

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ

В. И. Весселовский

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Закономерности течения фотоэлектрохимических реакций, вызванных действием излучения, на границе полупроводник — раствор представляют большой интерес, т. к. фотоэлектрохимические процессы являются простым и эффективным путем превращения энергии излучения в химическую энергию.

Электрохимическая система: металл — окись металла — раствор наиболее проста для изучения закономерностей действия излучения и, что особенно важно, легко реализуема в качестве отдельного электрода.

Установление механизма фотоэлектрохимического процесса для отдельного электрода, где явление протекает наиболее просто, составляет необходимый этап исследования более сложных фотоэлектрохимических процессов в микрогетерогенных системах (например, водные суспензии пигментов типа MeO), представляющих важный и распространенный класс фотосенсибилизаторов.

Изучение закономерностей действия излучения на отдельный электрод представляет и самостоятельный интерес в качестве метода исследования анодных электрохимических реакций.

Ряд электрохимических процессов: пассивация и коррозия металлов, анодное окисление ионов и молекул связаны с образованием на поверхности действующего электрода окисей и перекисей металлов (а также сульфидов и галогенидов) полупроводникового характера, обладающих большой светочувствительностью.

Действие излучения на такие электрохимические системы и исследование их фотоэлектрохимических параметров позволяет глубоко проникнуть в механизм электродных реакций, так как при наличии достаточно мощных источников излучения, оно влияет на характер течения этих реакций.

По сложившимся у нас в результате систематического исследования фотоэлектрохимических процессов представлениям излучение, воздействующее на электрод, создает в присутствующих на нем слоях полупроводника свободные электроны (электронные дефекты), которые, диффундируя под влиянием поля к границе раздела полупроводник — раствор, изменяют скорость или характер электрохимической реакции, а следовательно, изменяют и потенциал электрода в соответствии с его электрохимической емкостью.

Основной величиной, характеризующей интенсивность фотоэлектрохимического процесса, является величина фотоэлектрохимического тока, равная разности поляризующего тока облученной и затемненной

электрохимической системы, находящейся при постоянном потенциале:

$$\Delta I_c = I_c - I_T \text{ при } V_c = V_T.$$

Изменение потенциала электрода под влиянием облучения при постоянстве внешнего поляризующего тока является следствием возникшего фотоэлектрохимического тока.

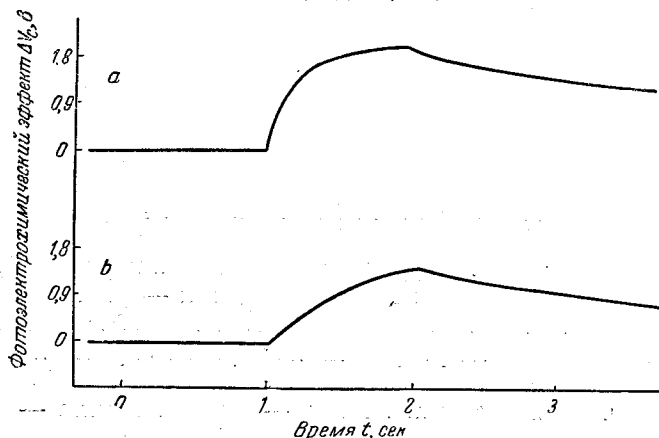


Рис. 1. Осциллограммы фотоэлектрохимического эффекта на аноднополяризованном цинковом электроде в щелочи.

Установленная нами [1] математическая зависимость потенциала электрохимической системы, подвергающейся воздействию излучения, от времени: $V_c = f(t)$, наиболее полно включающая влияние всех электрохимических и оптических факторов, имеет вид:

$$V_c = \frac{\Delta I_{c_0} - I_{T_0}}{\Delta I_{c_0}} V_0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta I_{c_0}}{V_0 C} t} \right).$$

Здесь ΔI_{c_0} — величина фотоэлектрохимического тока для исходного потенциала V_0 , равная интенсивности действующего излучения I данной частоты, умноженной на квантовый выход γ и на заряд электрона; I_{T_0} — темновой поляризующий ток; C — электрохимическая емкость системы; t — время.

Приведенная зависимость является теоретической основой применения осциллографической методики к исследованию фотоэлектрохимических закономерностей. Осциллографическое изучение фотоэлектрохимического процесса является особенно необходимым для быстро протекающих процессов, а также в случае, когда длительное воздействие излучения недопустимо из-за существенного нарушения во время облучения характера исследуемого процесса.

На рис. 1, 2, 3 приведены осциллограммы изменения потенциала аноднополяризованного электрода при воздействии излучения для системы: $Zn \cdot ZnO - NaOH$; $Pb \cdot PbO - H_2SO_4$ и $Pb \cdot PbO - NaOH$.

Осциллограммы позволяют рассчитать величину фотоэлектрохимического тока системы в кратковременные, начальные этапы процесса, а при наличии независимых определений фотоэлектрохимического тока позволяют вычислить важный параметр системы — электрохимическую емкость.

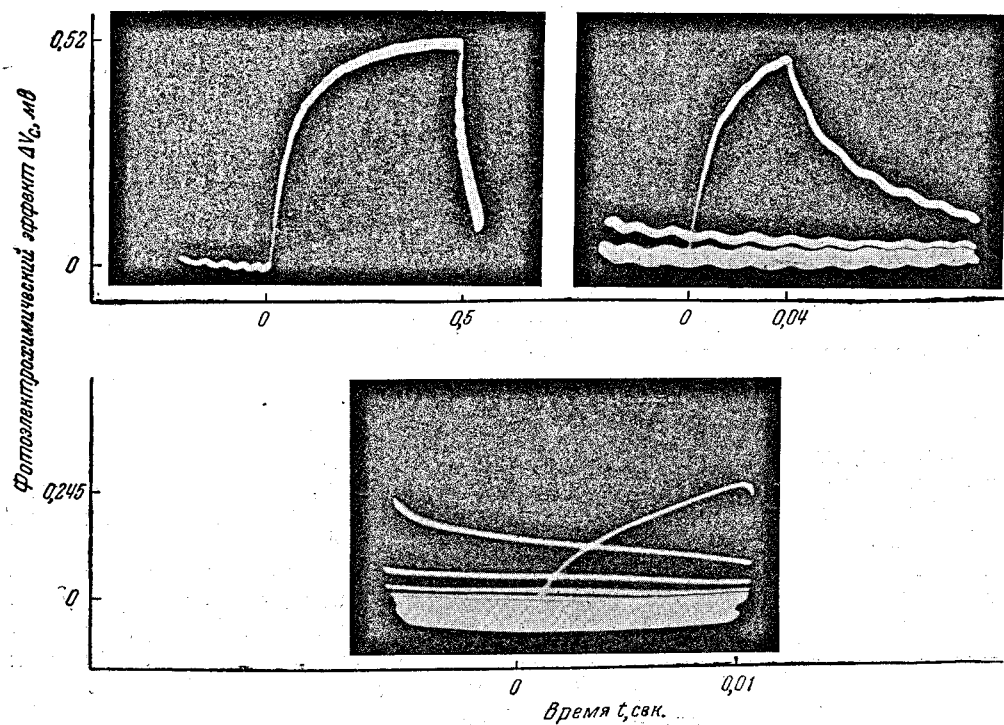


Рис. 2. Осциллограммы фотоэлектрохимического эффекта на аноднополяризованном свинцовом электроде в серной кислоте.

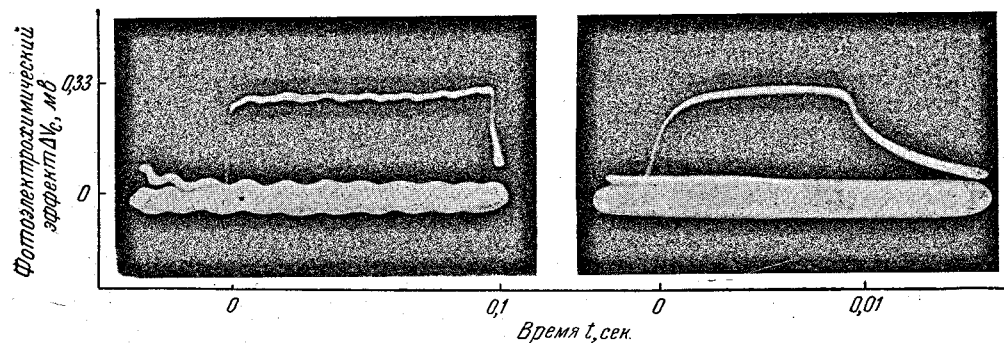


Рис. 3. Осциллограммы фотоэлектрохимического эффекта на аноднополяризованном свинцовом электроде в щелочи

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

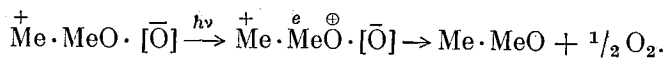
Наиболее простые и характерные зависимости, позволяющие сделать некоторые заключения о механизме электродного процесса, получены при фотоэлектрохимическом изучении аноднополяризуемых: цинка, платины и свинца (рис. 1, 2, 3). Цинковый электрод, аноднопассивированный в растворе щелочи и доведенный поляризацией до потенциала $V_T = 1,5$ в против обратимого кислородного в том же растворе, при действии ультрафиолетового излучения, снижает свой потенциал до $V_C = -0,6$ в.

Аноднополяризованная в растворе серной кислоты платина приобретает высокую фотоэлектрохимическую активность, выражающуюся в снижении кислородного перенапряжения под действием ультрафиолетового излучения на величину

$$\Delta V_C = V_T - V_C \approx 0,5 \text{ в.}$$

Свинец, на котором анодной поляризацией в кислоте или щелочи создавались поверхностные кислородные соединения, также обнаруживал большую фотогальваническую активность в видимой и ультрафиолетовой области излучений.

Сопоставление электрохимических, оптических и фотоэлектрохимических параметров и в особенности учет большого квантового выхода заставляют принять для указанных систем сенсibilизационный механизм процесса, который схематически можно изобразить следующим образом:



Квант излучения поглощается полупроводником — окисью металла, возбуждая в нем фотоэлектрон (электронный дефект); фотоэлектроны (электронные дефекты), попадая под влиянием поля в зону реакции, приводят к наблюдаемым изменениям электрохимического процесса — фотоэлектрохимическому эффекту.

Из этого следует важный вывод: спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса определяется спектром поглощения поверхностного кислородного соединения, присутствующего на электроде (принимая, что истинный квантовый выход процесса не меняется существенно в полосе поглощения полупроводника). Таким образом, фотоэлектрохимические измерения дают удобный метод идентификации поверхностных кислородных соединений, присутствующих (что особенно существенно) на действующем электроде во время анодного процесса.

На рис. 4, 5, 6, 7 представлены: спектральная чувствительность пассивного цинкового электрода, аноднополяризованного в щелочи; платинового электрода, поляризованного в серной кислоте, и свинцовых электродов, аноднополяризованных в кислоте и щелочи.

По оси абсцисс отложены длины волны падающего на электрод излучения в м μ ; по оси ординат соответствующий фотоэлектрохимический эффект или выход фотоэлектронов в % к числу падающих квантов (для рис. 4, система Zn·ZnO). Из рис. 4 видно, что спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на аноднополяризованном Zn-электроде (сплошная кривая) количественно совпадает со спектром поглощения ZnO (пунктирная кривая; значения ее ординат — справа). Отсюда мы делаем

заключение, что на пассивном, аноднополяризованном цинковом электроде в щелочи поверхностное кислородное соединение есть ZnO .

На рис. 5 представлена спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса аноднополяризованной платины до потенциалов

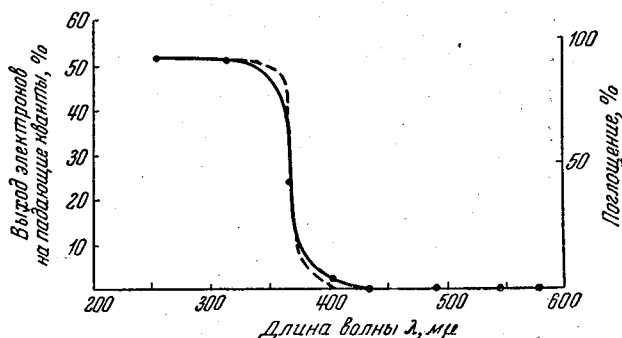


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на аноднополяризованном цинковом электроде и спектр поглощения окиси цинка.

$V = 1,35$ в (кривая 1) и $V = 1,15$ в (кривая 2). Общая величина эффекта зависит от потенциала, однако заметного сдвига спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса от потенциала здесь, так же как и на ряде других объектов [1], не наблюдается.

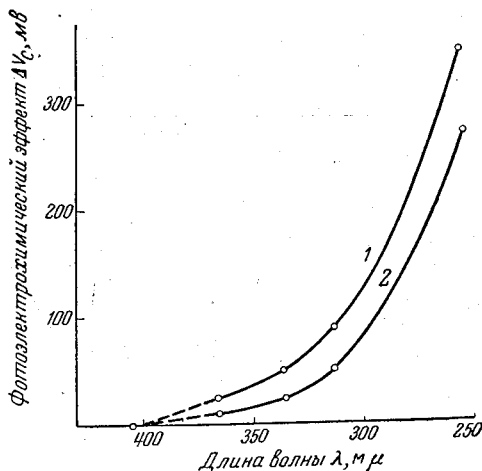


Рис. 5. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического эффекта на платиновом электроде:

1 — $V = 1,35$ в; 2 — $V = 1,15$ в

Этот факт является вполне закономерным в свете принятого сенсibilизационного механизма процесса. Действительно, т. к. поглощение, определяющее красную границу эффекта, осуществляется объемом окиси металла, находящейся на электроде, то изменение потенциала, пока оно не меняет поглощающей компоненты, не влияет на спектральную границу эффекта. Потенциал, однако, может изменять состояние реагирующего комплекса на поверхности электрод — раствор, а также изменяет поле

в объеме окиси металла, определяющее выход фотоэлектронов на поверхность, и воздействует таким образом на величину фотоэлектрохимического тока, т. е. на квантовый выход процесса.

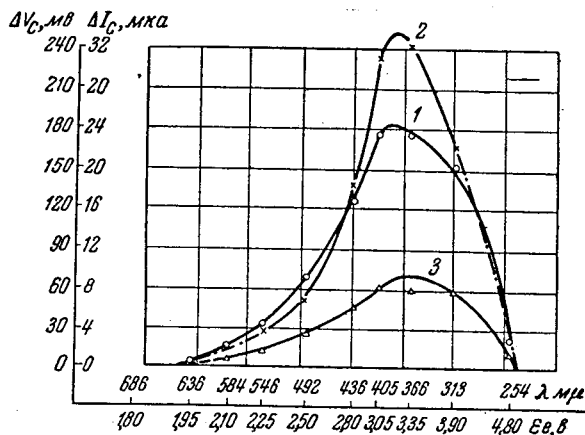


Рис. 6. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического эффекта на аноднополяризованном свинцовом электроде в серной кислоте: 1 — фотоэлектрохимическое изменение потенциала при $V = 1,35$ в; 2 — фотоэлектрохимическое изменение потенциала при $V = 0,85$ в; 3 — фотоэлектрохимический ток для электрода при $V = 1,35$ в.

На рис. 6 представлена спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на свинце, аноднополяризованном в серной кислоте, на рис. 7 — на свинце, поляризованном в щелочи. В обоих случаях

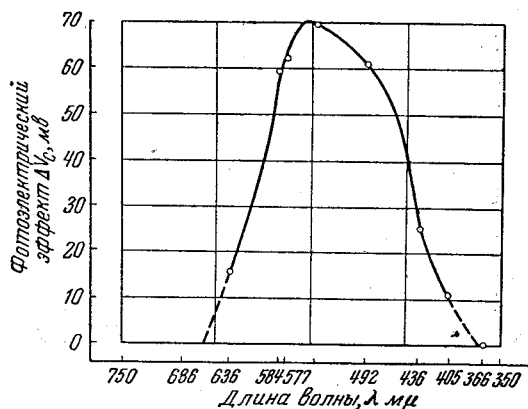


Рис. 7. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического эффекта на аноднополяризованном свинцовом электроде в щелочи.

спектральная чувствительность селективна. Однако максимумы фотоэлектрохимической чувствительности, а следовательно, и максимумы селективной чувствительности поглощающей компоненты, сдвинуты относительно друг друга на 180 мμ.

У свинца, поляризованного в щелочи, максимум находится при $\lambda = 550$ мμ, у свинца, поляризованного в кислоте, максимум соответ-

ствует $\lambda = 370$ м. На основании этих данных можно сделать заключение о существенном различии поверхностных кислородных соединений, покрывающих свинцовый электрод при поляризации в кислоте и в щелочи. В нашем распоряжении нет в настоящее время достаточных данных для полной идентификации указанных кислородных соединений свинца.

Приведенный материал является достаточной иллюстрацией эффективности фотоплектрохимического метода при анализе состояния поверхности электродов. Учет квантового выхода процесса и параллельное снятие электрохимических кривых заряжения позволяют составить полное представление о присутствующих на электроде соединениях, их количестве и природе.

Наиболее существенным является возможность изучать соединения, образующиеся на поверхности электрода в процессе электрохимической реакции не только в «мокрое» виде и в соответствующей среде, но и при заданных значениях потенциала.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА АНОДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПО ЗАВИСИМОСТИ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТОКА ОТ ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 8, 9, 10, 11 представлена зависимость величины электрохимического и фотоплектрохимического тока от потенциала электрода для систем: цинк, аноднополяризованный в щелочи, платина, поляризованная в серной кислоте, и свинец, аноднополяризованный в кислоте и щелочи.

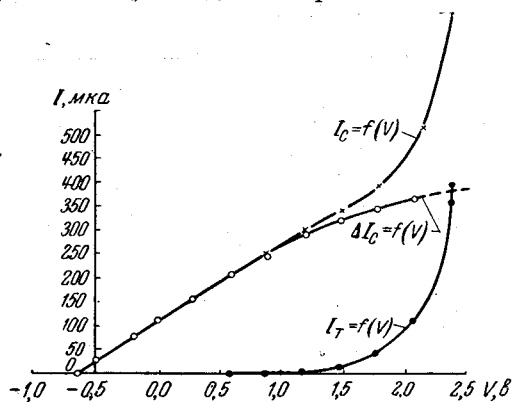


Рис. 8. Зависимость фотоплектрохимического и электрохимического токов от потенциала аноднополяризованного цинкового электрода.

$I_T = f(V)$ — темновой ток; $I_c = f(V)$ — суммарный ток; $\Delta I_c = f(V)$ — фотоплектрохимический ток

Величина фотоплектрохимического тока линейно растет с повышением одного потенциала, причем для всех систем, кроме системы свинец аноднополяризованный в кислоте, фотоплектрохимический ток при достаточно высоких потенциалах приобретает постоянное значение. Такой вид зависимости может определяться двумя причинами:

1. Повышением с увеличением потенциала эффективности выхода фотоплектронов и их дефектов, возникающих в объеме полупроводника (окиси металла), к поверхности раздела с раствором, т. е. в зону электрохимической реакции. Очевидно, что такое истолкование вида зависи-

мости фотоэлектрохимического тока от потенциала применимо только при сенсibilизационном механизме процесса.

2. При повышении потенциала может увеличиваться реакционная способность реагирующего комплекса или его концентрация на поверхности раздела полупроводник (окись металла) — раствор. Такими комплексами могут быть как высшие кислородные соединения, через которые идет анодный процесс (выделение кислорода), так и адсорбированные анионы, разряд которых лимитирует скорость анодной реакции.

Предельные значения потенциала облучаемого электрода при достаточной интенсивности излучения и небольших внешних поляризующих токах стремятся к величине, соответствующей процессу посадки и снятия окис-

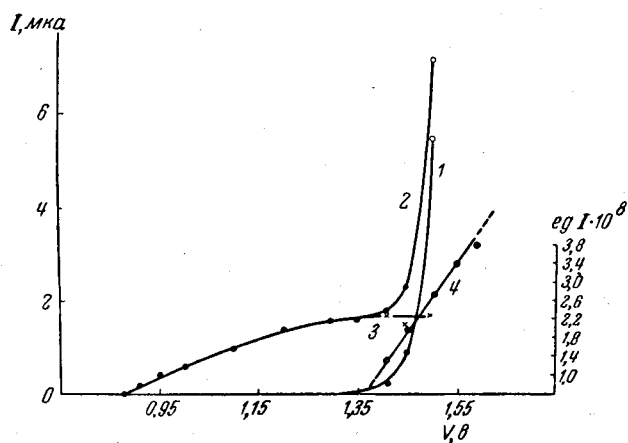


Рис. 9. Зависимость параметров фотоэлектрохимического процесса на платиновом электроде от потенциала: 1 — темновой ток; 2 — суммарный ток при облучении электрода; 3 — фотоэлектрохимический ток; 4 — логарифм темнового тока

ной пленки на металле. Для платины этот потенциал имеет значение $V = 0,9$ в. Эти потенциалы стационарны, и, следовательно, выделение кислорода вследствие внешней поляризации при действии активного излучения на электрод идет при потенциалах ниже обратимого выделения кислорода, за счет энергии поглощаемых квантов излучения.

Рассмотрение электрохимических и фотоэлектрохимических характеристик платины, аноднополяризуемой в серной кислоте [2], позволяет сделать утверждение, что фотоэлектрохимическое выделение кислорода на платине происходит через распад высшего кислородного комплекса платины (кислорода, адсорбированного на Pt-PtO-электроде), образование которого определяет изменение потенциала электрода в пределах $V = 0,9-1,5$ в. Количество фотоэлектрохимически распадающихся комплексов контролирует, таким образом, величину измеряемого фотоэлектрохимического тока $\Delta I_c = I_c - I_t$.

Из предложенного механизма фотоэлектрохимического выделения кислорода и характера зависимости фотоэлектрохимического тока от потенциала электрода на Pt-электроде (рис. 9, кривая 3) вытекает одно существенное следствие.

Если скорость выделения кислорода определяется разрядной стадией процесса, то вышеизложенный механизм воздействия излучения на элек-

тродную реакцию должен привести к экспоненциальной зависимости величины фотоэлектрохимического тока от потенциала электрода, так как

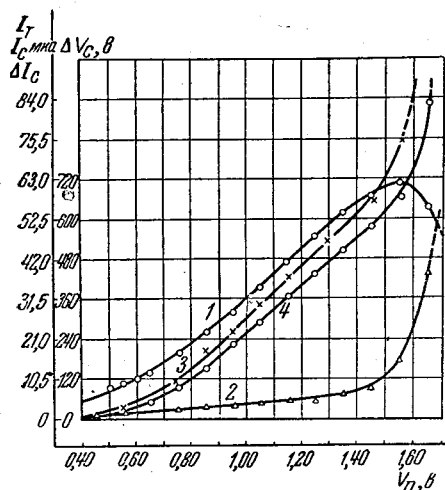


Рис. 10. Зависимость параметров фотоэлектрохимического процесса на свинцовом электроде в серной кислоте от потенциала:

1 — фотоэлектрохимическое изменение потенциала; 2 — ток поляризации в темноте; 3 — ток поляризации при облучении электрода; 4 — фотоэлектрохимический ток

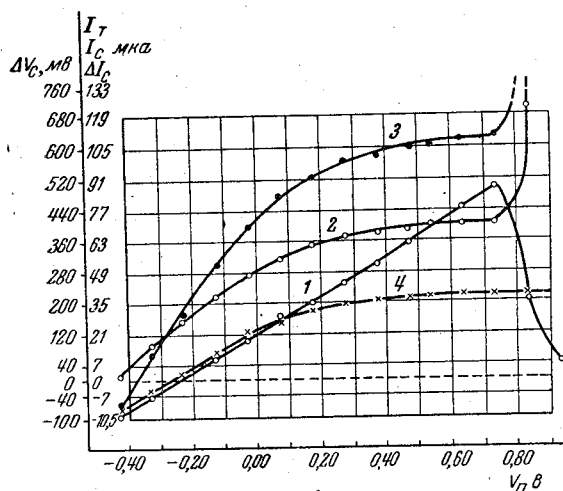


Рис. 11. Зависимость фотоэлектрохимических параметров свинцового электрода в щелочи от потенциала:

1 — фотоэлектрохимическое изменение потенциала; 2 — темновой электрохимический ток; 3 — суммарный ток при облучении электрода; 4 — фотоэлектрохимический ток

разрушение излучением высшего кислородного соединения платины, участвующего в реализации скачка потенциала электрод — раствор, приводит к существенному увеличению поля ионной обкладки двойного слоя.

Однако, как это показано на рис. 9 (кривая 3), имеет место линейная зависимость величины фотоэлектрохимического тока от потенциала, причем в области кислородного перенапряжения величина фотоэлектрохимического тока вообще не зависит от потенциала и приобретает постоянное значение.

Следовательно, принятие акта разряда аниона в качестве стадии, определяющей скорость всего процесса выделения кислорода, в области потенциалов до $V_n = 1,5$ в, противоречит эксперименту. Такой стадией должен быть принят распад высших кислородных соединений платины, образующихся на электроде.

Для некоторых электрохимических систем обнаружена экспоненциальная зависимость величины фотоэлектрохимического тока от потенциала электрода. На рис. 10 (кривая 4) свинец, аноднополяризованный в серной кислоте, показывает такую зависимость. На основании вышеизложенного мы заключаем, что в этом случае стадией, определяющей общую скорость выделения кислорода, является акт разряда в поле ионной части двойного слоя электрод — раствор.

Мы показали путь использования зависимости фотоэлектрохимического тока от потенциала для установления механизма кислородного перенапряжения. Более подробное изложение комплексного использования электрохимических и фотоэлектрохимических параметров при анализе механизма анодных реакций приведено в цитированных статьях [1, 2].

В докладе изложен материал, относящийся к простейшему фотоэлектрохимическому процессу на окисленном металлическом электроде: выделению кислорода под действием анодной поляризации и излучения.

Можно высказать утверждение, что и более сложные анодные реакции, такие как электрохимическое окисление ионов и молекул, могут быть исследованы фотоэлектрохимическим методом, т. к. в ряде случаев в этих процессах действующая поверхность электрода или окисляемые ионы и молекулы являются фотоактивными.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веселовский. ЖФХ, 22, 1427 (1948).
2. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский. ЖФХ, 24, 366 (1950).