

Т. В. КАЛИШ и Р. Х. БУРШТЕЙН

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПЛАТИНЕ, НА КОНТАКТНУЮ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 23 X 1951)

При изучении адсорбции кислорода на платине Лэнгмюр (1) пришел к выводу, что при 360° на платине адсорбируется монослой кислорода. В более позднем исследовании Рейшауера (2) было показано, что при повышенных температурах (от 120 до 800°) на платине адсорбируется до 5 молекулярных слоев кислорода в расчете на видимую поверхность. Влияние адсорбции кислорода на электрохимические свойства платины изучалось в ряде работ А. Н. Фрумкина и сотрудников. Так, в работе (3) электрохимически было определено количество кислорода, адсорбируемое на платине при прогревании ее на воздухе при 900° . Авторы приходят к выводу о проникновении кислорода в глубокие слои металла. Сведения о характере взаимодействия кислорода с поверхностью могут быть получены при исследовании влияния адсорбированного на платине кислорода на фотоэлектрические, термоионные свойства платины, а также на контактную разность потенциалов (к. р. п.). По данным Шаафа (4), соприкосновение восстановленной платины с кислородом приводит к уменьшению фоточувствительности платины и к полному исчезновению ее после прокаливании платины в кислороде.

В данной работе количественно исследовано влияние кислорода, адсорбированного на платине, на к. р. п. в интервале температур 20 — 800° . Измерение к. р. п. в настоящей работе производилось термоэлектронным способом по методике, описанной в работе (5). Эта методика позволяет сочетать измерения к. р. п. с измерениями адсорбции на металлической поверхности.

В рабочем состоянии прибор, в котором измеряется к. р. п., представлял собой диод с платиновым анодом и подвижным катодом из вольфрама. В качестве анода в наших измерениях применялась платиновая пластинка из платиновой жести с видимой поверхностью $10,6$ см² или платиновая проволока с поверхностью $4,2$ см². Температура платины во время опытов измерялась по термопаре, припаянной к платиновой пластинке, или по измерению сопротивления платиновой проволоки.

Перед снятием характеристик для чистой платины последняя дважды восстанавливалась в водороде при 400° и давлении $0,5$ атм. После восстановления водород откачивался при 400° и платина продолжительное время обезгаживалась. Нагревание платиновой пластинки производилось токами высокой частоты при температуре 1200° . Платиновая проволока нагревалась током до температуры 1050 — 1100° . Характеристики диода снимались в условиях высокого вакуума при давлении меньше, чем 10^{-6} мм рт. ст. После снятия характеристики диода для чистого металла платина нагревалась до нужной температуры, в систему впускалась определенная порция кислорода и измерялось количество адсорбированного на платине кислорода объемным методом. После адсорбции нужного количества кислорода нагрев платины выключался, а платина

охлаждалась до комнатной температуры. Остаток газа откачивался, и снималась характеристика для платины, на которой адсорбировано данное количество кислорода.

Из полученных данных следует, что при комнатной температуре при давлении 0,1 мм на платине адсорбируются доли монослоя кислорода. С повышением температуры от 200 до 800° увеличивается количество поглощенного кислорода, достигая сотен монослоев. С повышением температуры значительно увеличивается скорость поглощения. Адсорбцию кислорода мы производили отдельными порциями, после поглощения каждой порции кислорода производилось измерение к. р. п. Общее количество

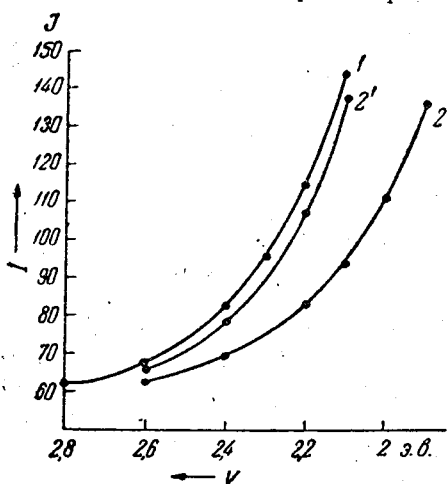


Рис. 1. Характеристики: 1—чистая Pt; 2—Pt + $17,5 \cdot 10^{15}$ молекул $O_2/\text{см}^2$; 2'—характеристика 2 через 11 час.

поглощенного кислорода при 800° в наших опытах соответствовало более, чем 300 монослоям. Возможность поглощений платиной таких больших количеств кислорода, которое не наблюдалось в прежних работах, объясняется, очевидно, тем, что в наших опытах платина обезгаживалась при значительно более высоких температурах, чем в работах Рейшауера.

Незначительное поглощение кислорода при комнатной температуре не изменяет к. р. п.

На рис. 1 представлены характеристики диода, снятые для чистой платины и платины, которая поглотила $17,5 \cdot 10^{15}$ молекул $O_2/\text{см}^2$ при 200°. Как видно из рис. 1, 2, адсорбция кислорода уменьшает ток эмиссии, что соответствует увеличению работы выхода электрона на

0,2 эв. Однако через 11 час. это увеличение работы выхода электрона пропадает, и характеристика для платины, которой поглощен кислород (2'), практически совпадает с характеристикой чистой платины.

Если после этого платина поглотит новую порцию кислорода так, что общее количество его составит $41,2 \cdot 10^{15}$ молекул/ см^2 , снова происходит сдвиг характеристики на 0,2 эв в сторону увеличения работы выхода электрона, исчезающий через 12 час. Небольшие количества кислорода (от $3 \cdot 10^{15}$ до $20 \cdot 10^{15}$ молекул/ см^2), поглощенного платиной, не изменяют работы выхода электрона из платины.

При поглощении больших количеств кислорода ($50 \cdot 10^{15}$; $80 \cdot 10^{15}$; $125 \cdot 10^{15}$; $158 \cdot 10^{15}$; $183 \cdot 10^{15}$; $200 \cdot 10^{15}$ молекул/ см^2) нами наблюдалось следующее явление: в первый момент после поглощения отмечалось сильное смещение характеристики в сторону увеличения работы выхода электрона, достигавшее в отдельных случаях увеличения работы выхода электрона на 1,5—1,8 эв. Это изменение работы выхода уменьшалось во времени и через 40—80 мин. достигало сравнительно устойчивого значения, соответствовавшего увеличению работы выхода электрона на 0,2—0,3 эв. Однако через большие промежутки времени (9—16 час.) и это изменение работы выхода электрона исчезало, и значение работы выхода становилось равным работе выхода из чистой платины.

На рис. 2 показаны характеристики, снятые через различные промежутки времени после поглощения $125 \cdot 10^{15}$ молекул $O_2/\text{см}^2$ при 400°. Уменьшение работы выхода электрона во времени для платины, которой поглощен кислород при 200 и 400°, связано, очевидно, с проникновением кислорода в глубь платины.

Из приведенных данных видно, что количество кислорода, изменяющее работу выхода электрона при 200° , совсем не влияет на работу выхода электрона при 400° ($17,1 \cdot 10^{15}$ молекул/см²). Возможно, что наблюдаемое различие в поведении кислорода, адсорбированного при 200 и 400° , связано с тем, что при 400° кислород настолько быстро уходит в глубь платины, что мы не успеваем измерить изменение работы выхода электрона. Однако с увеличением количества поглощенного кислорода, очевидно, происходит заполнение прилегающих к поверхности пла-

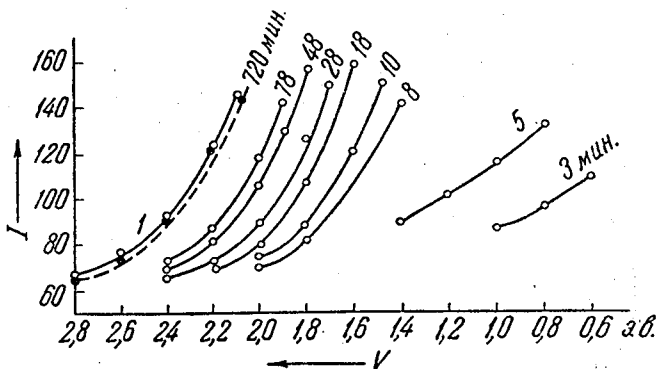


Рис. 2. Характеристика: 1 — чистая Pt; остальные характеристики Pt + $125 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см² через разные промежутки времени от 3 до 720 мин.

тины слоев и проникновение кислорода вглубь замедляется, что приводит к значительному изменению работы выхода электрона. Уменьшение работы выхода электрона во времени нельзя объяснить десорбцией продуктов распада высших окислов платины с ее поверхности, как это делалось рядом авторов (6), так как десорбции кислорода мы не наблюда-

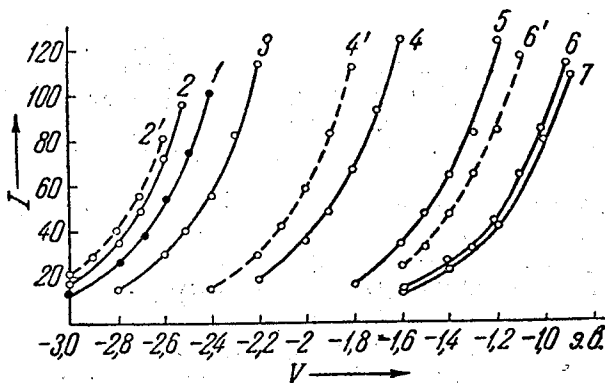


Рис. 3. Характеристики: 1 — чистая Pt; 2 — Pt + $8,5 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см²; 3 — Pt + $40,0 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см²; 4 — Pt + $97,8 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см²; 5 — Pt + $173 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см²; 6 — Pt + $233 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см²; 7 — Pt + $288 \cdot 10^{15}$ молекул O₂/см². 2', 4', 6' — характеристики, снятые через 11—12 час. после характеристик 2, 4, 6, полученных непосредственно после поглощения

дали. Кроме того, трудно предположить, что активированно адсорбированный при высоких температурах кислород будет десорбироваться с платины при комнатной температуре.

Иначе ведет себя кислород, поглощенный платиной при 800° . Результаты измерений одной из серий опытов, проведенных для выяснения влияния кислорода, поглощенного платиной при 800° , на к. р. п., показав-

ны на рис. 3. Как видно из этого рисунка, малые количества кислорода ($8 \cdot 10^{15}$ молекул/см²) уменьшают работу выхода электрона из платины на 0,1 эв. Увеличение количества поглощенного кислорода приводит к увеличению работы выхода электрона, которое при адсорбции $233 \cdot 10^{15}$ молекул/см² составляет 1,5 эв. Поглощение последующих количеств кислорода практически уже не изменяет работы выхода электрона.

При поглощении кислорода платиной при 800° нами также наблюдались изменения работы выхода электрона во времени. На рис. 3 кривыми 2', 4', 6' показаны характеристики диода, снятые через 11—12 час. после соответствующих характеристик 2, 4, 6, полученных непосредственно после поглощения кислорода.

Результаты нескольких серий опытов для 800° представлены на рис. 4, где по оси абсцисс отложены количества поглощенного кислорода, а по оси ординат — контактная разность потенциалов. Кривая 1

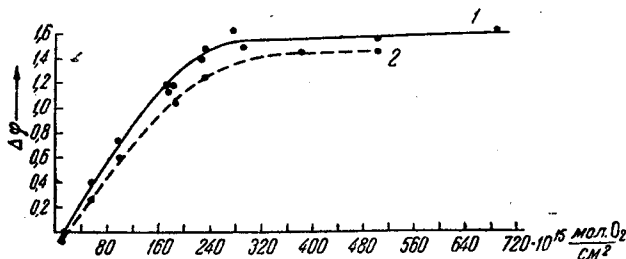


Рис. 4. Зависимость к. р. п. от количества поглощенного кислорода при 800° непосредственно после поглощения, 2 — через 12 час.

дает значения к. р. п., полученные непосредственно после поглощения определенного количества кислорода, кривая 2 — значения к. р. п., полученные спустя продолжительное время (12—15 час.) после поглощения. Эти результаты показывают, что при 800° изменяется характер связи кислорода с платиной. При этой температуре на поверхности платины остается адсорбированный кислород, который дает устойчивые изменения работы выхода электрона. Если допустить, что при образовании монослоя на поверхности платины контактная разность потенциалов принимает постоянное значение, то, рассматривая данные зависимости к. р. п. от количества поглощенного кислорода (рис. 4), приходится предположить, что при 800° почти весь поглощенный кислород проникает в глубь кристаллической решетки платины, оставляя лишь незначительную часть ($1,3 \cdot 10^{15}$ молекул/см²) прочно связанного с платиной кислорода на ее поверхности.

На основании наших данных можно считать, что линейная зависимость между количеством поглощенного кислорода и к. р. п. сохраняется до значений количеств поглощенного кислорода, примерно равных тому количеству, которое соответствует постоянному значению к. р. п. Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

Поступило
25 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918). ² H. Reischauer, Zs. phys. Chem., 26, 399 (1934). ³ А. Н. Фрумкин, Б. В. Эршлер и Г. В. Деборин, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 1065 (1937). ⁴ E. Schaaf, Zs. phys. Chem. 26, 413 (1934). ⁵ Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75 (1948). ⁶ Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, ЖФХ, 24, 214 (1950). ⁷ В. Ляшенко и А. Павленко, ЖТФ, 17, 1 (1947); H. Whalley and L. Jacobs, Proc. Roy. Soc., 140, 489 (1933).