

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Н. Фрумкин

Я хочу вкратце изложить вопрос о возможностях применения электрохимического метода измерения к исследованию состояния адсорбированных газов на металлических поверхностях, которые, по крайней мере принципиально, могут служить в качестве катализаторов, а иногда являются типичными каталитически активными поверхностями, как например платинированная платина.

Суть электрохимического метода заключается в следующем: электроду в таких условиях, при которых протекание стационарных электрохимических процессов на электроде исключено, сообщается возрастающее количество электричества в анодную или катодную сторону, смотря по условиям опыта. Одновременно производится измерение сдвига потенциала электрода, начиная от обратимого водородного до обратимого кислородного потенциала. При этом сообщаемое количество электричества тратится на то, чтобы снимать с электрода или сажать на него адсорбированные газы. На ряду с этим имеет место заряджение двойного слоя, но в случае таких металлов, которые сильно адсорбируют газы, количество электричества, истраченное на заряджение двойного слоя, сравнительно мало и в первом приближении им можно пренебречь. Такие кривые, которые дают потенциал электрода как функцию от пропущенного количества электричества, будем называть кривыми заряджения.

Первое измерение таких кривых было проведено Боуденом и Райдилом и, в особенности, Батлером. При этом ими было указано на связь между формой этих кривых и явлениями адсорбции кислорода и водорода на поверхности металлических электродов.

Однако нужно сказать, что все работы английских исследователей были выполнены в условиях не очень благоприятных для точного изучения этих явлений. По ряду причин, которых я не буду касаться, они пользовались при заряджении электродов очень высокой плотностью тока, проводя процесс заряджения в очень короткий интервал времени. В ряде работ, которые были выполнены в электрохимической лаборатории МГУ, затем в физико-химическом институте им. Карпова, были разработаны методы, позволяющие использовать очень низкие плотности тока и проводить заряджение медленно. Я не буду вдаваться в детали, потому что эти работы опубликованы. Напомню только, что у нас было использовано три метода; в одном методе применялся электрод с очень большой поверхностью, например платинированная платина. Эти работы производил А. Шлыгин с сотрудниками. Измерение в этом случае особенно просто, и кривая может быть получена с очень большим количеством деталей. Б. Эршлер разработал микрометод, который позволяет проводить с помощью остроумной аппаратуры измерение с очень малой поверхностью электрода — порядка 1 см^2 . Затем у нас был разработан метод, который использован в работе В. Веселовского, — это до некоторой степени промежуточный метод.

в котором поверхность электрода составляла величину порядка 100 см^2 . Этот метод требует более тщательной предварительной обработки жидкости, удаления из нее газа.

Эти методы позволяют проследить, как меняется потенциал электрода в зависимости от сообщаемого количества электричества, и, таким образом, найти форму адсорбционной кривой на этих электродах, если считать, что, поляризуя электрод, мы действительно проходим через состояние равновесия. Последнее предположение оправдывается с достаточным приближением, главным образом для водородной части кривой. Если взять платиновый электрод при потенциале, достаточно близком к состоянию равновесия, то в этом состоянии потенциал электрода может служить мерой химического потенциала адсорбированного газа. Кривая, которую мы снимаем, т. е. зависимость потенциала от количества электричества, может быть рассматриваема как адсорбционная

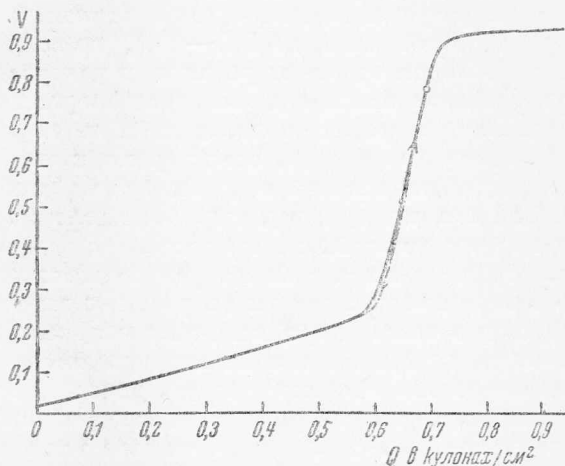


Рис. 1. Кривая заряжения в $1N \text{ HCl}$

кривая водорода в логарифмической шкале. Измеряемый нами потенциал линейно зависит от логарифма давления того водорода, который был бы в равновесии с водородом, адсорбированным на электроде. Количество же электричества пропорционально изменению количества адсорбированного газа.

Кривые заряжения имеют форму, изображенную на рис. 1.

Теперь я хочу кратко резюмировать те данные, которые были получены этим способом. Рассмотрим сначала данные, относящиеся к водородной части кривой. Интересно то обстоятельство, что мы получили линейную зависимость между потенциалом и количеством электричества; это значит, что количество адсорбированного газа линейно зависит от логарифма давления в очень большом интервале давления. Здесь выступают положительные стороны этого метода. Мы можем, не разрушая поверхности электродов, довести анодную поляризацию до величины, соответствующей сколь угодно малому давлению. Этого невозможно было бы достичь посредством эвакуирования без применения нагрева до высоких температур, который изменил бы рельеф поверхности. Поэтому этот метод позволяет принципиально подойти к решению задач, которые другим путем, я думаю, совершенно не разрешимы. Можно поставить такую задачу (сейчас она экспериментально решается): как меняется адсорбционная характеристика гладкого платинового электрода при его механической обработке, какие искажения получит форма кривой, если подвергнуть электрод сильному механиче-

скому воздействию. Такие проблемы оказываются разрешимыми только с применением этой методики.

Указанная форма кривых очень типична для результатов этих опытов. Она не могла бы получиться в том случае, если бы водород адсорбировался соответственно лангмюровской изотерме, как это уже сказал М. И. Темкин в докладе, так как водородная задержка лежала бы тогда в интервале не более 0,1 V. В действительности же мы встречаемся с интервалами 0,2—0,3 V, которые указывают на отклонение от лангмюровского представления, как это было разъяснено М. И. Темкиным. Это отклонение может быть объяснено или неоднородностью поверхности, т. е. наличием различных адсорбционных центров, или отталкивательными силами.

На основании данных, которые мы получили до сих пор, не представляется возможным однозначно решить вопрос о том, с чем мы имеем дело — с отталкивательными силами или с неоднородностью поверхности. Некоторые результаты, полученные, скажем, при разрушении структуры электрода нагреванием до 300—400°, показывают, что различные энергетические характеристики различных центров играют роль, потому что при нагревании электрода меняется энергетический спектр поверхности и изменяется форма кривой, хотя и не очень сильно. С другой стороны, некоторые данные, относящиеся к явлениям отравления, о чем я скажу дальше, несомненно, обнаруживают наличие отталкивательных сил. Так что, повидимому, мы имеем дело с отталкивательными силами и с неоднородностью поверхности.

Недостатком этого метода является следующее обстоятельство, которое нужно иметь в виду при толковании получаемых результатов. Когда мы снимаем водородную часть кривой, мы абстрагируемся, может быть, несколько произвольно, от существования кислородной части. Если мы предполагаем наличие равновесия между водой, водородом и кислородом на поверхности электрода, то, наряду с адсорбцией водорода, может получаться и адсорбция кислорода. В этом смысле эти измерения принципиально отличаются от тех, которые мы производим в вакууме. В случае платины в кислой среде области адсорбции водорода и кислорода настолько хорошо разделены между собой, что здесь не возникает сомнения о наличии того или иного газа. В случае других металлов, когда мы получаем задержки в средней части, эти задержки переходят одна в другую, и не удается решить вопрос, чем вызвана задержка, — наличием гидридной или оксидной пленки.

Электрохимический метод может быть применен в качестве вспомогательного орудия исследования для изучения изменения состояния поверхности, спекания поверхности при прокаливании электрода и т. д.

Следует упомянуть об одном результате, который представляет интерес в связи с докладом С. З. Рогинского. При изучении таким путем платинированного электрода легко удается показать, что спекание электрода замедляется присутствием адсорбированного кислорода, а при наличии адсорбированного водорода спекание происходит с гораздо большей скоростью и наступает при более низкой температуре, чем в присутствии кислорода [1]. Опытов по спеканию в вакууме мы пока не делали. Работа, которую я докладываю, велась до сих пор не по линии каталитических проблем; главной целью было решение электрохимических задач, связанных с изучением состояния поверхности, с ролью окисной и гидридной пленки в электрохимических процессах. Тем не менее некоторые результаты представляют интерес и для теории катализа.

Первый результат, о котором я уже упомянул, это существование логарифмической изотермы адсорбции. Для платины правильность вывода, который получен электрохимическим путем, была подтверждена также прямыми опытами по адсорбции водорода на платине из газовой

среды (работа Брунса и Майдановской [2]). Та часть адсорбционной кривой, которая доступна исследованию обычным методом при достаточно точном измерении, оказывается совпадающей с кривой, полученной электрохимическим методом. Такие водородные пленки, которые дает платина, получены и на родие, как показано в работе Лунева¹. Что касается палладия, то наблюдения над адсорбированной пленкой невозможны в этом случае из-за явлений растворения водорода в металлическом палладии, связанных с известным фазовым переходом. Из других металлов, повидимому, водородная пленка может быть наблюдена на никеле. Металлы, которые также были нами исследованы, — медь, серебро, золото, — не дают ясно выраженной водородной пленки. Я не могу сказать, что в этих случаях совсем нельзя наблюдать адсорбции водорода; может быть, небольшое количество адсорбированного водорода там имеется, в особенности на меди, но ясно выраженной задержки, связанной с образованием гидридной пленки, на этих металлах не получается.

Что касается влияния предварительной обработки на свойства поверхности металла, то в этом отношении получены на платине некоторые данные, заслуживающие внимания. Та кривая, которая приведена выше (рис. 1), получена на платинированной платине. Что касается гладкого платинового электрода, то здесь, как показали опыты Эршлера и Деборина, получается аналогичная картина.

Если платиновый электрод прокалить в атмосфере водорода и снять на нем кривую заряджения, по получится кривая *a* (рис. 2). На ней имеется задержка при 0,55 V, которая проявляется только однократно. Эта задержка связана как раз с тем водородом, который был адсорбирован при высокой температуре. Она не появляется при адсорбции водорода при низкой температуре. При обратном ходе кривой эта задержка совершенно не выступает. Если водород, адсорбированный при высокой температуре, осторожно снять, не заходя слишком далеко в кислородную область, и потом повторить опыт на этом же электроде, то получится кривая *b*. На кривой *b* водородная задержка имеет нормальный ход, но очень плохо выражена. Здесь адсорбция водорода составляет величину, гораздо меньшую мономолекулярного слоя (меньше его половины).

Если этот электрод довести до довольно значительной, но не очень сильной анодной поляризации, то он активируется. После этого мы получаем на нем нормальную кривую с очень ясно выраженной водородной задержкой (кривая *c*).

На таком электроде, который был подвергнут некоторой, но не слишком сильной анодной поляризации, мы получаем тот же самый рельеф электрода, что и на платинированной платине.

На этом я закончу изложение тех данных, которые относятся к водородным пленкам, и перейду к кислородным пленкам. Появление оксидных пленок является гораздо более общим фактом, чем гидридных. Все металлы, которые до сих пор были исследованы, обнаруживают в той или другой форме появление слоев адсорбированного кислорода; при достаточно высокой анодной поляризации этот слой переходит в полимолекулярный слой, что ведет к образованию новой фазы.

Что касается форм этих кислородных задержек и, следовательно, характера взаимодействия между атомами кислорода, то они оказы-

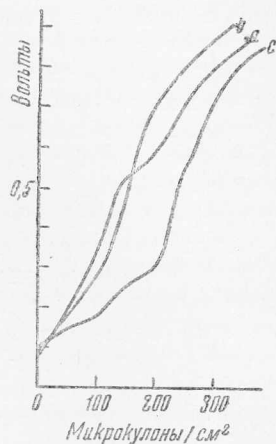


Рис. 2. Кривые заряджения гладкой платины

¹ Неопубликованная работа.

ваются довольно разнообразными. Если взять электрод из платинированной платины и посадить на него слабой анодной поляризацией кислородную пленку и затем ее снимать катодной поляризацией, то получается кривая, математический анализ которой указывает на существование между адсорбированными атомами определенного взаимодействия, которое я буду называть отталкивательным, т. е. по мере того, как мы снимаем атомы кислорода, снятие делается все более и более затрудненным. Иначе говоря, энергия адсорбции уменьшается по мере заполнения поверхности, следовательно, увеличивается по мере ее очищения. С чем этот эффект связан — с неоднородностью или действительно с отталкивательными силами, — это для нас роли не играет. Во всяком случае это отталкивательное взаимодействие приводит к тому, что задержка „размазывается“ на довольно широкий интервал потенциала.

Еще одно любопытное обстоятельство. Если мы посадим кислород на платину и оставим этот электрод на некоторое время в покое (дадим ему постоять в атмосфере азота одни сутки) и снимем катодную кривую, то форма получается несколько иная (по данным В. Нестеровой).

Если мы разберем это изменение, то оказывается, что отталкивательное взаимодействие уменьшилось, хотя оно и остается отталкивательным. Объяснение этому было предложено М. И. Темкиным. При посадке атомов на тех местах, где произошел разряд ионов, получается беспорядочное случайное расположение, которое не будет наиболее выгодным в смысле удовлетворения отталкивательного взаимодействия между атомами. С течением времени они разойдутся на разные участки, чтобы сделать это отталкивательное взаимодействие минимальным.

При посадке кислорода на гладком электроде можно добиться гораздо большей поверхностной концентрации атомов кислорода и наблюдать иные формы взаимодействия между ними. Мы можем здесь наблюдать образование двумерных фаз на поверхности, которые постепенно переходят в новые соединения, окислы платины. Это выражается в том, что на кривой восстановления окисленных поверхностей появляется задержка совершенно иного типа, которая указывает на иное взаимодействие между кислородом, осаждающимся на поверхности, и платиной.

Кривая восстановления гладкой платины, окисленной током 10^{-7} А/см², взятая мною из работы Обручевой, приводится ниже (рис. 3).

Количество кислорода в этом опыте уже значительно превышает монослой. Однако кривая по своему типу еще вполне напоминает кривую,

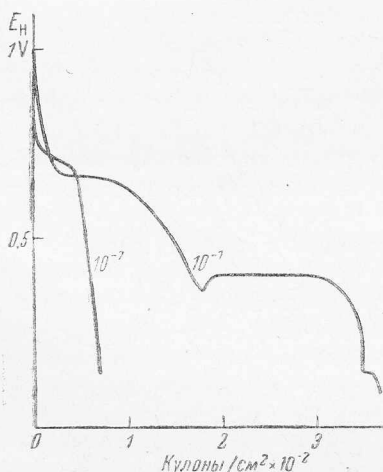


Рис. 3. Кривые катодной поляризации окисленной платины

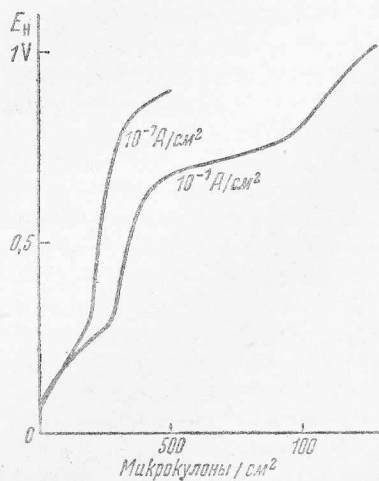


Рис. 4. Кривые анодной поляризации после окисления платины

полученную с платинированной платиной. Снятие „размазано“ в довольно широком интервале потенциала.

Если мы еще сильнее окислим эту поверхность (током 10^{-1} А/см²), то можно видеть, что задержка почти что выравнивается. При более низких потенциалах появляется совершенно горизонтальная задержка. Это указывает на то, что при утолщении окисной пленки она начинает вести себя как новое химическое соединение. В ходе кривой наблюдается перескок, типичный для фазового превращения. Кривая сначала заходит ниже потенциала задержки, а потом к нему возвращается.

Образование этих поверхностных окислов платины сопровождается очень глубокими изменениями свойств самой поверхности, полученной после восстановления этих фаз.

Если бы мы после первой кривой сняли кривую анодной поляризации, то она имела бы нормальную форму (рис. 4).

Если мы снимем кривую анодной поляризации после очень сильного окисления, то на ней, по данным Обручевой, появляется большая задержка при таком потенциале, при котором она не наблюдается на нормальной, не разрыхленной платине. Эта задержка, по видимому, соответствует окислению, образованию окисной пленки. Таким образом, та платина, которая была получена восстановлением поверхностных окислов, оказывается сенсibilизированной по отношению к возможным процессам окисления, т. е. она имеет рельеф, благоприятный для посадки на нее новых кислородных атомов.

В некоторых случаях изучение кривых позволяет обнаружить присутствие на поверхности металлов очень прочно связанных атомов кислорода. Это особенно выступает в случае золотых электродов. Ниже приводится серия кривых, полученных для золотых электродов в работе Деборина и Эршлера (рис. 5). Кривая 1 была получена после прокаливания в водороде. Она имеет обычный вид. Теперь, если электрод, перед тем как подвергнуть анодной поляризации, подвергнуть прокаливанию в кислороде, а затем довести его потенциал до обратимого водородного, то оказывается, что форма кривых меняется. Иначе говоря, при прокаливании в кислороде на поверхности золота осаждаются такие атомы кислорода, которые не снимаются водородной поляризацией до обратимого водородного потенциала и даже более сильной катодной поляризацией. Это видно из того, что в зависимости от времени прокаливания длина этих кривых возрастает. На кривой, которая была получена после прокаливания в течение 120 мин. (кривая 5), видно, что электрод совершенно отравлен кислородом. Притом кислород связан необратимо, он не может быть удален поляризацией до обратимого водородного потенциала и даже более сильной катодной поляризацией.

Интересные данные по окисной пленке на серебре были получены в работе Веселовского [3], который обнаружил различную прочность связи кислорода в окисных пленках, полученных в разных условиях.

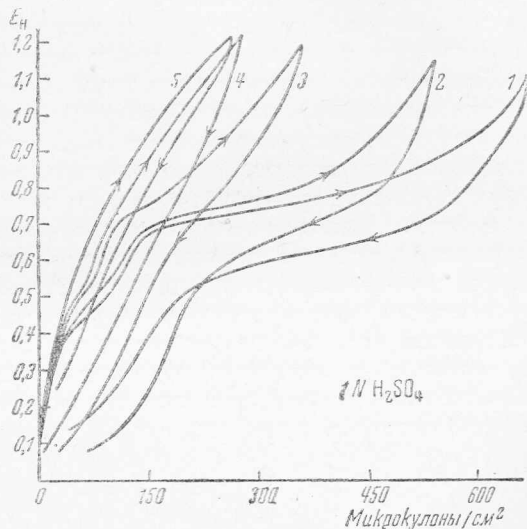


Рис. 5. 1 — электрод прокален в водороде 2 часа; 2 — электрод окислен в течение 5 мин.; 3 — то же в течение 15 мин.; 4 — то же в течение 35 мин.; 5 — то же в течение 120 мин.

Изложенное выше соответствует результатам наблюдений Чапмана и Холла, которые также пришли к выводу, что в зависимости от температуры, до которой нагревается поверхность, адсорбированный ею кислород может быть связан с различной степенью прочности. На этом я заканчиваю то, что относится к кислородным пленкам, и перейду к вопросу об отравлении электродов.

Описанные методы измерения особенно пригодны для изучения изменений адсорбционной характеристики в присутствии каталитических ядов. Такая задача трудно разрешима обычным адсорбционным методом, хотя в этом направлении лабораторией Н. И. Кобозева также были получены интересные результаты.

Исследования таких кривых обнаруживают очень большое разнообразие в действии отравителей [4].

На рис. 6 дана картина изменения формы кривых под действием мышьяка; *a* — нормальная кривая, *b*—*e* — кривые, полученные с возрастающим количеством мышьяка. Эти количества соответствуют долям монослоя. Как видно, присутствие мышьяка вызывает чрезвычайное упрочнение связи как с кислородом, так и с водородом, в результате чего водородная и кислородная области сливаются друг с другом. Кривые рис. 7 имеют другую форму; они иллюстрируют обратный эффект цианистого калия. Прочность связи здесь не увеличивается, как в случае мышьяка, а уменьшается с возрастанием количества KCN.

На рис. 8 даны кривые, полученные Б. В. Эршлером, которые дают картину отравления сулемой. Сулема не очень сильно изменяет форму кривых, но уменьшает их протяженность. Однако действие отравления ртутью нельзя свести к простому блокированию поверхности. Это видно из более точного анализа кривых. Вторая кривая дает очень заметный эффект изменения адсорбционной поверхности, хотя соответствует покрытию поверхности всего в 2% монослоя, так как количество ртути, введенное в раствор, было меньше, чем 10^{-8} г. Если бы здесь был эффект простого блокирования, то на этом чертеже он был бы даже незаметен. В действительности мы имеем сверхэквивалентное действие отравителя, которое вряд ли может быть объяснено иначе, чем наличием сил отталкивания между различными адсорбированными атомами.

Наличие этого сверхэквивалентного эффекта выступает очень ясно на кривых рис. 9. Эти кривые дают зависимость (вычисленную определенным способом, на котором не стоит останавливаться) коэффициента вытеснения водорода от прибавленного количества яда. Видно, что, в особенности для кривых II и III (отравление KCN и $HgCl_2$), мы имеем

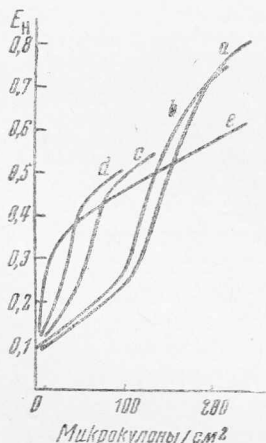


Рис. 6. Отравление гладкого платинового электрода мышьяком

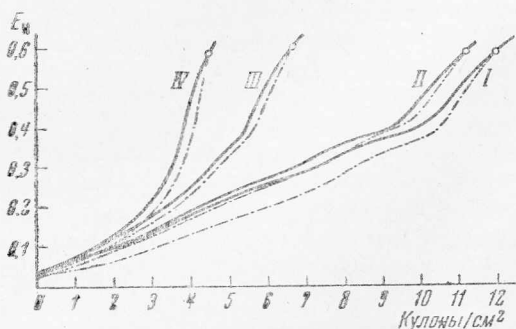


Рис. 7. Отравление платинированного электрода цианистым калием

I — нормальная кривая в 1N KOH; II — с добавлением $7 \cdot 10^{-7}$ молей KCN; III — с добавлением $7 \cdot 10^{-5}$ молей KCN; IV — с добавлением $25 \cdot 10^{-5}$ молей KCN

большой коэффициент вытеснения, т. е. один атом отравителя вытесняет очень большое количество атомов водорода на поверхности (при малом заполнении). Эти коэффициенты для очень малых заполнений чрезвычайно велики. Для платинированного электрода они достигают нескольких десятков единиц, но даже для гладких электродов, где истолкование этих эффектов более надежно, они составляют величину порядка 7—8 (для ртути), т. е. значительно превосходят единицу. Для мышьяка они значительно меньше и достигают 4, что согласуется с результатами работ Кобозева и Монблановой.

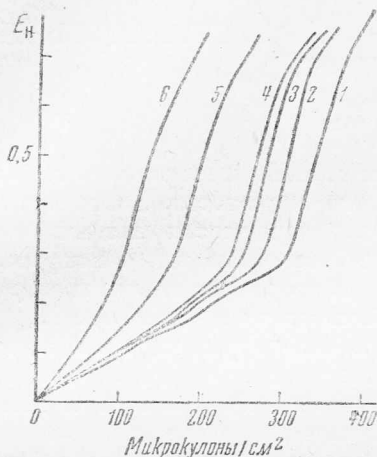


Рис. 8. Отравление гладкого платинового электрода сулемой

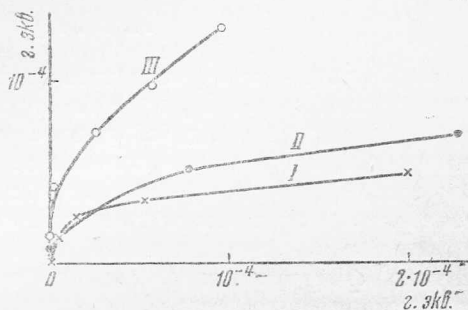


Рис. 9. Уменьшение количества водорода, адсорбированного на платинированном электроде, как функция количества яда
 I — As_2O_3 ; II — KCN ; III — HgCl_2

На этом я заканчиваю то, что хотел сказать о применимости электрохимических методов. Я не хочу преувеличивать значение этих методов для изучения катализа. Во-первых, в этом направлении пока еще очень мало сделано. Во-вторых, области применимости этих методов очень ограничены: не очень большое количество объектов и реакций можно изучить такими способами. Но в пределах своей применимости эти методы могут дать результаты, которые, повидимому, никакими другими методами получены быть не могут.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, А. Шлыгин, *Acta Physicochimica URSS*, **5**, 819, 1936.
2. Л. Майдановская, Б. Брунс, *Журнал физич. химии*, **13**, 239, 1939.
3. В. Веселовский, *Acta Physicochimica URSS*, **11**, 815, 1939.
4. А. Шлыгин, Б. Эршлер, *Acta Physicochimica URSS*, **11**, 45, 1939.