

# Structure of double electrical layer on Pb electrode in methanesulphonic solutions

Anna Kityk, Vyacheslav Protsenko,  
Felix Danilov

Department of Physical Chemistry,  
Ukrainian State Chemical Technology University,  
UKRAINE, Dnipropetrovsk, Gagarin Ave., 8,  
E-mail: kityk\_anna@mail.ru

Zero charge potential (zcp) of a lead electrode in methanesulphonate solution was determined by measuring the differential capacitance; it was equal to -0,69 V. The value of the zcp was found to be independent of the methanesulphonate solution concentration. This fact indicates that methanesulphonic-anions do not adsorb specifically on the lead.

In order to confirm this assumption, the differential capacitance curves were compared for the lead electrodes both in sulphate and in methanesulphonate solutions. Curves obtained proved to coincide perfectly.

The values of zcp of the lead electrode in these solutions differ by 0.02 V. We may assert that the methanesulphonic anions have a little specific adsorbability, just alike the sulfate anions.

Based on the Parsons-Zobel method, we showed that the experimental data corresponded to the Graham electric double layer theory.

# Будова подвійного електричного шару на свинцевому електроді у метилсульфонатних розчинах

А.А. Кітик, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов

Кафедра фізичної хімії,  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, УКРАЇНА, м. Дніпропетровськ,  
пр. Гагаріна 8, E-mail: kityk\_anna@mail.ru

*Методом вимірювання диференціальної ємності визначено величину потенціалу нульового заряду Рb-електроду у метилсульфонатному розчині -0,69 В. Виявлено, що метилсульфонатні аніони характеризуються незначною адсорбцією на свинцевому електроді. Показано, що будова подвійного електричного шару на свинці у метилсульфонатному розчині подібна до ПЕШ у сульфатному розчині.*

**Ключові слова** – метилсульфонатний розчин, ПЕШ, потенціал нульового заряду, адсорбція, свинцевий електрод.

## I. Вступ

Раніше вивчення будови ПЕШ та адсорбції органічних добавок проводилось в основному на ртуті, проте є ряд робіт, які виконано на твердих електродах [1–4]. Значна частина результатів по адсорбції для різних класів органічних сполук зібрана для водних розчинів фторидів, сульфатів та перхлоратів. Дослідження характеристик ПЕШ та адсорбції органічних сполук у водних метилсульфонатних розчинах не було проведено, але являє значний теоретичний інтерес.

У данній роботі методом вимірювання диференційної ємності проводилося вивчення характеристик ПЕШ на свинцевому електроді у метилсульфонатному розчині.

## II. Результати та їх обговорення

На рис.1 представлено криві диференційної ємності свинцевого електроду у метилсульфонатних розчинах різної концентрації.

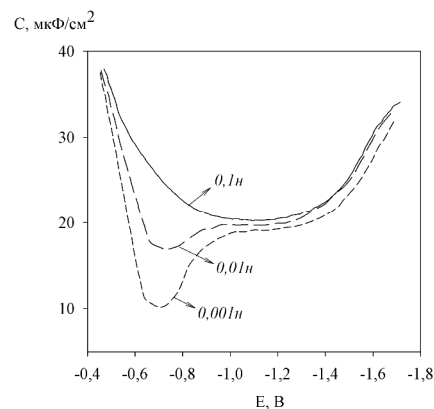


Рис. 1. Криві диференційної ємності Рb-електроду у розчинах  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  різної концентрації

Виявлено, що мінімум ємності Pb – електрода, котрий з'являється при концентрації електроліту 0,01 М, відповідає потенціалу  $E_{q=0} = -0,69$  В та не змінюється при подальшому розведенні розчину.

Для того щоб перевірити відповідність цієї величини потенціалу нульового заряду, ми обрали зручний графічний метод Парсонса та Цобеля. Відповідно до цього методу будується залежність експериментальних величин  $1/C$  від розрахованих  $1/C_2$  при сталому потенціалі. Представлені залежності рис. 2 лінійні з тангенсом кута нахилу близьким до 1, що підтверджує відповідність наших експериментальних даних теорії подвійного електричного шару Грема [5].

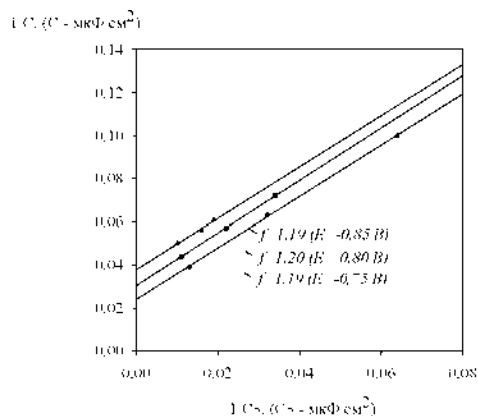


Рис. 2. Залежність  $1/C$  від  $1/C_2$  свинцевого електрода у метилсульфонатних розчинах при різних потенціалах

Лінійний характер залежностей рис. 2 та отримані величини нахилів, а також незалежність  $E_{q=0}$  від концентрації метилсульфонатного розчину свідчать про відсутність значної специфічної адсорбції досліджуваних аніонів.

Необхідно звернути увагу на наступну обставину: отримане значення потенціалу нульового заряду свинцевого електрода виявилось декілька більш від'ємним аніж значення, яке наведено у літературі для поверхнево неактивного розчину NaF [6]. Пояснити цю різницю у величинах  $E_{q=0}$  можна, проаналізувавши умови проведення експериментів. У даній роботі використовували гальванічне свинцеве покриття, яке на відміну від оплавленого свинцю напевно текстуроване, тобто для нього притаманний вихід на поверхню певних кристалічних граней, які відрізняються потенціалом нульового заряду. Тому ми припускаємо, що різниця у природі робочих електродів, яку ми спостерігаємо, і є причиною неспівпадіння наших результатів з літературними даними.

Відомо, що сульфат аніони характеризуються дуже невеликою специфічною адсорбованістю. Для того щоб перевірити наявність специфічної адсорбції у випадку електроліту, що містить метилсульфонатні іони, ми порівняли криві диференційної ємності свинцевого електрода для сульфатного та метилсульфонатного розчинів (рис. 3). Криві диференційної ємності для цих двох розчинів практично співпали, а потенціали нульового заряду відрізняються лише на

0,02 В. Схожість результатів для цих двох розчинів легко пояснити близькістю у будові та природі аніонів.

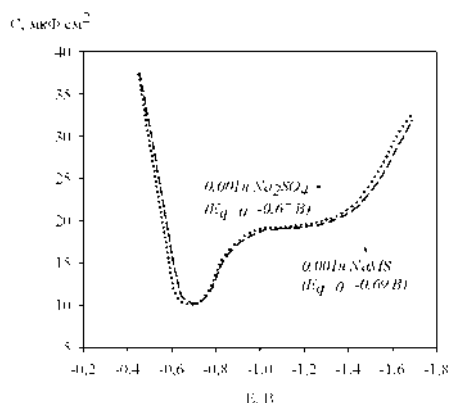


Рис. 3. Криві диференційної ємності Pb-електроду у метилсульфонатному та сульфатному розчинах

Результати, представлені на рис. 3, дають змогу переконатися, що метилсульфонатні аніони, як і сульфатні, не проявляють значної специфічної адсорбції на свинцевому електроді.

## Висновок

Визначено потенціал нульового заряду свинцевого електрода у метилсульфонатному розчині (-0,69 В). Встановлено, що метилсульфонатні аніони характеризуються незначною специфічною адсорбованістю на свинці. Показано, що вплив метилсульфонатних іонів на будову ПЕШ на свинцевому електроді подібний до впливу сульфатних аніонів.

## Література

- [1] Рыбалка К.В. Изучение строения двойного электрического слоя на свинцовом электроде методом измерения дифференциальной емкости. / К.В. Рыбалка, Д.И. Лейкис // Электрохимия, 1967. – Т. 3. – В. 3. – С. 383–386.
- [2] Бартенев В.Я. Строение двойного слоя на олове в разбавленных растворах. / В.Я. Бартенев, Э.С. Севастьянов, Д.И. Лейкис // Электрохимия, 1970. – Т. 6. – В. 12. – С. 1868–1870.
- [3] Севастьянов Э.С. Измерение дифференциальной емкости двойного слоя на монокристалле серебра в разбавленном растворе сульфата натрия. / Э.С. Севастьянов, Т. Витанов // Электрохимия, 1967. – Т. 3. – В. 3. – С. 402.
- [4] Рыбалка Л.Е. Изучение адсорбции алифатических спиртов на полированном кадмиевом электроде. / Л.Е. Рыбалка, Б.Б. Дамаскин, Д.И. Лейкис // Электрохимия, 1973. – Т. 9. – В. 3. – С. 414–417.
- [5] Фрумкин А.Н. Потенциал нулевого заряда. / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1979. – С. 120.
- [6] Фрумкин А.Н. Двойной слой и электродная кинетика / А.Н. Фрумкин, В.Н. Андреев, Б.Б. Дамаскин. – М.: Наука, 1981. – С. 103.