{\Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0}. \quad (4)$$

Зная истинную площадь поверхности электрода можно рассчитать фактор шероховатости:

$$f_{\text{ш}} = \frac{S}{S_{\text{r}}}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{r}}$  – геометрическая (видимая) площадь поверхности электрода.

Количество электричества  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  можно определить из кривой заряжения (граница между водородной областью и областью двойного слоя на рис.1) при введении поправки на заряжение двойного слоя и проведя экстраполяцию кривой заряжения к  $E_r = 0$  В. Методика расчета  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  будет приведена ниже в примере.

Ход кривой заряжения в водородной области в первом приближении можно считать линейным:

$$\Delta Q = kE_r. \quad (6)$$

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе зависит от давления водорода:

$$E_r = -0,029 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (7)$$

Поскольку заряд в водородной области пропорционален количеству адсорбированного водорода, то

$$-\Delta A_{\text{H}} SF \approx -k \cdot 0,029 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (8)$$

Из последнего соотношения следует, что количество адсорбированного водорода прямо пропорционально логарифму от давления водорода:

$$A_{\text{H}} \approx a + b \lg p_{\text{H}_2}. \quad (9)$$

Это означает, что адсорбция водорода на платине приближенно описывается логарифмической изотермой. Такая изотерма была выведена теоретически М. И. Темкиным на основе представления об энергетической неоднородности поверхности, а именно о линейном убывании теплоты адсорбции со степенью заполнения поверхности:

$$\theta = \text{const} + \frac{2,303}{f} \lg p_{\text{H}_2}, \quad (10)$$

где  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбированным атомарным водородом;  $f$  – фактор энергетической неоднородности поверхности.

Фактор неоднородности характеризует разницу теплот адсорбции водорода на центрах с максимальной и минимальной теплотами адсорбции.

Степень заполнения поверхности при данном потенциале электрода (давлении водорода) может быть выражена как

$$\theta = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{H}}}{\Delta Q_{\text{H}}^0}, \quad (11)$$

где  $\Delta Q_{\text{H}}$  – заряд затраченный на десорбцию атомарного водорода при данном потенциале электрода, Кл.

*Метод линейной вольтамперометрии.* В последнее время метод кривых заряжения потерял свое значение. Вместо него используют более чувствительный и удобный для интерпретации потенциодинамический метод, или метод линейной вольтамперометрии. Он состоит в наложении на электрод линейно изменяющегося во времени потенциала и измерении возникающего в цепи тока. Наиболее часто используют треугольную развертку потенциала, когда после достижения заданного значения потенциала направление развертки меняется на противоположное. В этом случае метод называется циклической вольтамперометрией.

При скоростях развертки потенциала до 50 мВ/с для записи  $I, E$ -

кривых можно использовать потенциометрический самописец. При скоростях развертки более 100 мВ/с необходимо использовать либо осциллограф, либо автоматизированные системы сбора данных на основе компьютера.

При потенциодинамических измерениях потенциал электрода зависит от времени:

$$E = E_n + vt, \quad (12)$$

где  $E_n$  – начальный потенциал, В;  $v$  – скорость развертки потенциала, В/с.

Измеряемый ток в потенциодинамическом методе прямо пропорционален емкости электрода и скорости развертки потенциала:

$$I = C \frac{dE}{dt} = Cv. \quad (13)$$

Потенциодинамические кривые эквивалентны дифференциалу кривых заряжения. Любой дифференциальный метод измерения является более чувствительным. Повышая скорость развертки, можно повысить чувствительность определения емкости.

Рассмотрим потенциодинамическую кривую платинового электрода в растворе серной кислоты (рис. 2). Условия снятия потенциодинамической кривой такие же, как и кривых заряжения. Но поскольку измерения проводятся в потенциостатических условиях, необходимо учитывать возможность искажения кривой вследствие омического падения потенциала между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом. Кончик капилляра должен быть максимально приближен к поверхности электрода и желательно использовать малые токи.

Сопоставляя данную кривую с кривой заряжения, отмечаем значительно более четко те же три участка: I – водородная область; II – двойнослойная область; III – кислородная область. На анодной кривой видны два пика окисления адсорбированного водорода (до потенциалов 0,4 В). В двойнослойной области анодной кривой (0,4–0,8 В) ток мал, не зависит от потенциала и затрачивается на заряжение двойного электрического слоя. Возрастание тока на анодной кривой при потенциалах больших 0,8 В связано с адсорбцией кислорода. Дальнейшее возрастание тока при потенциалах больших 1,45 В отвечает процессу выделения молекулярного кислорода. На катодной кривой наблюдается четкий максимум восстановления адсорбированного кислорода, слабо выраженная двойнослойная область и максимумы адсорбции водорода.

Здесь четко видно, что водородный участок имеет сложное строение: состоит из двух максимумов. Причем важно отметить, что катодные и анодные участки кривых в водородной области практически симметричны, что указывает на обратимый характер адсорбции водорода. Максимумы при менее анодном потенциале называют максимумами слабо связанного водорода, а более анодные максимумы соответствуют более прочно связанному водороду.

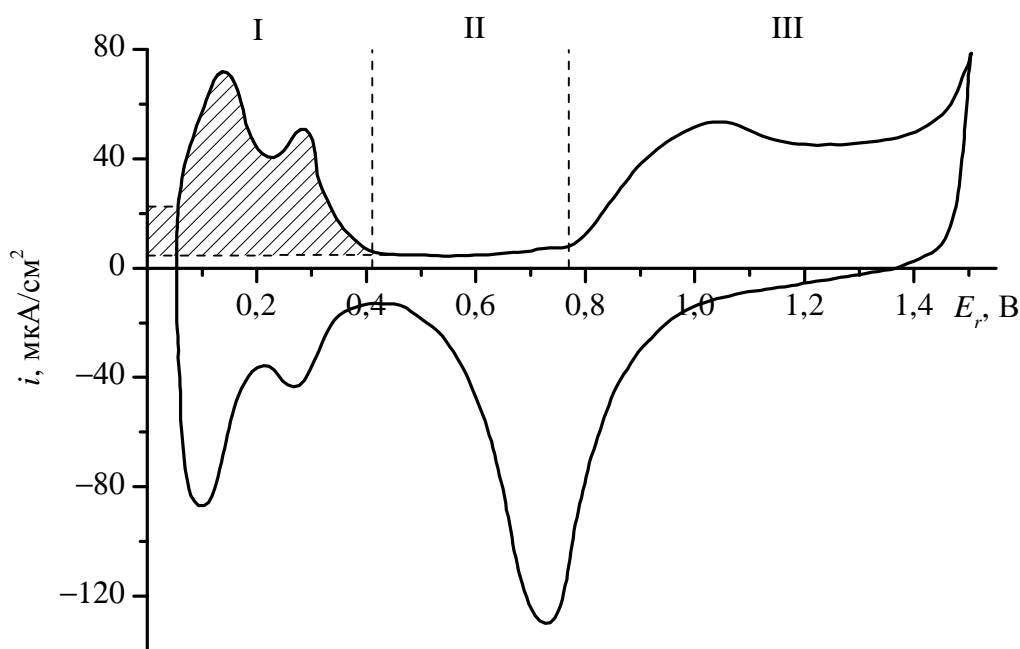


Рис. 2. Анодная и катодная потенциодинамические кривые поликристаллического платинового электрода в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50 мВ/с

Максимумы адсорбции и десорбции кислорода сильно отличаются как по положению на оси потенциалов, так и по форме, что указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

Интегрированием анодной и катодной ветви потенциодинамической кривой можно получить кривую заряжения при прямом и обратном ходе соответственно (рис. 1). При этом количество электричества, сообщенное электроду при данном потенциале электрода  $E_r$  будет равно

$$\Delta Q = \frac{A}{v}. \quad (14)$$

где  $A$  – площадь под участком потенциодинамической кривой, распо-

ложенным левее данного значения потенциала  $E_r$ . А·В.

Для расчета величины  $\Delta Q_H^0$  исходя из анодной потенциодинамической кривой необходимо вычислить площадь под водородным участком кривой. Однако требуется введение поправки на зарядение двойного электрического слоя и на экстраполяцию начального участка кривой заряжения до  $E_r = 0$  В. Поправку на зарядение двойного слоя можно сделать ограничив снизу площадь горизонтальной прямой с током, равным току в двойнослойной области. Линейная экстраполяция начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В, соответствует учету площади заштрихованного участка на рис. 2, расположенного левее  $E_r = 0,05$  В. Такая экстраполяция может быть легко осуществлена при выполнении процедуры численного интегрирования потенциодинамической кривой в рассматриваемом ниже примере.

**Пример 1.** В таблице 1 представлены численные значения тока и потенциала водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой поликристаллического платинового электрода (рис. 2) в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Используя эти данные: а) рассчитать истинную площадь и фактор шероховатости поверхности электрода, если геометрическая площадь поверхности равна 0,8 см<sup>2</sup>; б) построить изотерму адсорбции водорода ( $\theta - \lg p_{H_2}$ ) и рассчитать фактор энергетической неоднородности поверхности электрода; в) построить кривую заряжения ( $E_r - \Delta Q$ ).

Таблица 1

Значения потенциала и тока водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой, полученной на поликристаллической платине в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

$E_r$ , В	$I$ , мкА	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$E_r$ , В	$I$ , мкА
0,06	28,4	0,22	40,6	0,38	10,1
0,08	45,5	0,24	41,2	0,40	7,0
0,10	57,3	0,26	46,1	0,42	5,6
0,12	67,8	0,28	50,7	0,44	5,1
0,14	71,6	0,30	47,6	0,46	4,9
0,16	67,3	0,32	28,4	0,48	4,9
0,18	52,8	0,34	20,0	0,50	4,9
0,20	44,0	0,36	14,0		

*Решение.* Проведем численное интегрирование участка кривой методом трапеций. Процедуру расчета представим в табличном виде

(таблица 2). Также в таблице 2, приведем расчет данных, необходимых для построения изотермы адсорбции водорода (значения степени заполнения поверхности адсорбированным водородом и десятичного логарифма от давления водорода).

Таблица 2

Расчетная таблица численного интегрирования и данных, необходимых для построения изотермы адсорбции водорода.

№	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$I_\Phi$ , мкА	$\Delta Q_i$ , мкКл	$\Delta Q_H$ , мкКл	$\theta$	$\lg p_{H_2}$
1	0,00	--	--	0,00	0,00	1,00	0,00
2	0,02	--	--	12,82	12,82	0,96	-0,69
3	0,04	--	--	12,82	25,64	0,91	-1,38
4	0,06	28,4	23,5	12,82	38,46	0,87	-2,07
5	0,08	45,5	40,6	12,82	51,28	0,83	-2,76
6	0,10	57,3	52,4	18,60	69,88	0,76	-3,45
7	0,12	67,8	62,9	23,06	92,94	0,68	-4,14
8	0,14	71,6	66,7	25,92	118,86	0,60	-4,83
9	0,16	67,3	62,4	25,82	144,68	0,51	-5,52
10	0,18	52,8	47,9	22,06	166,74	0,43	-6,21
11	0,20	44,0	39,1	17,40	184,14	0,38	-6,90
12	0,22	40,6	35,7	14,96	199,10	0,33	-7,59
13	0,24	41,2	36,3	14,40	213,50	0,28	-8,28
14	0,26	46,1	41,2	15,50	229,00	0,22	-8,97
15	0,28	50,7	45,8	17,40	246,40	0,16	-9,66
16	0,30	47,6	42,7	17,70	264,10	0,10	-10,34
17	0,32	28,4	23,5	13,24	277,34	0,06	-11,03
18	0,34	20,0	15,1	7,72	285,06	0,03	-11,72
19	0,36	14,0	9,1	4,84	289,90	0,02	-12,41
20	0,38	10,1	5,2	2,86	292,76	0,01	-13,10
21	0,40	7,0	2,1	1,46	294,22	0,00	-13,79
22	0,42	5,6	0,7	0,56	294,78	0,00	-14,48
23	0,44	5,1	0,2	0,18	294,96	0,00	-15,17
24	0,46	4,9	0,0	0,04	295,00	0,00	-15,86
25	0,48	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	-16,55
26	0,50	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	-17,24

Для решения первого пункта задачи (а) необходимо рассчитать величину  $\Delta Q_H^0$  для чего необходимо использовать первых пять столбцов таблицы 2 (кроме порядкового номера):  $E_r$ ,  $I$ ,  $I_\Phi$ ,  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q_H$ . При интегрировании кривой необходимо сделать поправку на заряджение двойного слоя. Для этого в таблице 2 присутствует столбец  $I_\Phi$  – фарадеевский ток, затрачиваемый на процесс десорбции водорода. Значе-



ния фарадеевского тока находятся вычитанием из общего тока, тока заряжения двойного электрического слоя (в соответствии с рис. 2):

$$I_{\Phi} = I - I_{\text{дЭС}},$$

где  $I_{\text{дЭС}}$  – ток заряжения двойного электрического слоя. Этот ток равен току в двойнослойной области анодной потенциодинамической кривой. Двойнослойная область находится в диапазоне  $E_r$  от ~0,4 до 0,8 В. Согласно исходным данным задачи (столбцы  $E_r$ , и  $I$  в таблице 2) видно, что при  $E_r > 0,4$  В ток постепенно уменьшается до постоянного значения 4,9 мкА. Это значение можно взять в качестве тока заряжения двойного слоя:

$$I_{\text{дЭС}} = 4,9 \text{ мкА}.$$

Интегрирование кривой необходимо проводить по величине  $I_{\Phi}$ . Столбцы  $\Delta Q_i$ , и  $\Delta Q_n$  в таблице 2 используются для проведения численного интегрирования методом трапеций. Значение  $\Delta Q_i$  представляет собой выраженную в электрических единицах площадь под участком потенциодинамической кривой, ограниченным двумя соседними значениями  $E_r$ , расположенными в строках с индексами  $i-1$  и  $i$ . Для расчета  $\Delta Q_i$  использована формула метода трапеций:

$$\Delta Q_i = \frac{(I_{\Phi})_i + (I_{\Phi})_{i-1}}{2\nu} \Delta E_r,$$

где  $\Delta E_r$  – разность значений  $E_r$  в строках  $i$  и  $i-1$ , одинаковая для всех строк в таблице 2 и равная 0,02 В;  $\nu$  – скорость развертки потенциала, равная согласно условию 0,05 В/с.

При интегрировании потенциодинамической кривой для расчета величины  $\Delta Q_n^0$  необходимо провести линейную экстраполяцию начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В. Для этого в начало таблицы 2 добавлены три строчки со значениями  $E_r$  равномерно снижающимися с шагом 0,02 В до 0 В. По формуле трапеций можно рассчитать значения  $\Delta Q_i$  начиная только с 5-ой строки в таблице 2. Линейная экстраполяция означает, что значения приращений заряда через равные интервалы  $E_r$  должны быть одинаковы. Поэтому значения  $\Delta Q_i$  в строках 4-2 были приравнены значению в 5-ой строке равному 12,82 мкКл.

$\Delta Q_n$  представляет собой заряд, затраченный на десорбцию атомарного водорода при данном потенциале электрода  $E_r$ . Значение  $\Delta Q_n$  в каждой  $n$ -ой строке таблицы 2 вычисляется как сумма значений  $\Delta Q_i$

в строках от первой до  $n$ -ой включительно:

$$(\Delta Q_H)_n = \sum_{j=1}^n \Delta Q_j.$$

Тогда величина  $\Delta Q_H^0$  будет равна значению  $\Delta Q_H$  в последней строке таблицы 2. В нашем случае

$$\Delta Q_H^0 = 295 \text{ мкКл.}$$

Теперь можно рассчитать истинную площадь поверхности электрода по формуле (4):

$$S = \frac{295}{210} = 1,40 \text{ см}^2.$$

Поскольку геометрическая площадь поверхности электрода равна  $0,8 \text{ см}^2$ , то фактор шероховатости будет равен:

$$f_{\text{ш}} = \frac{1,40}{0,8} = 1,75.$$

Для решения пункта (б) задачи – построения изотермы адсорбции водорода – в расчетную таблицу необходимо добавить два столбца: степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом  $\theta$ , и десятичный логарифм от давления водорода  $\lg p_{\text{H}_2}$ . Значения  $\theta$  рассчитываются по формуле (11), а  $\lg p_{\text{H}_2}$  можно выразить из формулы (7), через соответствующие значения  $E_r$ :

$$\lg p_{\text{H}_2} = -\frac{E_r}{0,029}.$$

График изотермы адсорбции будет иметь вид, представленный на рис. 3. Этот график можно представить либо на «миллиметровке», либо в виде компьютерной распечатки.

Аппроксимацией этой изотермы прямой линией в интервале степеней заполнения от 0,2 до 0,8 можно рассчитать фактор энергетической неоднородности в соответствии с уравнением (10). Линейную аппроксимацию желательно провести по методу наименьших квадратов используя какую-нибудь компьютерную программу, например, «Microsoft Excel». На рис. 3 представлена такая прямая линия, полученная с помощью компьютерной программы «Origin». Тангенс угла наклона этой прямой равен 0,098. Тогда фактор энергетической неод-

породности согласно уравнению (10) будет равен:

$$f = \frac{2,303}{0,098} = 23,5.$$

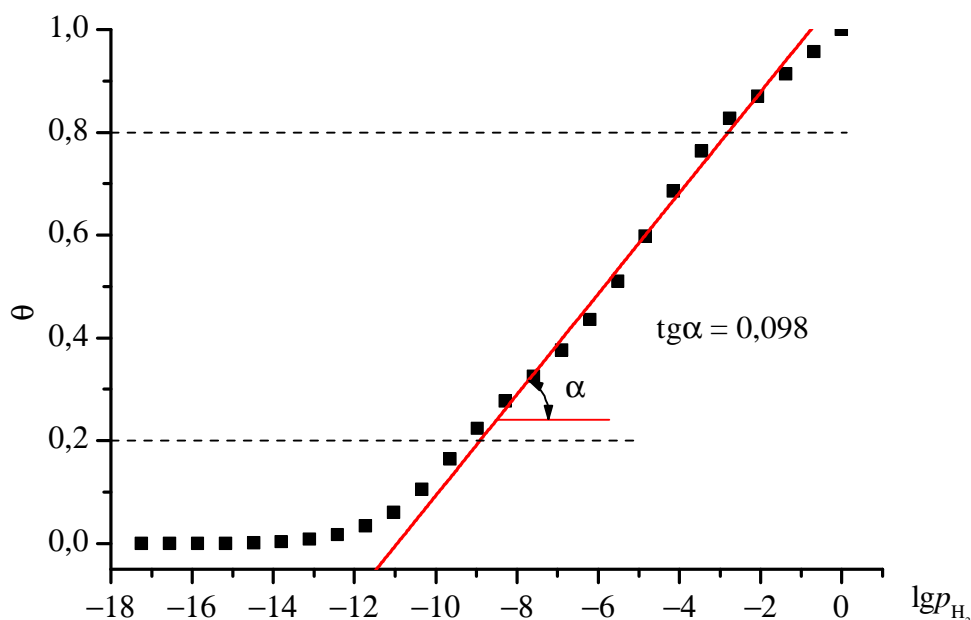


Рис. 3. Изотерма адсорбции атомарного водорода на платиновом электроде.

При использовании «миллиметровки» необходимо вблизи точек из диапазона  $\theta$  от 0,2 до 0,8 провести прямую линию, так, чтобы она проходила как можно ближе к этим точкам. Тангенс угла наклона этой прямой можно рассчитать, построив прямоугольный треугольник с гипотенузой, лежащей на данной прямой.

Для построения кривой заряжения (пункт (в) задачи) необходимо провести интегрирование участка потенциодинамической кривой заданного табл 1 без учета поправок на заряжение двойного электрического слоя и линейной экстраполяции начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В. Для этого в расчетной таблице 3 необходимо только 4 столбца:  $E_r$ ,  $I$ ,  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q$ . Причем значения  $\Delta Q_i$  рассчитываются по формуле трапеций с использованием значений общего тока  $I$ :

$$\Delta Q_i = \frac{I_i + I_{i-1}}{2\nu} \Delta E_r.$$

Значения  $\Delta E_r$  и  $\nu$ , такие же как и ранее, 0,02 В и 0,05 В/с, соответственно.

Величина  $\Delta Q$  представляет собой заряд, сообщенный электроду при поляризации до данного значения потенциала электрода  $E_r$ . Он вычисляется аналогично величине  $\Delta Q_n$ , т.е. значение  $\Delta Q$  в  $n$ -ой строке таблицы 3 равно сумме значений  $\Delta Q_i$  в строках от первой до  $n$ -ой:

$$(\Delta Q)_n = \sum_{j=1}^n \Delta Q_j.$$

Таблица 3

Расчетная таблица численного интегрирования для построения кривой заряжения.

№	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$\Delta Q_i$ , мкКл	$\Delta Q$ , мкКл
1	0,06	28,4	0,00	0,00
2	0,08	45,5	14,78	14,78
3	0,10	57,3	20,56	35,34
4	0,12	67,8	25,02	60,36
5	0,14	71,6	27,88	88,24
6	0,16	67,3	27,78	116,02
7	0,18	52,8	24,02	140,04
8	0,20	44,0	19,36	159,40
9	0,22	40,6	16,92	176,32
10	0,24	41,2	16,36	192,68
11	0,26	46,1	17,46	210,14
12	0,28	50,7	19,36	229,50
13	0,30	47,6	19,66	249,16
14	0,32	28,4	15,20	264,36
15	0,34	20,0	9,68	274,04
16	0,36	14,0	6,80	280,84
17	0,38	10,1	4,82	285,66
28	0,40	7,0	3,42	289,08
19	0,42	5,6	2,52	291,60
20	0,44	5,1	2,14	293,74
21	0,46	4,9	2,00	295,74
22	0,48	4,9	1,96	297,70
23	0,50	4,9	1,96	299,66

Кривая заряжения, соответствующая данному участку потенциодинамической кривой будет иметь вид, представленный на рис. 4.

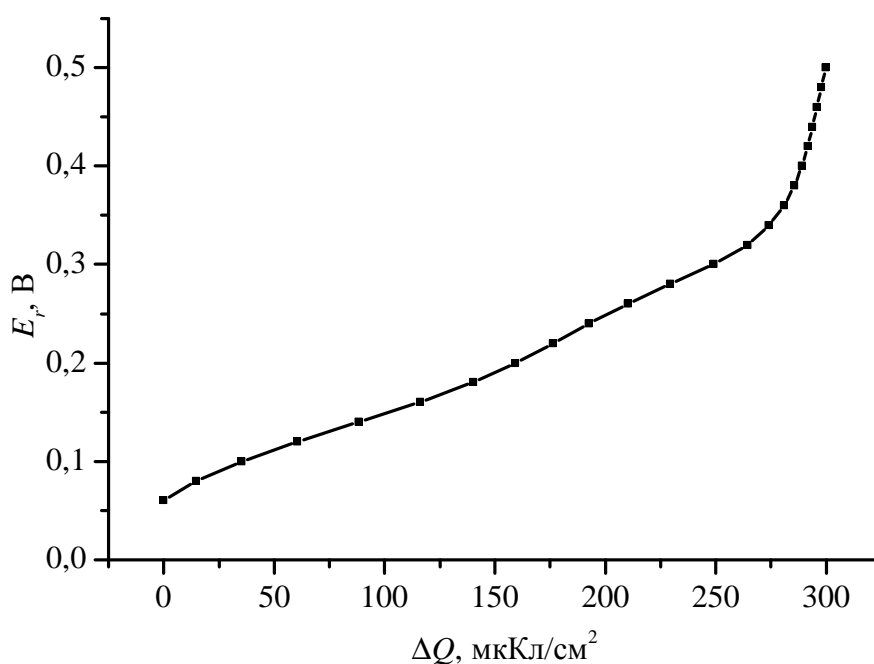


Рис. 4. Кривая заряжения, соответствующая данному участку потенциодинамической кривой.

Кривую заряжения можно представить как на «миллиметровке», так и в виде компьютерной распечатки.

- Ответ:**
- а)  $S = 1,40 \text{ см}^2$ ;  $f_{\text{ш}} = 1,75$ .
  - б) рис. 3;  $f = 23,5$ .
  - г) рис. 4.

Расчеты, аналогичные приведенным в примере 1, можно провести используя водородный участок катодной ветви потенциодинамической кривой. Для этого необходимо вычислить площадь (рис. 5) ограниченную снизу катодной ветвью потенциодинамической кривой ( $E_r < 0,4 \text{ В}$ ), а сверху – горизонтальной прямой с током, равным току в двойнослойной области ( $0,4 < E_r < 0,45 \text{ В}$ ). Линейная экстраполяция начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0 \text{ В}$ , соответствует учету площади заштрихованного участка на рис. 5, при  $E_r < 0,05 \text{ В}$ . Поскольку катодный ток – отрицательный, а количества электричества в расчетной таблице  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q$  и  $\Delta Q_{\text{н}}$  желательно чтобы были положительными, то при расчете величину  $\Delta Q_i$  брать по модулю. В качестве тока заряжения двойного слоя  $I_{\text{дэс}}$  следует брать наименьшее значение катодного тока в области потенциалов двойного слоя

( $0,4 < E_r < 0,45$  В) катодной ветви потенциодинамической кривой.

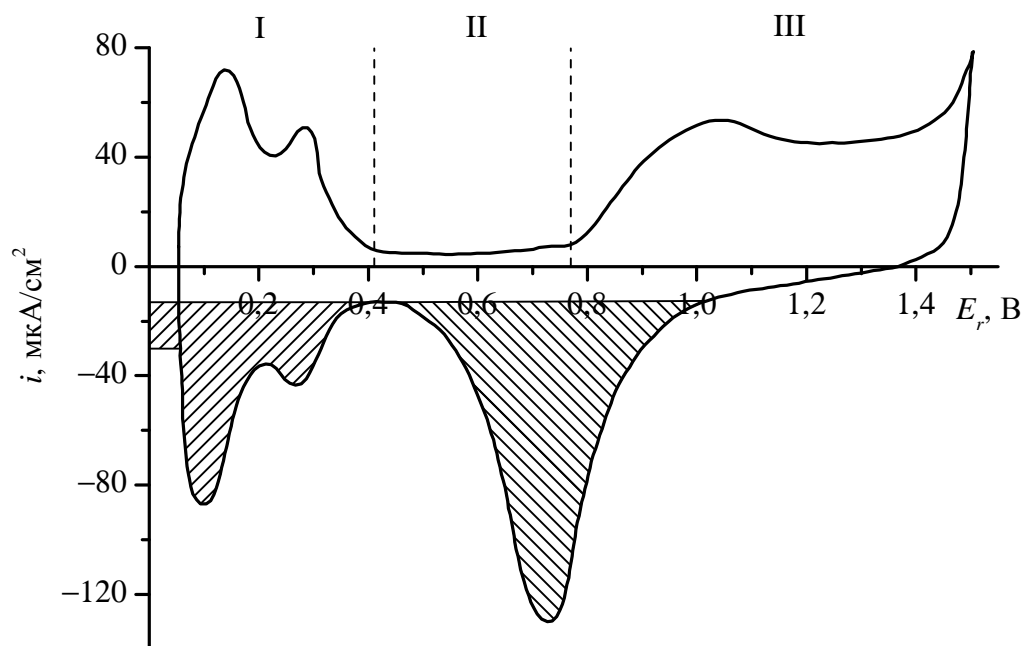


Рис. 5. Потенциодинамическая кривая поликристаллического платинового электрода в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50 мВ/с (к расчету заряда адсорбции водорода и десорбции кислорода)

На катодной ветви потенциодинамической кривой четко проявляется максимум тока в области потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0$  В, соответствующий десорбции атомарного кислорода (рис. 5). Предполагая, что при поляризации до потенциала  $E_r = 1,5$  В атомарный кислород адсорбируется в виде монослоя, причем на один атом платины приходится один атом кислорода, по количеству электричества, затраченному на десорбцию кислорода  $\Delta Q_O^0$  (заштрихованная площадь в диапазоне потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0$  В на рис. 5) можно рассчитать истинную площадь поверхности электрода и фактор шероховатости по формуле (5). Поскольку при десорбции одного атома кислорода высвобождается 2 электрона и на  $1 \text{ см}^2$  поверхности поликристаллической платины содержится  $\sim 1,31 \cdot 10^{15}$  атомов платины, истинную площадь поверхности электрода можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{\Delta Q_O^0}{2 \cdot e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}}, \quad (15)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Если обозначить количество электричества, затраченное на десорбцию монослоя атомарного кислорода на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности поликристаллической платины:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{O(Ртполи)}}^0 &= 2 \cdot e \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = \\ &= 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 0,42 \text{ мКл/см}^2 = 420 \text{ мкКл/см}^2, \end{aligned} \quad (16)$$

то истинную поверхность поликристаллического платинового электрода можно определить также по формуле

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{O}}^0}{\Delta Q_{\text{O(Ртполи)}}^0}. \quad (17)$$

Величину  $\Delta Q_{\text{O}}^0$  рассчитывают интегрированием участка катодной ветви потенциодинамической кривой в интервале потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0 \text{ В}$  с учетом поправки на зарядение двойного слоя (рис. 5). Процедуру расчета можно провести аналогично примеру 1. В расчетную таблицу вместо величины  $\Delta Q_{\text{H}}$  включить величину  $\Delta Q_{\text{O}}$ , которая будет рассчитываться точно также. При этом нет необходимости проводить линейную экстраполяцию на  $E_r = 0 \text{ В}$ . При расчете значения  $\Delta Q_i$  следует брать по модулю.

Ток заряжения двойного электрического слоя  $I_{\text{дЭС}}$  в рассматриваемом случае - наименьшее значение катодного тока в области потенциалов двойного слоя ( $0,4 < E_r < 0,45 \text{ В}$ ) катодной ветви потенциодинамической кривой.