

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Академик

А. Н. ФРУМКИН

В последние годы сильно возрос объем исследований, посвященных изучению механизма электродных процессов. Это вызвано рядом причин. Новые физические методы исследования, в первую очередь основанные на широком использовании электронной аппаратуры, позволили проникнуть в строение двойного электрического слоя и в механизм сложных электрохимических превращений. Применение представлений статистической физики и квантовой механики подняло теорию электрохимических процессов на новый уровень. Перед электрохимической теорией возник ряд новых задач в связи с развитием прикладной электрохимии (новые электрохимические источники тока, электрохимические преобразователи, электрохимическая обработка металлов и др.). В качестве примера, иллюстрирующего развитие современной теоретической электрохимии, я остановлюсь на исследовании строения границы раздела металл — электролит.

Теория электрохимического процесса, т. е. реакции, в которой участвуют как ионы или молекулы электролита, так и электроны металла, не может быть создана без понимания строения этой границы раздела и в особенности без учета существующего на ней электрического поля, напряжение которого доходит до десятков миллионов вольт на сантиметр. На поверхности металла имеется избыток или недостаток электронов по сравнению с их средним распределением в объеме металла; свободные заряды поверхности притягивают ионы противоположного знака из объема раствора. Таким путем образуются металлическая и ионная обкладки того, что принято называть двойным электрическим слоем, простейшей моделью которого является плоский конденсатор толщиной в несколько ангстрем.

В действительности, однако, строение электрического поля на границе раздела более сложно. В результате электростатического взаимодействия, с одной стороны, и теплового движения, — с другой, ионы частично подходят вплотную к металлу, образуя так называемый плотный или гельмгольцевский слой, а частично распределяются на расстояниях, возрастающих с повышением температуры и диэлектрической постоянной растворителя. В последнем случае они образуют диффузный слой, или слой Гуи. Средняя толщина диффузного слоя значительно больше толщины плотного и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита в растворе. Так, в водном растворе одно-одновалентного электролита, содержащего 10^{-2} моль/л, она составляет $3 \cdot 10^{-7}$ см.

Ионы, подошедшие вплотную к металлу, могут сохранить свою оболочку из молекул растворителя, например воды. Однако, если взаимодействие

между ионами и металлом определяется не только следующими законом Кулона притяжением между разноименными зарядами и отталкиванием между одноименными, но и химическими силами более сложной природы, ионы в гельмгольцевском слое могут потерять свою гидратную оболочку. В этом случае заряд ионов, которые принято называть «специфически адсорбированными», может превысить заряд поверхности металла. Последняя, таким образом, перезаряжается и притягивает ионы раствора, которые при отсутствии специфической адсорбции отталкивались бы. Так, у положительно заряженной поверхности ртути в растворе йодистого калия в результате специфической адсорбции анионов йода скапливаются и катионы калия; вместо двойного возникает тройной электрический слой.

Кроме зарядов поверхности и ионов раствора, в формировании двойного слоя участвуют и молекулы растворителя, в частности молекулы воды — диполи, отрицательный конец которых направлен в сторону атома кислорода. Часть находящихся в пределах гельмгольцевского слоя диполей принимает определенную ориентацию в зависимости от знака заряда поверхности.

Наконец, если в растворе присутствуют другие частицы, например молекулы какого-нибудь органического вещества, то они могут адсорбироваться на поверхности раздела, причем величина этой адсорбции зависит от величины заряда металла. Как известно, простейшие поверхностноактивные органические вещества, в том числе спирты жирного ряда, адсорбируются на границе между раствором и воздухом благодаря тому, что углеводородная цепь этих молекул выталкивается из объема раствора, ориентируясь наружу, в то время как полярная группа остается связанной с растворителем. Примерно так же происходит адсорбция таких молекул на границе между раствором и металлом, если последний не заряжен. Однако, если на поверхности металла имеются заряды, плотность которых достаточно велика, электрическое поле двойного слоя втягивает молекулы воды, а молекулы органического вещества выталкивает и они десорбируются.

Несколько иначе обстоит дело в случае молекул, содержащих много полярных функциональных групп, например глицерина. Такие молекулы из-за большого сродства полярных групп к воде лишь слабо или совсем не адсорбируются на свободной поверхности раствора, но заметно адсорбируются на границе раствора с незаряженным металлом, на которой они располагаются плоско. Благодаря такому расположению полярные группы приходят в соприкосновение с металлом и вступают с ним во взаимодействие. Специфическое взаимодействие с металлом особенно ярко проявляется при адсорбции ароматических соединений. Если металл не заряжен или заряжен положительно, π -электроны бензольного кольца, которое располагается параллельно границе раздела, оттягиваются к металлу и создают прочную адсорбционную связь. При возрастании отрицательного заряда ориентация адсорбированной молекулы меняется, бензольное кольцо принимает наклонное положение по отношению к поверхности и в конце концов молекула десорбируется.

До относительно недавнего времени положение с исследованным строением двойного слоя и явлений адсорбции на границе металл — раствор было не совсем удовлетворительным. Фактический материал, на котором создавалась теория этих явлений, был получен за немногими исключениями на основе измерений, сделанных с одним металлом — ртутью. Преимущества ртути определяются как ее жидким состоянием, благодаря которому поверхность однородна и может быть легко обновлена и очищена, так и тем, что на границе ртути с растворами электролитов в широком интервале потенциалов не происходит ни окисления металла, ни выделения водо-

рода из раствора. Эти особенности ртути сделали его излюбленным объектом для исследования явлений на границе между металлом и раствором и механизма электрохимических процессов (например, в полярографии).

Уже в конце прошлого столетия научились определять зависимость пограничного натяжения ртути — раствор от потенциала ртути. Такая зависимость представляется в виде электрокапиллярной кривой (рис. 1)¹, получаемой с помощью прибора, который носит название капиллярного электрометра. Восходящая ветвь электрокапиллярной кривой, как это следует из термодинамического соотношения, установленного французским физиком Г. Липпманом 90 лет назад, соответствует положительному, нисходящая — отрицательному заряду поверхности, ее максимум — потенциалу нулевого заряда металла. Наклон кривой в каждой ее точке определяет величину заряда единицы поверхности металла, а из зависимости заряда от потенциала можно, кроме того, вычислить и емкость двойного слоя.

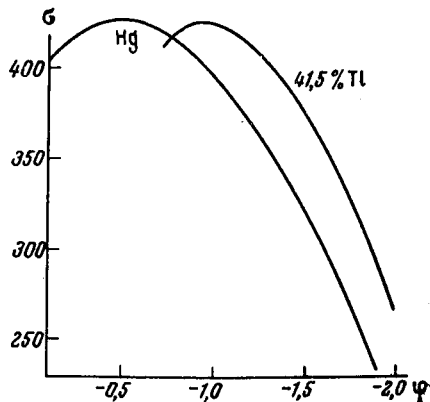


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ртути и амальгамы таллия в н. Na_2SO_4

σ — пограничные натяжения (дин/см),
 ϕ — потенциалы (в)

С конца прошлого века были предприняты ряд попыток применить для исследования строения двойного слоя прямые электрические методы, а именно измерить емкость молекулярного конденсатора так, как обычно измеряется емкость конденсаторов в электротехнике, например путем наложения на него переменного тока и измерения возникающих при этом колебаний потенциала. Однако долгое время эти измерения приводили к значениям емкости гораздо более низким, чем значения, полученные из электрокапиллярных кривых, что было непонятно. Причина такого противоречия была разъяснена лишь в тридцатых годах М. А. Проскурниным и мною. Оказалось, что заниженные значения емкости получаются в результате адсорбции на поверхности ртути следов органических загрязнений, которые присутствуют во всяком растворе, не подвергнутом специальной очистке. Загрязнения эти не сказывались при измерении электрокапиллярных кривых, так как в капиллярном электрометре поверхность ртути находится в узком капилляре, что затрудняет их доступ. После того как были приняты меры к возможно полному устранению доступа загрязнений, наблюдавшееся расхождение исчезло. В дальнейшем метод измерения дифференциальной емкости (дифференциальной — потому, что в отличие от емкости обыкновенного конденсатора, емкость двойного электрического слоя изменяется с потенциалом и измеряемая величина выражает отношение бесконечно малого изменения заряда к бесконечно малому изменению потенциала) сделался широко применяемым орудием исследования строения поверхностей раздела в электрохимии. Упомянутая работа показала также впервые необходимость тщательного соблюдения чистоты растворов при исследовании электрохимических явлений.

¹ Потенциалы на всех рисунках (кроме рис. 7) отнесены к нормальному каломельному электроду.

Благодаря работам, проводившимся и проводимым как у нас, так и за рубежом, техника очистки растворов была усовершенствована и продолжает совершенствоваться до настоящего времени. Мы можем сейчас достигнуть степеней очистки растворов, при которой на сто миллиардов молекул воды приходится менее одной молекулы органического загрязнения, а концентрация других нежелательных посторонних веществ может быть снижена до еще в сто или тысячу раз более низкого уровня.

На рис. 2 приведены кривые, выражающие зависимость дифференциальной емкости от потенциала электрода для растворов различной концентрации.

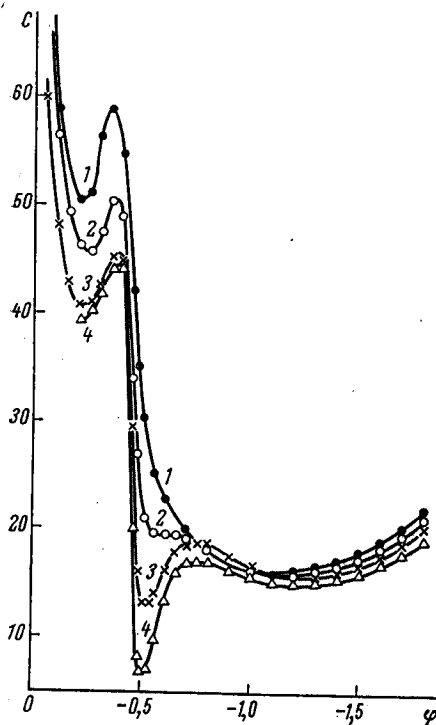


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости C ртутного электрода ($\mu\text{ф}/\text{см}^2$) от потенциала φ в растворах $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ различной концентрации

1 — 1 н., 2 — 0,1 н., 3 — 0,01 н., 4 — 0,001 н.

Большее расстояние между ионами в диффузном слое и поверхностью металла достигает максимального значения при малом заряде поверхности. Вследствие этого вблизи точки нулевого заряда на кривой дифференциальной емкости появляется минимум, выраженный тем более четко, чем ниже концентрация раствора. Положение этого минимума позволяет определить потенциал, который соответствует нулевому заряду, в полном согласии с результатами, полученными из электрокапиллярных кривых.

На рис. 3 изображены кривые дифференциальной емкости, полученные с растворами электролита, содержащими поверхностноактивное вещество — амилловый спирт — в различных концентрациях, и для сравнения приведена кривая чистого раствора без добавок органического вещества. В средней части кривой в результате адсорбции органического вещества, молекулы которого раздвигают обкладки двойного электрического слоя,

Верхняя кривая относится к раствору, содержащему один эквивалент электролита на литр. В этих условиях диффузность двойного слоя мало сказывается и измеряемая величина выражает в первом приближении емкость плотного слоя. В правой части кривой, соответствующей состояниям электрода, когда его поверхность заряжена отрицательно, наблюдаются относительно низкие значения емкости. Отрицательные заряды притягивают катионы, которые сохраняют свои гидратные оболочки. Толщина плотной части двойного слоя в этих условиях относительно велика, а емкость мала. По мере снижения отрицательного заряда поверхности ртути и особенно при переходе к положительному в двойной слой входят анионы, которые в зависимости от своей природы в большей или меньшей степени адсорбируются специфически, что приводит к возрастанию емкости. Возрастание происходит, однако, не монотонно — кривая емкости проходит через максимум, что связано, по-видимому, с изменением ориентировки молекул воды.

При снижении концентрации раствора начинает сказываться диффузное строение двойного слоя. Из теории двойного слоя следует, что среднее

емкость резко снижается. По краям кривой, на значительном расстоянии от потенциала нулевого заряда, органическое вещество не влияет на емкость электрода, так как адсорбция препятствует электрическому полю двойного слоя. Наиболее бросающейся в глаза особенностью этих кривых являются резкие максимумы — пики — на кривых, разделяющие области измененных и неизмененных значений емкости. Пики эти расположены при потенциалах, при которых возрастание плотности заряда электрода приводит к десорбции органического вещества. Десорбция сопровождается большим изменением плотности заряда, что требует подвода значительных количеств электричества извне и служит причиной появления максимумов емкости. Чтобы объяснить, почему эти максимумы столь резко выражены, следовало бы количественно рассмотреть влияние электрического поля и концентрации адсорбирующегося вещества на адсорбцию. Однако я не имею возможности останавливаться здесь на этом вопросе и ограничусь лишь упоминанием теории этих явлений, развитой мной и Б. Б. Дамаскиным. Как видно из рис. 3, рассчитанные по этой теории кривые дифференциальной емкости хорошо сходятся с опытными, несмотря на сложную форму последних.

Метод электрокапиллярных кривых первоначально представлялся применимым лишь к жидким электродам. Это объясняется тем, что мы не можем измерить поверхностное натяжение твердого тела так, как мы измеряем поверхностное натяжение жидкого, например по форме капли. Напротив, измерение дифференциальной емкости, казалось бы, можно без труда перенести на твердые металлы. Однако, хотя такие измерения проводились еще в прошлом веке, лишь в последние годы благодаря работе, начатой после войны в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова и доведенной до конца в Институте электрохимии Академии наук СССР Д. И. Лейкис и другими, удалось поднять точность и воспроизводимость этих измерений до уровня, сравнимого с уровнем измерений емкости ртути. Трудности, которые при этом приходится преодолевать, заключаются не только в тщательной очистке растворов, но особенно в подготовке поверхности металла, которая должна быть физически и химически достаточно однородной.

На рис. 4 приведены кривые дифференциальной емкости свинцового электрода в растворах фтористого натрия различной концентрации. Как видно из рисунка, форма кривых дифференциальной емкости и зависимость их от концентрации такая же, как у ртути, с одним, однако, отличием. В то время как минимум на этих кривых, а следовательно, и потенциал нулевого заряда в случае ртути лежит относительно обычного элект-

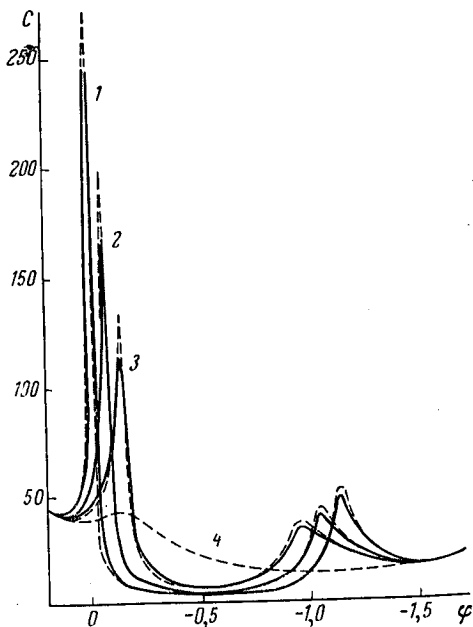


Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости C ртутного электрода от потенциала φ в н. Na_2SO_4 с добавками нормального амилового спирта (пунктирные кривые).

Концентрация амилового спирта: 1 — $4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$ мол. Сплошные кривые 1, 2, 3 — результат расчета. Кривая 4 — н. Na_2SO_4 без добавки амилового спирта

рода сравнения — нормального каломельного — при $-0,47$ в, нулевая точка свинца лежит при $-0,86$ в. Как мы увидим, это различие в потенциалах нулевого заряда, которое может быть обнаружено и другими методами (см. рис. 1, где для сравнения с электрокапиллярной кривой ртути приведена электрокапиллярная кривая 41% амальгамы таллия), имеет принципиальное значение.

На рис. 5 приведены кривые дифференциальной емкости висмута в растворах амилового спирта различной концентрации, полученные В. Э. Пастом с сотрудниками в Тартуском университете. На них видны те же характерные изменения емкости, что и при адсорбции на ртутном электроде. Более детальное изучение результатов этих измерений показывает, что в обоих случаях соблюдаются те же самые количественные закономерности с тем только отличием, что область адсорбции органического вещества смещается по оси потенциалов в соответствии со смещением потенциала нулевого заряда.

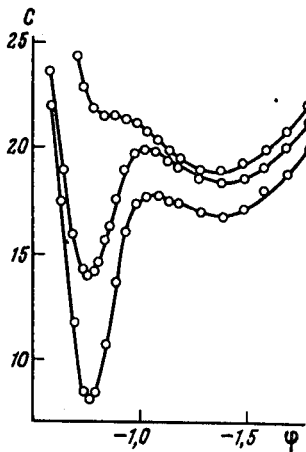


Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости C свинцового электрода в 0,1, 0,01 и 0,001 н. растворах NaF (сверху вниз) от потенциала ϕ

Обилие информации о строении двойного электрического слоя, получаемой на основании измерений дифференциальной емкости, не позволило, однако, интереса исследователей к созданию методов, которые позволили бы снимать нечто подобное электрокапиллярным кривым ртути в случае твердых металлов. Первые успехи в этом направлении были достигнуты П. А. Ребиндером и его сотрудниками. Согласно представлениям, развитым П. А. Ребиндером, работа, затрачиваемая при пластической деформации или хрупком разрушении твердого тела, является мерой поверхностной энергии возникающих при этом свежих поверхностей. Поэтому, определяя зависимость твердости погруженного в электролит металла или минимальной нагрузки, при которой начинается его пластическое течение (так называемый метод нулевой ползучести), от потенциала, можно получить некоторый эквивалент электрокапиллярной кривой.

В последнее время А. Я. Гохштейну в Институте электрохимии удалось разработать метод исследования электрокапиллярных явлений на твердых металлах без применения деформаций, нарушающих целостность твердого тела. Принцип метода заключается в следующем. На электроде, имеющем форму буквы L, висит мениск раствора. Другой конец электрода жестко скреплен с пьезоэлементом. При пропускании переменного тока через границу электрод — раствор возникают колебания пограничного натяжения, приводящие к периодическим изгибам электрода. Происходит натяжение пьезоэлемента, генерирующего электрические сигналы, которые подвергаются усилению и выпрямлению и в конечном счете отображаются на экране осциллографа. На электрод, помимо периодических колебаний потенциала, накладывается линейно возрастающая во времени поляризация, величина которой определяет абсциссы кривой, видимой на экране осциллографа, в то время как ордината этой кривой пропорциональна зависимости пограничного натяжения от потенциала, т. е. заряду двойного слоя (с поправкой на изменение емкости электрода при изменении потенциала).

Таким образом, вся кривая является как бы производной электрокапиллярной кривой и нулевое значение ординаты указывает положение по-

тенциала нулевого заряда. Однако из-за упомянутого выше выпрямления обе ветви кривой — положительная и отрицательная — располагаются по одну сторону оси абсцисс. При совпадении периода переменного тока с одним из собственных периодов колебаний скрепленного с электродом пьезоэлемента система обладает высокой чувствительностью, позволяющей следить за вызванными изменениями потенциала колебаниями электрода, амплитуда которых остается в пределах молекулярных размеров.

На рис. 6 приведены полученные этим методом зависимости заряда электрода от потенциала для свинца в растворах с анионами различной степени адсорбируемости. Самая левая кривая получена в растворе сернокислого натрия, т. е. аниона, который слабо адсорбируется. Острый минимум на кривой соответствует потенциалу нулевого заряда; полученное таким образом значение хорошо сходится с результатами измерения емкости свинцового электрода в разбавленных растворах. При переходе к растворам, содержащим анионы с возрастающей адсорбируемостью (сульфат < хлорида < бромида < йодида), потенциал нулевого заряда смещается в сторону более отрицательных значений в полном соответствии с тем, что было ранее получено на основании измерения электрокапиллярных кривых ртути.

Строение двойного электрического слоя можно также исследовать, определяя изменения состава раствора электролита, сопровождающие его образование. Количество ионов, входящих в состав двойного слоя, рассчитанное на 1 см^2 поверхности, очень мало (порядка 10^{-10} моль), но изменения состава при его образовании можно проследить с помощью доступных аналитических методов, если использовать электроды с достаточно развитой поверхностью. Этот метод, в частности, применим к газовым электродам, двойной слой на поверхности которых возникает за счет ионизации адсорбированных водорода или кислорода.

Классическим примером такого электрода может служить платинированная (т. е. покрытая слоем платиновой черни) платина. В атмосфере водорода на такой платине образуется слой адсорбированного водорода, причем на каждый атом платины при атмосферном давлении приходится примерно один атом водорода.

Если электрод, адсорбировавший водород, привести в соприкосновение с раствором электролита, например хлористого калия, то некоторая часть адсорбированных атомов (несколько процентов) переходит в раствор в виде положительно заряженных ионов водорода, оставляя на поверхности металла электроны. Раствор, который был первоначально нейтральным, при этом подкисляется, а отрицательные заряды поверхности притягивают катионы.

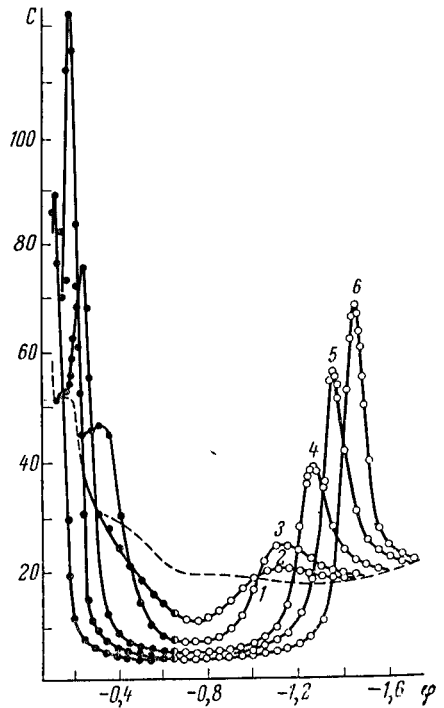


Рис. 5. Зависимость дифференциальной емкости C висмутового электрода от потенциала φ в 0,1 н. K_2SO_4 (○) и 0,1 н. H_2SO_4 (●) с добавками нормального амилового спирта

Концентрация спирта: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,1; 6 — 0,2 мол

Подобные опыты могут быть проведены и при других потенциалах и других составах раствора, причем заряд поверхности может возникать как в результате ионизации адсорбированных водорода и кислорода, так и быть подведенным извне.

Изменения концентрации раствора в случае ионов водорода и некоторых других могут быть определены обычными аналитическими методами; для этой же цели с успехом используются меченые атомы. Такая методи-

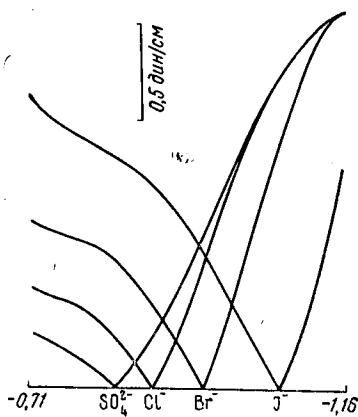


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость амплитуды колебаний поверхностного натяжения свинца от потенциала в растворах н. Na_2SO_4 и с добавлением 0,15 н. KCl , KBr и KJ . Амплитуда заданного тока $3,2 \cdot 10^{-2}$ а/см²

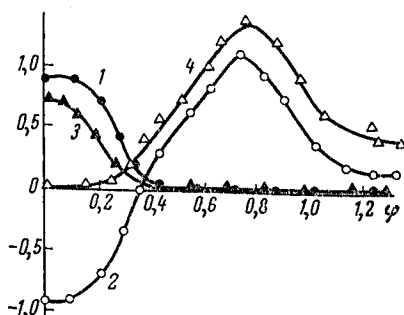


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость адсорбции иона Cs^+ на платине (кривая 1) и заряда поверхности платинового электрода (кривая 2) в 0,018 н. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 0,002$ н. H_2SO_4 от потенциала, измеренного по водородному электроду в том же растворе; такие же зависимости для адсорбции Cs^+ (кривая 3) и SO_4^{2-} (кривая 4) в 0,01 н. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 0,01$ н. H_2SO_4 . Адсорбции и заряды выражены в 10^{-5} н/см²

ка была разработана Н. А. Балашовой и В. Е. Казариновым в Институте электрохимии. С помощью метода меченых атомов можно установить количество ионов, которые вошли в состав двойного слоя, путем непосредственного измерения радиоактивности электрода, по возможности отделенного от раствора после того, как он вошел с ним в равновесие. Имеются основания предположить, что в определенных условиях метод меченых атомов будет применим и к электродам с гладкой поверхностью.

На рис. 7 представлена зависимость плотности заряда электрода и количества анионов и катионов, адсорбированных на 1 см² платинового электрода, от потенциала. Эта зависимость обнаруживает некоторые новые черты, по сравнению с тем, что можно было ожидать на основании измерений, выполненных со ртутью и другими металлами, о которых речь шла выше. В некоторой средней области потенциалов имеет место нормальная зависимость адсорбции катиона и аниона от потенциала, а именно при сдвиге потенциала в сторону более положительных значений адсорбция аниона растет, а катиона падает. Адсорбция катиона и аниона делаются равными друг другу в точке нулевого заряда поверхности электрода, положение которой можно таким путем определить. Однако на концах кривой эта простая закономерность нарушается. При возрастании потенциала в самом начале кривой адсорбция положительно заряженных катионов цезия должна была бы падать, а вместо этого она почти не меняется или даже слабо растет (кривые 1 и 3).

Еще более разительная аномалия наблюдается на правом конце кривой 4, где адсорбция отрицательно заряженных анионов серной кислоты вместо того, чтобы расти при возрастании потенциала, резко падает. Возникновение этих аномалий, которые отражаются и на кривой 2, передающей зависимость заряда от потенциала, можно объяснить, применив различные электрохимические методы исследования состояния поверхности электрода. А именно, можно показать, что на поверхности платины, помимо двойного электрического слоя, имеются адсорбированные атомы водорода при потенциалах левого конца кривых и атомы кислорода — при потенциалах правого конца. Связь этих атомов с поверхностью металла полярна, и присутствие их влияет на электрическое поле двойного слоя. Хотя вклад каждого адсорбированного атома в создание электрического поля и значительно меньше, чем вклад иона, но концентрация их намного больше концентрации ионов, и суммарные эффекты поэтому оказываются величинами одного порядка.

Результаты, которые были получены путем адсорбционных измерений, подтверждены работами, проведенными в течение последних 3—4 лет с помощью совершенно иной методики на кафедре электрохимии Московского университета. Если изменять состав раствора, то меняется и потенциал погруженного в него электрода. Обычно это изменение исследуется в условиях, когда измеряемый потенциал все время соответствует равновесию с некоторой объемной фазой, например с веществом электрода в случае ртути в растворе ртутной соли, или омывающим электрод газом в случае платинированного платинового электрода в атмосфере водорода. В этих условиях изменения потенциала электрода определяются вытекающими из термодинамики соотношениями, которые были выведены Гиббсом, Гельмгольцем и Нернстом еще в прошлом веке. В соответствии эти входят величины, характеризующие объемные свойства находящихся в равновесии фаз, но не состояние поверхности электрода. До тех пор пока осуществляется равновесие между объемными фазами, для возникающего значения потенциала, как это следует из термодинамики, безразлично, каким путем это происходит.

Автором вместе с О. А. Петрием было показано, что иная картина получается, если при изменении состава раствора условие равновесия между объемными фазами заменить на условие сохранения запаса электричества на поверхности электрода. Так, если измерить изменение потенциала при подкислении раствора в случае электрода, на котором находится некоторое количество адсорбированного водорода в индифферентной атмосфере азота или аргона, и исключить подвод электричества извне, то измерение сдвига потенциала позволит сделать однозначные выводы о состоянии поверхности электрода. Результаты таких измерений, проведенных с электродами из металлов платиновой группы (платина, иридий, родий, рутений), с большой поверхностью оказались в полном согласии с прямыми измерениями адсорбции, о которых речь шла выше.

Среди информации, которую мы получаем, исследуя границу металл — электродит, особое значение имеет определение потенциала нулевого заряда. На более ранних этапах развития электрохимии предполагалось, что разность потенциалов между металлом, поверхность которого не заряжена, и раствором равна нулю. Такая точка зрения дает основание ожидать, что потенциалы нулевого заряда различных металлов должны быть идентичны и определение их позволит найти «абсолютный нуль потенциалов», от которого целесообразно отсчитывать все измеряемые электродные потенциалы. При этом делалось еще одно предположение, смысл которого становится ясным, если рассмотрим схему гальванической цепи, где оба металла не несут заряда на поверхности:

$$\text{Me}_I \text{ (электролит) } \text{Me}_{II}/\text{Me}_I,$$

где провода из Me_I соединены с вольтметром. Разность потенциалов, измеряемая вольтметром, очевидно, равна сумме трех скачков потенциала на границах $\text{Me}_I/\text{электролит}$, $\text{электролит}/\text{Me}_{II}$ и $\text{Me}_{II}/\text{Me}_I$. Предполагалось, что последним, т. е. разностью потенциалов между двумя металлами, также можно пренебречь. Если это верно, и если оба металла Me_I и Me_{II} находятся при нуле потенциала, то разность потенциалов на концах рассматриваемой цепи должна была бы исчезнуть. Опыт, однако, опроверг этот вывод. В действительности разность потенциалов между металлом и раствором, когда металл незаряжен, не исчезает (да и разность потенциалов между двумя металлами не равна нулю).

В этих условиях, казалось бы, определение потенциала нулевого заряда теряет значение. Однако это не так. В действительности определение разности потенциалов на концах рассматриваемой цепи позволяет перебросить мост между электрохимическими явлениями в растворах (или расплавах) электролитов и электронными явлениями в вакууме. Действительно, в связи с тем, что двойные электрические слои, возникающие в результате перехода ионов из металла в раствор, изъяты из нашей цепи, ее можно сопоставить с аналогичной цепью, в которой вместо раствора электролита был бы вакуум. Как известно, в этом случае, если условия опыта выбрать так, чтобы в вакууме не было падения потенциала, на концах цепи устанавливается определенная разность потенциалов — контактный или Вольта потенциал между металлами Me_I и Me_{II} . Можно показать, что Вольта потенциал равен разности между работами выхода электрона из металлов Me_I и Me_{II} , величинами, играющими большую роль в электронной технике, поскольку они регулируют испускание электронов при нагревании или освещении металлов.

Таким образом, разность потенциалов нулевого заряда в водных растворах оказывается величиной близкой к Вольта потенциалу между металлами в вакууме. Это соотношение носит приближенный характер, так как при его выводе не учитывается, что электрические поля, возникающие в результате адсорбции и ориентации молекул воды на границах между Me_I и Me_{II} , с одной стороны, и раствором — с другой, могут быть различны. Однако в общем оно удовлетворительно оправдывается на опыте. В некоторых случаях влияние растворителя можно учесть и внести соответствующую поправку.

Вопрос о взаимоотношении между потенциалами, с которыми мы имеем дело в электрохимии, и контактными потенциалами, возникающими между металлами в отсутствие каких-либо химических взаимодействий (как при соприкосновении в вакууме), был предметом многочисленных споров. Эти споры начались на заре развития электрохимии в прошлом веке и продолжались почти до наших дней. Только исследование двойного электрического слоя позволило правильно разрешить эту так называемую проблему Вольта и показать, что связь между контактными потенциалами в вакууме и обычными электродными потенциалами действительно существует, но выявляется только, когда электродные потенциалы измерены в точке нулевого заряда.

Решение проблемы Вольта позволяет ответить еще на один вопрос, часто возникавший в истории электрохимии. При протекании на электроде электрохимического процесса, например реакции восстановления кислорода в воду, к частице восстанавливающегося вещества присоединяются электроны металла. Казалось бы, что реакция должна идти тем легче, чем меньшая работа затрачивается при выходе электрона из металла. В действительности, однако, прямая связь между работой выхода и кинетикой

реакции отсутствует. Происходит это потому, что в электрохимической кинетике мы имеем дело с выходом электрона не в вакуум, а в раствор электролита. Электрон должен здесь пройти через электрическое поле двойного слоя. Из-за различия в положении точек нулевого заряда скачок потенциала в этом поле различен для разных металлов. Учитывая соотношение между работами выхода и потенциалами нулевого заряда, о котором речь шла выше, можно легко показать, что такое различие как раз компенсирует разницу в работах выхода, если сопоставление проводить при одинаковых, измеренных по какому-нибудь электроду сравнения потенциалах. Вывод этот подтверждается и прямыми измерениями фотоэмиссии электронов в раствор (см. публикуемую в этом разделе статью А. М. Бродского, Ю. Я. Гуревича, Ю. В. Плесскова и З. А. Ротенберга). Такая компенсация имеет место, однако, только в том случае, если электрон проходит через все поле двойного слоя.

В разбавленных растворах, в которых толщина двойного слоя возрастает, переход электрона к его акцептору — восстанавливающейся частице — происходит на расстояниях от поверхности металла, меньших толщины двойного слоя. В этом случае кинетика реакции оказывается уже непосредственно зависимой от положения точки нулевого заряда, а следовательно, и от работы выхода. Возникают так называемые пси-прим-эффекты. Наиболее благодарным объектом для их исследования является присоединение электрона к

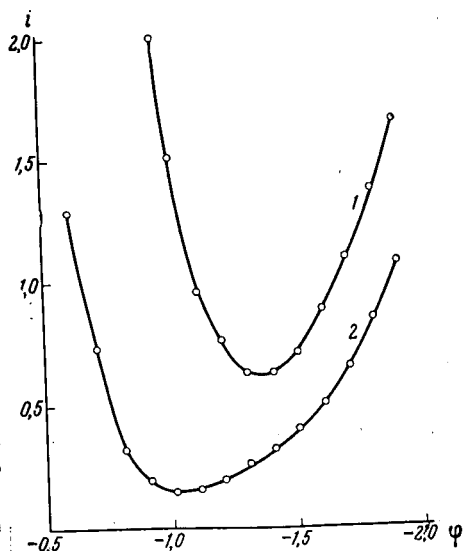


Рис. 8. Зависимость скорости электровосстановления иона персульфата i от потенциала для различных электродов; 1 — свинец, 2 — амальгамированная медь. Состав раствора 10^{-3} н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + $0,9 \cdot 10^{-2}$ н. NaF + $2 \cdot 10^{-4}$ н. NaOH

анионам, т. е. к частицам, уже несущим отрицательный заряд, и притом при потенциалах, при которых поверхность электрода заряжена отрицательно. В этих условиях реагирующая частица отталкивается от поверхности электрода; отталкивание сказывается тем сильнее, чем ниже общая концентрация электролита в растворе. Отталкивание приводит к появлению аномалий на поляризационной кривой электровосстановления анионов, выражающей зависимость плотности тока от потенциала. А именно, в то время как обычно скорость перехода электрона с поверхности электрода на восстанавливаемую частицу по мере сдвига потенциала в отрицательную сторону растет, в случае электровосстановления анионов (когда заряд поверхности электрода из положительного делается отрицательным) первоначальный рост заменяется падением скорости.

На рис. 8 приведены такие поляризационные кривые восстановления аниона надсерной кислоты при низкой общей концентрации электролита ($\sim 10^{-2}$ н.) на различных электродах, полученные Н. В. Николаевой-Федорович. Этот анион — сильный окислитель. Переходя в анион серной кислоты, он легко присоединяет два электрона по реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$. Но из-за отталкивания аниона поверхностью электрода скорость реакции в определенном интервале потенциалов падает до малых величин.

Кривые, полученные с различными электродами, обычно не совпадают из-за различия в положениях точек нулевого заряда. Если внести поправку на пси-прим-эффект, учитывая влияние строения двойного слоя на скорость реакции, т. е. перейти с помощью расчета к условиям, в которых действие двойного слоя на реакцию могло бы проявиться полностью, различия в поведении электродов практически исчезают и исправленные таким образом поляризационные кривые совпадают между собой (рис. 9).

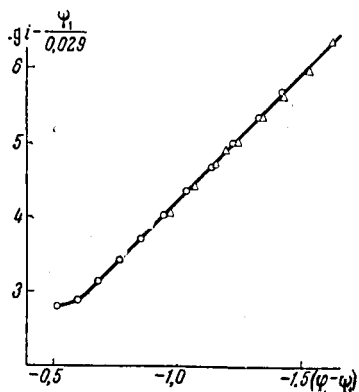


Рис. 9. Зависимость логарифма скорости электровосстановления иона персульфата от потенциала для различных электродов после исправления на пси-прим-эффект; Δ — свинец; \circ — амальгамированная медь; Ψ — потенциал в точке двойного слоя, в которой находится реагирующая частица, отнесенный к потенциалу в объеме раствора

Как видно из изложенного, на границе раздела между металлом и электролитом необходимо учитывать присутствие зарядов поверхности металла ионов как притянутых электростатическими силами, так и образующих химические связи различной степени прочности, молекул воды и растворенных в ней органических соединений и, наконец, адсорбированных атомов водорода и кислорода. Совокупность этих данных помогает разобраться в подчас сложных характеристиках протекания электрохимических процессов.

Простейшая закономерность, согласно которой скорость реакции изменяется по экспоненциальному закону при изменении потенциала электрода, так называемое уравнение Тафеля, была выведена в начале нашего века эмпирически, однако для ее теоретического истолкования необходимо было учесть существование двойного электрического слоя толщиной в несколько ангстрем, локализирующего электрическое поле у поверхности электрода на молекулярных расстояниях. Вместе с тем,

более детальная картина строения двойного электрического слоя, в особенности учет его диффузности, позволила объяснить, а в ряде случаев и предсказать, многочисленные отклонения от уравнения Тафеля, которые, как мы видели на примере восстановления анионов, могут привести к полному обращению знака зависимости тока от поляризации электрода.

Большое практическое значение имеют разнообразные эффекты, связанные с адсорбцией ионов, атомов и молекул. Адсорбция анионов оказывает глубокое воздействие на ряд электрохимических процессов. При адсорбции анионов галоидов на ртути возникающее в результате адсорбции аниона электрическое поле создает благоприятные условия для разряда иона водорода и снижает водородное перенапряжение, т. е. уменьшает необходимую для этого процесса затрату энергии. Так, адсорбция ионов йода может ускорить выделение водорода на ртути в сотни раз. Однако, если в поверхностном слое при процессе адсорбции анионов, а также полупродуктов реакции (каким в случае выделения водорода является атом водорода) возникают прочные хемосорбционные связи с металлом электрода, адсорбция анионов уже не ускоряет, а замедляет электрохимический процесс.

В результате, например на железном электроде, адсорбция ионов йода задерживает выделение водорода. На практике мы часто встречаемся с подобными случаями.

Такого рода эффекты играют существенную роль в реакциях окисления электрохимического горючего на положительном электроде топливного элемента, и именно поэтому в электролите водородо-кислородного топливного элемента нужно тщательно избегать примеси адсорбирующихся анионов.

Многие исследовательские работы посвящены попыткам создания практически пригодного топливного элемента, в котором в качестве горючего использовался бы не водород, а углеводороды, например пропан или бутан. В этом случае необходимо применять кислый электролит (щелочной электролит под действием образующейся при окислении углеводорода углекислоты карбонизировался бы). Оказывается, что наилучшие результаты получаются при использовании концентрированного раствора плавиковой (фтористоводородной) кислоты, так как входящий в ее состав сильно гидратизированный анион фтора меньше других адсорбируется на поверхности электрода. Адсорбирующие в атомарной форме водород металлы (особенно никель) широко применяются в промышленности для гидрирования органических соединений, например жиров. В лабораторной практике и в некоторых других случаях для аналогичных целей используются платина и палладий. На основе этих металлов создаются и водородные электроды топливных элементов. Исследование электрохимических свойств адсорбированного водорода проливает свет на механизм каталитического действия металлов в указанных реакциях и помогает выбрать оптимальные условия их проведения, как это было, в частности, показано для реакций гидрирования Д. В. Сокольским.

Наибольшее практическое значение среди адсорбционных процессов, которыми занимается электрохимия, имеет, вероятно, адсорбция атомов кислорода, являющаяся первой стадией перехода металлов в пассивное состояние. Долгое время предполагалось, что предпосылкой этого перехода, определяющего устойчивость большинства практически важных металлов по отношению к атмосферным воздействиям и агрессивным средам, является закрытие их поверхности хотя и тонкими, но уже образующими новую фазу, слоями окислов или солей. Однако работами советских электрохимиков Б. В. Эршлера, Б. Н. Кабанова, Я. М. Колотыркина и других было показано, что для значительного снижения коррозионной активности металлов достаточно появление на поверхности количества кислорода, не выходящих за рамки образования монокатодного слоя. Вытеснение адсорбированных атомов кислорода галоидами (например, ионами хлора) приводит к нарушению пассивного состояния и коррозии металла.

В других условиях присутствие анионов галоидов может повысить коррозионную устойчивость железа. Когда железо подвергается травлению (например, для снятия с поверхности окалин), необходимо защитить металл от разрушающего действия кислоты. С этой целью применяются ингибиторы коррозии — органические соединения с относительно большими молекулами, которые защищают металл, адсорбируясь на его поверхности. Частицы многих эффективных ингибиторов в кислых растворах несут положительный заряд и для их прочной адсорбции на поверхности железа необходимо, чтобы она была отрицательно заряжена. Такой отрицательный заряд сообщается ей адсорбцией анионов галоидов. Поэтому особенно большие эффекты ингибирования достигаются при одновременном присутствии в растворе органических катионов и галоидных анионов.

Адсорбция органических веществ широко используется и для воздействия на реакции электрокристаллизации металлов. Так как адсорбируемость меняется в зависимости от ориентации граней, то, добавляя в электролит адсорбирующиеся вещества, можно воздействовать на рост кристаллитов и на текстуру осадка. Облегчение диффузии веществ, замедляющих

скорость процесса электроосаждения, к выступающим точкам поверхности осадка приводит к выравниванию поверхности. Разнообразные органические вещества — выравниватели, блескообразователи и другие — широко используются для повышения качества гальванопокрытий и регулирования процессов электроосаждения.

*

В заключение этого краткого обзора я хотел бы подчеркнуть, что исследование строения границы раздела металл — электролит является не только одной из теоретических основ учения об электродных процессах, но имеет существенное значение и для решения ряда проблем прикладной электрохимии. Можно с удовлетворением констатировать, что в развитие теории двойного слоя со всеми ее ответвлениями существенный вклад был сделан работами советских электрохимиков и что работы в этом направлении продолжают успешно развиваться в нашей стране.

УДК 541.13

НА СОИСКАНИЕ

ИМЕННЫХ ПРЕМИЙ

О КОНКУРСЕ НА СОИСКАНИЕ ЗОЛОТОЙ МЕДАЛИ им. С. И. ВАВИЛОВА

Академия наук СССР объявляет конкурс на соискание золотой медали им. С. И. Вавилова, присуждаемой советским ученым за выдающиеся работы в области физики.

Право выдвижения кандидатов на соискание золотой медали предоставлено научным учреждениям СССР и союзных республик, высшим учебным заведениям, действительным членам и членам-корреспондентам Академии наук СССР и академий наук союзных республик, научным советам по проблемам науки.

Работы, ранее удостоенные Ленинской или Государственной премий, а также премий академий наук или отраслевых академий и других ведомств, на конкурс не принимаются.

Срок представления работ — до 24 декабря 1969 г.

Работы направлять в Академию наук СССР [Москва, В-71, Ленинский пр., 14] с надписью «На соискание золотой медали им. С. И. Вавилова».