

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

А. Н. Фрумкин *

I

Огромное количество процессов, с которыми приходится иметь дело в промышленности, в обыденной жизни, в биологии и т. д., протекает на поверхностях раздела между разными фазами, и поэтому понятен интерес к обширной области поверхностных явлений.

Сюда относятся, во-первых, явления адсорбции, т. е. изменения концентрации газов или растворенных веществ вблизи поверхности посторонней фазы. Об этих процессах обычно и думают в первую очередь, когда говорят о поверхностных явлениях. Как известно, способность угля адсорбировать растворенные вещества была открыта Т. Ловицем в России в 1785 г.; в этой же области русская наука может гордиться именами Зелинского, Раковского, Шилова, Гурвича, Титова, Цвета, работы которых нашли дальнейшее развитие и расширение в более поздний период. Далее сюда относятся явления гетерогенного катализа, теоретическое и практическое значение которого общеизвестно. Целый ряд явлений, связанных с разными формами механического взаимодействия между телами, для которых не имеется общего названия, как, например, трение, смазка, прилипание, взаимодействие частиц дисперсной системы и др., также составляют существенную часть этого круга вопросов.

К области поверхностных явлений нужно отнести и электрохимические процессы на границах раздела фаз, т. е. такие явления, при которых возникают или исчезают свободные заряды частиц или при которых вообще изменяются электрические свойства этих поверхностей раздела. Развитие этой области в нашей стране, начало которому было положено В. Петровым в 1803 г., связано с работами акад. Якоби, открывшего гальванопластику, Каблукова, Кистяковского и с большим числом исследований, которые были проведены в послереволюционный период. Близкое отношение к этой области имеют явления термоэлектронной эмиссии, фотоэффекта и т. д.

Таким образом, поверхностные явления — очень обширный и важный раздел науки, который может разрабатываться самыми разнообразными путями. Если рассмотреть возможные экспериментальные и теоретические подходы к его развитию, то в основном намечаются два направления, которые, будучи между собой существенно отличными, все же не исключают, а, в известном смысле, даже дополняют друг друга.

Первое направление характеризуется тем, что определенная группа поверхностных явлений изучается вполне самостоятельно и независимо от других. Исследование и обработка результатов ведутся при учете специфики и особенностей только данной группы явлений. Нужно заметить, что выдвигаемые теории, построенные для объяснения хотя бы и

* Доклад на конференции по современным проблемам науки на Химическом факультете Московского государственного университета, апрель 1945 г.

не очень широкого круга явлений, в определенных рамках часто оказывались весьма полезными.

В качестве примера такого подхода можно привести, например, представления о структуре и о роли окисной пленки при пассивации металлов, которые были развиты В. Мюллером. С некоторыми оговорками другим примером может служить теория активных мест на поверхности твердых тел, выдвинутая Тейлором для объяснения ряда особенностей процессов адсорбции и катализа. Для теорий этого типа характерно, что они пользуются представлениями о строении поверхности, которые в основном приспособлены к истолкованию одной определенной группы явлений.

Однако не подлежит сомнению, что можно подойти к решению задачи и иначе. Результаты, полученные при изучении одной области поверхностных явлений, можно стараться использовать в других областях и тем самым осуществить комплексный подход к исследованию всего раздела поверхностных явлений в целом. В смысле развития такого комплексного подхода к исследованию поверхностных явлений мы, вероятно, больше всего обязаны Лэнгмюру, который дал большой толчок постановке такого рода исследований.

Тему моего сообщения составит изложение некоторых результатов, которые иллюстрируют применение такого метода к изучению поверхностных явлений в той их части, которая так или иначе связана с электрохимическими процессами. При этом я буду, в первую очередь, касаться работ, которые проводились на кафедре электрохимии Московского государственного университета при участии моих сотрудников З. А. Иофа, А. И. Шлыгина, М. А. Геровича, а также ряда более молодых работников. Кроме этих исследований, число которых довольно значительно, я бы хотел отметить еще ряд работ, сделанных бывшими воспитанниками Московского университета, ныне работающими в других учреждениях. В рамках моей статьи не представляется, конечно, возможным дать обзор целого раздела науки, и я буду вынужден ограничиться лишь немногими характерными примерами.

II

В качестве первого примера того, к чему приводит такое сопоставление результатов, полученных различными способами, рассмотрим вопрос об электродных потенциалах в самой примитивной его форме.

Из измерений электродвижущих сил известно, что такие металлы, как платина и золото, имеют по сравнению с другими металлами в водных растворах наиболее положительный потенциал. Однако бросается в глаза следующее противоречие. Если коллоидные растворы этих металлов поместить в электрическое поле, то частицы их движутся так, как если бы они были заряжены отрицательно, а не положительно.

Дискуссия по этому вопросу продолжалась очень долго, и до сравнительно недавнего времени эта проблема еще не была разрешена, как показывают, например, следующие рассуждения В. Паули и Э. Валько, касающиеся коллоидных частиц: «Можно ли тем не менее считать ответственной за их заряд упругость растворения Нернста? Экспериментально установленная независимость идет так далеко, что мы считаем эту возможность крайне мало вероятной»¹.

Мы можем, однако, детально исследовать, как построен поверхностный слой этих металлов, как возникает на них заряд. Это легче всего сделать, определяя изменение концентрации ионов в растворе, связанное с образованием двойного слоя на поверхности металла. Если взять платинированную платину с достаточно развитой поверхностью и

поляризовать ее в слабом растворе серной кислоты, то при потенциалах, при которых не происходит настоящего электролиза, вследствие адсорбции ионов при образовании двойного слоя концентрация раствора изменяется весьма заметным образом. Первые такие измерения были проведены в МГУ А. И. Шлыгиным².

На рис. 1 показаны результаты таких измерений, сделанных Н. А. Балашевой. По оси ординат отложено понижение электропроводности раствора — величина, пропорциональная адсорбции ионов из раствора. Как видно, платина при потенциалах вблизи обратимого водородного электрода не адсорбирует кислоту. При сдвиге потенциала

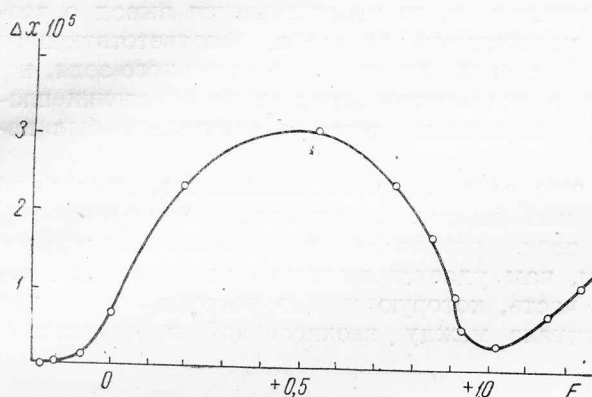


Рис. 1. Адсорбция ионов платинированной платины из $10^{-3} \text{ n H}_2\text{SO}_4$ в интервале от водородного до кислородного потенциалов.

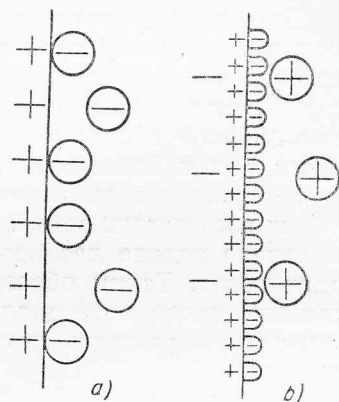


Рис. 2. Схема строения двойного слоя: *a* — на неокисленной поверхности электрода; *b* — на окисленной поверхности.

в положительную сторону начинается адсорбция кислоты, которая, однако, не растет непрерывно до достижения кислородного потенциала, как это было бы естественно ожидать, а после прохождения через максимум резко падает. В слабокислом растворе получается снижение адсорбции почти до нуля. При еще более положительных потенциалах величина адсорбции опять возрастает.

Падение адсорбции, т. е. уменьшение заряда ионного двойного слоя при возрастании положительного потенциала в средней области кривой, указывает на более глубокие изменения электрических свойств поверхности платины. Из других электрических измерений (определение емкости электрода) известно, что в этом интервале на поверхности электрода появляются адсорбированные атомы кислорода. Факт образования окисных пленок на металлах известен уже давно, и влияние окислов на поведение платиновых электродов в том или другом виде уже учитывалось в коллоидной химии. Однако до недавнего времени не было рассмотрено влияние слоя адсорбированных атомов кислорода на ионный двойной слой.

На рис. 2 изображен нормальный двойной слой положительно заряженного металла (*a*) и двойной слой в присутствии атомов кислорода (*b*). Существенно здесь то, что адсорбция этих атомов приводит к образованию диполей, положительная сторона которых обращена к металлу. Отрицательным концом являются сами атомы кислорода. Если допустить такую полярность адсорбционной связи, то знаки свободных зарядов в ионном двойном слое при постоянном потенциале при образовании окисной пленки могут изменяться, и металл, который был заряжен положительно, может оказаться заряженным отрицательно.

Правильно ли сделанное допущение о дипольной природе кислородного слоя? Из явлений электронной эмиссии хорошо известно, что появление адсорбированного кислорода или окисной пленки на металле создает барьер, затрудняющий испускание электронов. Отсюда, действительно, вытекает, что образовавшийся дипольный двойной слой обращен своей отрицательной обкладкой наружу, т. е. в сторону кислорода. Однако выводы из исследования явлений электронной эмиссии и электрохимические данные не сопоставлялись в одно целое. Если это сделать, то можно дать правильное объяснение упомянутых явлений и устранить противоречие между электродным и электрокинетическим поведением благородных металлов.

Если принять такое представление, то напрашивается вывод о возможности существования коллоидного раствора, соответствующего средней части кривой, рис. 1, т. е. положительно заряженного золь, который должен возникнуть при достаточно осторожном окислении платины. Такой положительный платиновый золь действительно был получен Бах и Балашевой³.

Заслуживает внимания еще следующее обстоятельство: точки на обеих восходящих ветвях кривой на рис. 1, соответствующие одинаковой величине заряда двойного слоя, разделены интервалом примерно в один вольт. Таким образом, нам удастся выделить из суммарной величины скачка потенциала часть, которую можно рассматривать как контактную разность потенциала между неокисленной и окисленной платиной.

III

На границах раздела фаз возникают свободные заряды, притягивающие заряды противоположного знака и образующие тот двойной электрический слой, о котором уже говорилось выше. Двойной слой зарядов является хотя и не единственным, но, вероятно, важнейшим параметром, характеризующим строение поверхности раздела с точки зрения электрохимических явлений. Поэтому естественно, что электрохимики давно старались найти из опыта величины, количественно определяющие свойства этого двойного слоя. Поскольку мы себе представляем двойной слой как некоторый молекулярный конденсатор, обкладки которого расположены на расстоянии одного или нескольких атомных радиусов, то основной задачей было найти емкость этого конденсатора. И уже со времени Гельмгольца, а особенно начиная с работ Крюгера, такие попытки делались неоднократно.

Емкость двойного слоя можно измерить всеми способами, которыми измеряют емкость обычных конденсаторов, если их несколько видоизменить и приспособить к условиям проведения электрохимических измерений. Более ранние попытки таких измерений давали, однако, результаты, противоречащие теории. Последняя приводит к величинам емкости порядка $20 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$. Опытные данные Крюгера давали более низкие значения, около $10\text{--}13 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$. Более поздние работы привели к еще более низким значениям, в частности в 1928—1931 гг. появились работы Райдила и Боудена из Кембриджа и Эрдей-Груза и Кромрея из лаборатории Фольмера в Берлине. В этих экспериментальных исследованиях были получены значения от 6 до 10 и даже от 3 до $6 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$.

Расхождение опытных и теоретических данных было совершенно непонятно; большинство исследователей не допускало мысли о неточности экспериментальных данных и искало причину расхождения в каких-то новых факторах, принципиально исключающих возможность получения при этих измерениях опытным путем результатов, согласных с теорией.

Такой вывод казался нам неправильным. Исследование вопроса о емкости двойного слоя, предпринятое мною совместно с М. А. Проскурниным, вскоре выявило одно обстоятельство, на которое раньше не обращали внимания, и которое способно значительно исказить результаты опыта. Дело в том, что на поверхности ртути, на которой производятся измерения емкости, могут происходить посторонние адсорбционные процессы. Всякого рода поверхностно-активные вещества, в прежних работах всегда присутствовавшие в растворе вследствие соприкосновения его с каучуковыми трубками и пробками, замазками или даже вследствие попадания пыли в раствор, могли образовывать на ртути адсорбционные монослои, вызывая изменение свойств поверхности ртути, в том числе и электрических. Когда эти влияния были установлены, и измерения произведены в условиях, исключающих подобное загрязнение поверхности, то начали получаться значения, точно совпадающие с теорией. Больше того, оказалось, что этот метод измерения является самым точным и удобным методом исследования состояния поверхности, позволяющим получать целый ряд новых данных.

В дальнейшем наши данные по емкости двойного слоя были подтверждены работами, которые делались в Англии, США и Германии, и в настоящее время могут считаться прочно установленными. Это положило в известном смысле основу для дальнейшего изучения двойного слоя и влияния его на различные свойства тел.

IV

Можно указать на ряд примеров, показывающих, как изменяются свойства поверхности тела и, вместе с тем, свойства самого тела под действием двойного электрического слоя.

Так, появление двойного слоя увеличивает сцепление между твердым телом и водой, т. е. увеличивает смачиваемость поверхности, делает ее более гидрофильной. Первые соображения по этому поводу имеются в некоторых работах Меллера, но, к сожалению, и с экспериментальной, и с теоретической стороны эти работы содержали большое количество ошибок и в настоящее время почти не могут быть использованы. Представление о связи между наличием двойного слоя и смачиваемостью поверхности было развито в ряде наших работ; некоторые из них выполнялись, в частности, в Московском университете.

Улучшение смачивания при наличии двойного слоя с достаточным зарядом проявляется в очень разнообразных условиях. Так, оно существенно влияет на выделение пузырьков газа при электролизе растворов электролитов, на процесс обезжиривания металлов; аналогичные явления имеют большое значение и при электролизе расплавленных солей. С повышением смачиваемости связано и такое явление, как разрушение электродов вследствие проникновения жидкости между кристаллитами. В этом направлении имеется еще очень широкое поле для работы.

В качестве наглядного примера влияния смачивания стоит привести результат, полученный Р. Х. Бурштейн и И. Е. Веселовской в Физико-химическом институте им. Карпова.

В технике довольно широко применяются гальванические элементы воздушной деполяризации, в которых на так или иначе препарированных поверхностях угля происходит анодный процесс — деполяризация кислородом воздуха. Для работы этого элемента существенным является наличие пористой мембраны, через которую с одной стороны диффундирует кислород воздуха, а с другой стороны поступает раствор с таким расчетом, чтобы все время сохранялась хорошо развитая трехфазная граница раздела, на которой и протекает электрохимический

процесс. Такой элемент имеет известное преимущество перед всяким другим, ибо он использует в качестве окислителя кислород воздуха, но он имеет и свои недостатки. Одним из существенных недостатков является промокание угля, с которым стараются бороться на практике, уменьшая его смачиваемость. Необходимо, чтобы жидкость не проникла бы слишком быстро в уголь, ибо тогда трехфазная граница исчезнет и элемент перестанет работать. Оказывается, что на определенных типах элементов воздушной деполяризации наблюдается такое явление:

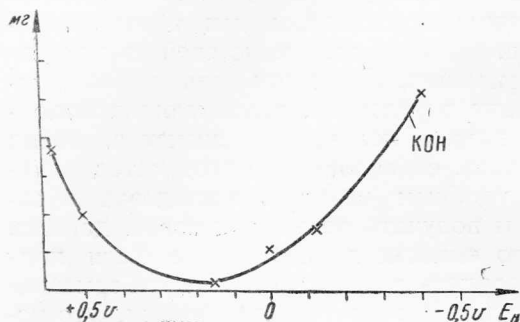


Рис. 3. Зависимость промокания угольного анода элемента воздушной деполяризации от потенциала. По ординате—привес электрода воздушной деполяризации.

когда элемент стоит без нагрузки, он почти не промокает, но когда он работает, он начинает промокать; таким образом, имеется какая-то связь между поляризацией электрода и его промоканием. Можно было думать, что это явление аналогично электроэндо́смосу, т. е. переносу жидкости током. При исследовании зависимости промокания от поляризации электрода оказалось, однако, что промокание возрастает как при положительной, так и при отрицательной поляризации электрода (рис. 3), что

было бы невозможно в случае эндо́смического эффекта. Наблюдаемая закономерность может быть объяснена тем, что стационарный потенциал неработающего угольного электрода в щелочном электролите весьма близок к потенциалу нулевой точки угля, т. е. к тому потенциалу, при котором заряды ионного двойного слоя на поверхности угля обращаются в нуль и смачиваемость его минимальна. При поляризации же смачиваемость поверхности быстро возрастает за счет появления на нем двойного слоя, и раствор проникает в поры.

V

Другие виды воздействия двойного электрического слоя на свойства поверхности тел были известны давно. Так, одним из сравнительно хорошо изученных разделов электрохимии является область электрокапиллярных явлений, в которых проявляется влияние электрического поля поверхности на поверхностное натяжение.

В последнее время в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников были достигнуты большие успехи в исследовании электрокапиллярных явлений на поверхности твердых металлов. Согласно взглядам П. А. Ребиндера на природу твердости, последняя тесно связана с поверхностной энергией на внутренних поверхностях раздела, которые возникают в процессе разрушения твердых тел. Всякий процесс, приводящий к снижению поверхностной энергии в таких микротрещинах, вызывает понижение твердости. К таким воздействиям нужно отнести и возникновение двойного слоя. Благодаря этому можно ожидать изменения твердости тела при поляризации его поверхности.

С помощью методов, разработанных в Коллоидо-электрохимическом институте Академии Наук Ребиндером и Венстром, ими была изучена зависимость твердости металлического таллия от величины наложенного потенциала ϕ . Результаты этих измерений представлены на рис. 4 в виде кривой с черными кружками. На том же рисунке пред-

ставлена электрокапиллярная кривая концентрированной амальгамы таллия, содержащей 41,5% Тl, которая дает зависимость σ — пограничного натяжения амальгама — раствор от потенциала. Как видно из рисунка, эта кривая жидкой амальгамы очень сходна с кривой твердости твердого таллия.

Имеются также данные электрокапиллярных измерений на чистом расплавленном таллии. С. В. Карпачев в Свердловске⁴ нашел для расплавленного таллия сдвиг максимума электрокапиллярной кривой (потенциал нулевой точки) относительно максимума ртути равным 0,57 вольт. По данным П. А. Ребиндера этот сдвиг в случае твердого таллия составляет 0,49 вольт, т. е. чрезвычайно близкую величину.

Мы имеем здесь, таким образом, интересный пример сочетания таких двух далеко стоящих разделов в области поверхностных явлений, как исследование твердости металла и измерение поверхностного натяжения жидкого металла.

В технике за последнее время начинают применять различные формы электрического воздействия на поверхность твердых тел, как вспомогательное средство при их механической обработке. Пока еще трудно сказать, в какой мере при этом используются описанные сравнительно простые эффекты и какую роль играет чисто химическое действие поляризации. Эта область также представляет большой интерес для дальнейшего исследования.

Упомянутые измерения электрокапиллярных кривых показывают, что нулевые точки различных металлов соответствуют различным потенциалам. Этот сдвиг потенциала до некоторой степени аналогичен контактному потенциалу между металлами при их соприкосновении в вакууме.

Вопрос о связи электродных потенциалов металлов с их контактными потенциалами вызвал большую и длительную дискуссию в истории электрохимии. Ответ на него заключается в том, что можно подобрать условия, при которых электродный потенциал приобретает свойства скачка потенциала металл — вакуум. Это имеет место при отсутствии перехода ионов между металлом и раствором, т. е. отсутствии ионного двойного слоя (точка нулевого заряда). Если в первом приближении пренебречь различием во взаимодействии молекул растворителя с поверхностью различных металлов, то мы придем к полной аналогии между разностью «нулевых» потенциалов двух металлов и их контактной разностью потенциалов в вакууме.

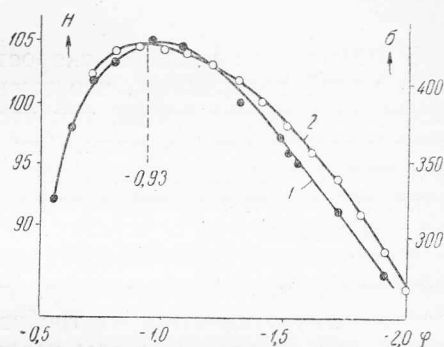


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые таллия и амальгамы таллия. 1 — кривая твердости металлического таллия; 2 — кривая поверхностного натяжения 41,5% амальгамы таллия

VI

Одно из давно известных явлений, связанных с наличием двойного электрического слоя на поверхности тел — это способность его придавать этим телам некоторую подвижность при действии внешнего электрического поля. Как известно, скорость движения частичек со свободным зарядом под действием электрического поля (например заряженных масляных капелек в известном опыте Миллиkena) выражается формулой.

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon ER}{\eta},$$

которая легко получается из закона Стокса. Здесь ε — величина заряда на 1 см^2 поверхности, R — радиус частички, η — вязкость среды и E — напряжение поля.

Скорость движения частички, обладающей на своей поверхности двойным электрическим слоем толщиной d , выражается иным соотношением, а именно

$$v = \frac{\varepsilon Ed}{\eta}.$$

В этом случае градиент скорости в жидкости сосредоточен в слое с очень малой толщиной d , что вызывает сильное торможение движения благодаря вязкости среды, так что скорости, которые здесь получают, сравнительно очень малы. Тем не менее эти, так называемые электрокинетические, явления представляют значительный интерес как для науки, так и для техники, в частности они широко используются в коллоидной химии.

Теория электрокинетических движений была развита Гельмгольцем, Смолуховским, Перреном и др. для случая твердых, непроводящих частиц. Если отказаться от требования твердости частицы, то оказывается, что от этого выводы теории существенно не меняются, т. е. капли жидких диэлектриков при том же заряде двигаются с той же скоростью. Равным образом скорость не изменится при переходе к твердым частичкам из проводящего электричество материала. Но если взять жидкую проводящую частичку, каковой является капля ртути, то разбор механизма явления приводит нас к выводу, что для этого случая первоначальная теория совершенно непригодна, и что тут должны возникнуть совершенно иные скорости. Теория для этого случая была разработана В. Г. Левичем и мною⁵. Она приводит к неожиданному результату, согласно которому в некоторых предельных условиях скорость жидких металлических частиц выражается с точностью до числового коэффициента тем же соотношением, как и скорость частиц со свободным зарядом:

$$v = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon ER}{\eta},$$

несмотря на то, что на ртутной капле никаких свободных зарядов нет. Если принять во внимание, что плотность зарядов в двойном слое, которые в этом случае играют роль «свободных» зарядов, гораздо больше, чем плотность тех зарядов, которые можно посадить на масляные капли, то отсюда следует, что при реализации упомянутых условий мы должны наблюдать очень высокую подвижность капель ртути в электрическом поле. Действительно, если заставить, например, ртутные капли, падающие в растворе хлористого калия в глицерине, пройти через горизонтальное электрическое поле, то уже при незначительном напряжении поля в несколько вольт на сантиметр капли резко отклоняются от своей вертикальной траектории в сторону. Если разобраться в механизме этого движения, то оказывается, что оно является реактивным движением и что капли все время отталкиваются от окружающей жидкости. Этот маленький ракетный снаряд приобретает такие большие скорости, проявляя полностью присутствие своего огромного заряда, который, по принципиальным причинам, нельзя использовать при других электрохимических условиях.

Необходимо отметить, что само явление отклонения падающей

ртутной капли в электрическом поле не ново; оно было впервые описано еще 40 лет тому назад Христиансенем. Однако Христиансен не дал его количественной теории и не мог указать условия, при которых это явление находит свое наиболее яркое воплощение, а также предвидеть целый ряд его интересных особенностей.

VII

Естественно предполагать, что электрическое поле двойного слоя, с его большим запасом энергии, должно оказывать большое влияние на процессы адсорбции как ионов, так и молекул.

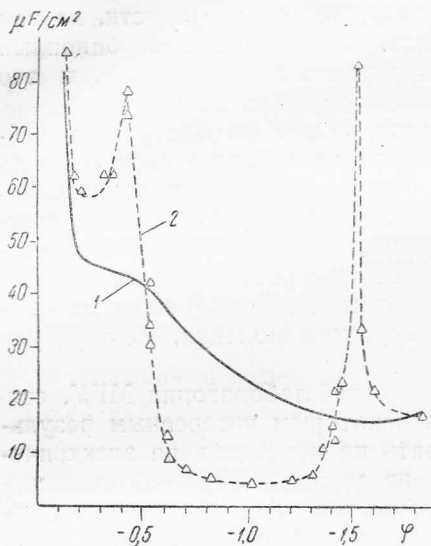


Рис. 5. Емкость ртутного электрода в растворе $1n$ Na_2SO_4 в отсутствии и в присутствии октилового спирта. 1 — $1n$ Na_2SO_4 ; 2 — $1n$ Na_2SO_4 , насыщенный октиловым спиртом.

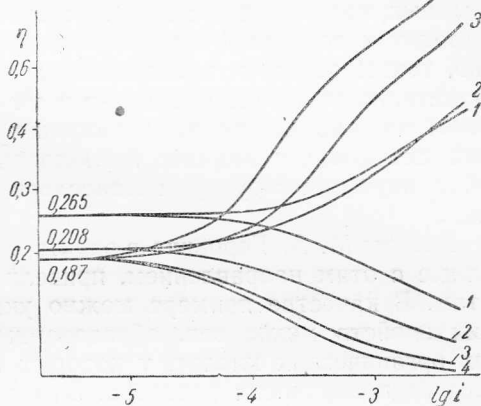


Рис. 6. Кривые катодной и анодной поляризации железного электрода в $1n$ HCl в присутствии наркотина. 1 — без ингибитора, 2 — $c = 0,0004m$, 3 — $c = 0,01m$, 4 — $c = 0,10m$.

О влиянии адсорбции органических молекул на емкость двойного слоя говорилось уже выше. На рис. 5 показана емкость ртутного электрода в растворе $1n$ Na_2SO_4 до и после прибавления адсорбирующегося на ртути октилового спирта. Как видно, прибавление поверхностно активного вещества приводит к резкому падению емкости в средней области потенциалов. При некотором удалении от потенциала нулевой точки, т. е. там, где электрод сильнее заряжен, емкость электрода не меняется. Это указывает на то, что увеличение напряжения поля двойного слоя препятствует адсорбции органических молекул на поверхности. Измерения емкости могли бы служить, таким образом, чрезвычайно тонким методом контроля процесса адсорбции молекул. Имеется большое поле для применения таких методов, и мне кажется, что пока они были использованы гораздо меньше, чем они этого заслуживают.

Влияние поля на адсорбцию молекул проявляется и при исследовании течения различных электрохимических реакций. В одной из работ, проделанной в последнее время в МГУ З. А. Иофа и В. А. Кузнецовым, исследовалось влияние ингибиторов на процесс растворения железа в кислотах. На рис. 6 показаны кривые катодной и анодной поляризации железного электрода в отсутствие ингибитора и в присутствии различных концентраций наркотина. Верхняя часть кривых соответствует про-

цессу выделения водорода, нижняя — анодному растворению железа.

Как видно из рисунка, прибавление ингибитора приводит к изменению хода кривых, которое тем больше, чем более отрицателен потенциал железа. Это понятно, так как в случае наркотина в кислом растворе мы имеем дело с адсорбцией катиона, которая сильнее сказывается при отрицательных потенциалах. Из рис. 6 далее видно, что при средних концентрациях при том же самом потенциале действие ингибитора на катодный процесс сравнительно невелико, а на анодный процесс значительно. Иначе говоря, анодный процесс более чувствителен к явлению адсорбции, чем катодный.

Это объясняется, вероятно, тем, что катодный процесс происходит локализовано по всей поверхности, анодный же процесс — только на некоторых точках, через которые идет разрушение поверхности, на так называемых точках повторяющегося шага, в которых адсорбционный потенциал выше и на которых адсорбция протекает сильнее, чем это соответствует средним условиям по всей поверхности.

Если электрическое поле двойного слоя влияет на адсорбцию нейтральных молекул, то, с другой стороны, эта адсорбция в свою очередь приводит к созданию ориентированных слоев молекул и к возникновению, таким образом, электрических полей. Не только на границе между металлами и растворами, но и на границе между растворами и воздухом мы наблюдаем возникновение таких адсорбционных электрических скачков потенциала; исследование этого явления — один из способов изучения структуры монослоев и строения молекул, их образующих.

Работы М. А. Геровича в электрохимической лаборатории МГУ, связанные с этим направлением, привели к некоторым интересным результатам. В качестве примера можно указать на исследование электрических свойств монослоев, образованных из молекул ω -галоидозамещенных органических кислот, у которых атомы галоида максимально удалены от поверхности раствора. Эти слои дают высокие значения отрицательного скачка потенциала между воздухом и раствором, измерение которого в определенных условиях позволяет сделать выводы о дипольном моменте связи между углеродом и галоидом.

VIII

Поверхностные явления, которые связаны с глубокими химическими изменениями в поверхностном слое, представляют наибольший интерес для электрохимии. Для решения вопроса о том, как же ионы двойного слоя могут превращаться в атомы, молекулы или образовывать решетки твердых тел, какова кинетика электрохимических процессов, представляет интерес изучение простейшей формы такой реакции, заключающейся только в разряде ионов и переходе их в адсорбированные на поверхности электрода атомы. Спрашивается, можно ли измерить скорость этой простейшей электрохимической реакции, лежащей в основе всех электрохимических процессов на поверхности? По этому вопросу имелись разные мнения. До недавнего времени, однако, большинство исследователей предполагало, что эта элементарная стадия электрохимического процесса сама по себе, в отличие от последующих превращений разрядившегося иона, протекает неизмеримо быстро, хотя иногда высказывалась и иная точка зрения. Впервые пытался количественно оформить представление о замедленной скорости этой стадии реакции М. Фольмер. Однако непосредственных экспериментальных данных, доказывающих справедливость такого допущения, не было.

Разработанный недавно Б. В. Эршлером и П. И. Долиным⁶ метод непосредственного измерения скорости этой элементарной стадии раз-

ряда ионов, или ионизации атомов на поверхности электрода, тесно связан с изучением адсорбционного равновесия между ионами и атомами на той же поверхности; необходимо поэтому сначала несколько остановиться на последнем.

Рассмотрим платиновый электрод, на котором кроме двойного электрического слоя имеется еще слой из адсорбированных атомов водорода. При достаточно медленном изменении потенциала равновесное состояние этого атомарного слоя изменяется. Ионы будут разряжаться в атомы, или, наоборот, атомы с поверхности будут уходить в раствор в виде ионов. Эти процессы связаны с прохождением тока через границу раствор — электрод и могут быть изучены измерением кривых заряжения, выражающих зависимость потенциала от количества протекшего электричества. Такие кривые заряжения для платинированной платины были получены в большом количестве в МГУ А. И. Шлыгиным. На рис. 7 изображены кривые заряжения, полученные Б. В. Эршлером и К. О. Розенталь для раствора Na_2SO_4 в воде, подкисленной серной кислотой, и в тяжелой воде, подкисленной D_2SO_4 . Как видно, этот метод позволяет установить некоторое различие между поведением легкого и тяжелого водорода, которое связано с тем, что атомы тяжелого водорода прочнее сидят на поверхности платины, чем атомы легкого.

Такая кривая заряжения, снятая в обратимых условиях, представляет собою изотерму адсорбции водорода и выражает зависимость адсорбированного количества от логарифма давления. Действительно, потенциал электрода зависит по формуле Нернста линейно от логарифма давления водорода. Эта изотерма имеет особую форму, а именно, адсорбированное количество изменяется почти линейно с потенциалом, т. е. с логарифмом равновесного давления. Как было показано М. И. Темкиным⁷, такие изотермы появляются при адсорбции на неоднородных поверхностях, на которых энергия адсорбции сильно меняется с заполнением поверхности. Общая теория адсорбции на неоднородных поверхностях была в последнее время развита С. З. Рогинским и сотрудниками. Такие же логарифмические изотермы получаются также при наличии больших отталкивательных сил между адсорбированными атомами, как это было в свое время показано Лэнгмюром, а также Н. И. Кобозевым и Гольдфельдом. Какой из этих двух факторов, неоднородность или отталкивательные силы, в данном случае влияет на форму изотермы, еще окончательно не установлено; возможно, что значение имеют и тот и другой. Так или иначе, изотерма получается логарифмическая.

На вопрос о том, какими кинетическими свойствами должны обладать атомы в таком адсорбционном слое, нельзя дать однозначный ответ, исходя из уравнения изотермы. Тем не менее, логарифмическая изотерма позволяет сделать некоторые выводы о кинетическом поведении атомов и накладывает на него известные ограничения. М. И. Темкиным была дана система уравнений, которые порознь были известны в литературе, но в целом до него не приведены в одну систему. Уравне-

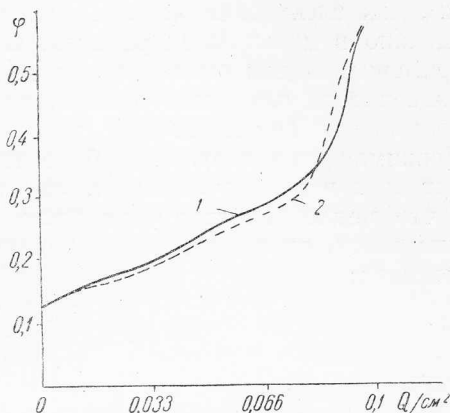


Рис. 7. Кривые заряжения платинированной платины: 1 — в растворе $0,14n \text{ D}_2\text{SO}_4 + 2n \text{ Na}_2\text{SO}_4$; 2 — в растворе $0,16n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2n \text{ Na}_2\text{SO}_4$

ния эти описывают кинетику адсорбции и десорбции, совместную с логарифмической изотермой. Скорость адсорбции и десорбции выражаются соответственно формулами

$$v_a = k_a P e^{-\alpha f \theta},$$

$$v_d = k_d e^{\beta f \theta}$$

где P — давление адсорбирующегося газа, θ — степень заполнения поверхности, α и β — постоянные, удовлетворяющие условию $\alpha + \beta = 1$. Первая из этих формул была предложена впервые Зельдовичем и Рогинским, вторая Лэнгмюром (для слоев цезия на вольфраме).

Эти кинетические соотношения можно применить к описанию течения различных процессов, в которых участвуют адсорбированные атомы, как электрохимических, так и неэлектрохимических, что и было сделано в дальнейших работах. С одной стороны, эти представления применялись для описания кинетики разряда и ионизации водорода на поверхности платинового электрода. С другой стороны, они были использованы Темкиным для истолкования кинетики синтеза аммиака. Принимая, что азот, адсорбированный на железном катализаторе, ведет себя в кинетическом отношении так же, как водород на платине, и что медленной стадией в процессе синтеза является стадия адсорбции азота, он пришел к следующему выражению для скорости синтеза аммиака:

$$v = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta,$$

где $\alpha + \beta = 1$.

Известный американский исследователь в области кинетики синтеза аммиака Эммет в работе⁸, которая была специально посвящена разбору теории Темкина, говорит о ней, что она является наиболее удовлетворительной из всех предложенных на сегодня. Таким образом, благодаря использованию электрохимических данных в области катализа, были достигнуты определенные успехи в разрешении важного вопроса о кинетике синтеза аммиака.

Из наблюдений над адсорбционным поведением платинового электрода можно сделать выводы не только о равновесных состояниях, но, при соответствующей постановке опыта, подойти и к разрешению упомянутой выше задачи об измерении скорости реакций разряда и ионизации, которые приводят к установлению этого равновесия. Если провести процесс заряжения электрода достаточно быстро, атомная обкладка не будет в состоянии

поспевать за изменением потенциала двойного слоя и между ними не будет равновесия. Физическая картина такого явления аналогична процессу зарядки двух параллельно включенных конденсаторов, причем последовательно к одному из них включено еще сопротивление r (рис. 8). Однако это не омическое сопротивление, как часто предполагалось в более ранний период развития электрохимии, а сопротивление, указывающее лишь на медленность протекающей здесь реакции. Из величины запаздывания зарядки атомного слоя по сравнению с процессом зарядки ионного двойного слоя можно оценить величину сопротивления r и отсюда найти скорость перехода атомов в ионы и обратно. Оказывается, что сопротивление r и эта скорость i_0 связаны простым соотношением

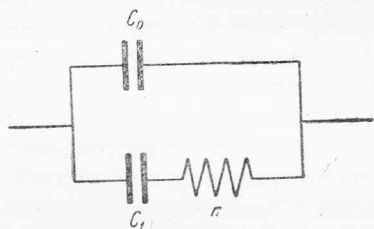


Рис. 8. Схема газового электрода: C_0 — емкость ионного двойного слоя; C_1 — емкость атомарного слоя; r — «сопротивление» электрода

поспевать за изменением потенциала двойного слоя и между ними не будет равновесия. Физическая картина такого явления аналогична процессу зарядки двух параллельно включенных конденсаторов, причем последовательно к одному из них включено еще сопротивление r (рис. 8). Однако это не омическое сопротивление, как часто предполагалось в более ранний период развития электрохимии, а сопротивление, указывающее лишь на медленность протекающей здесь реакции. Из величины запаздывания зарядки атомного слоя по сравнению с процессом зарядки ионного двойного слоя можно оценить величину сопротивления r и отсюда найти скорость перехода атомов в ионы и обратно. Оказывается, что сопротивление r и эта скорость i_0 связаны простым соотношением

$$r = \frac{RT}{E} \cdot \frac{1}{i_0}.$$

Этим методом были определены скорости разряда ионов водорода и дейтерия в упомянутых выше растворах на платине. При равновесном потенциале они равны $0,19 \text{ амн/см}^2$ для водорода и $0,06 \text{ амн/см}^2$ для дейтерия. Различие в скорости разряда имеет значение при разделении изотопов путем электролиза. Полный теоретический разбор вопроса о скорости разряда изотопов представляет, однако, значительные трудности, так как он требует учета различия в прочности связей тяжелого и легкого водорода в молекуле воды, на поверхности платины и некоторых других факторов. Заметим, что вопрос о значении прочности связи адсорбированных атомов для процесса выделения водорода при электролизе, хотя и в несколько ином аспекте, был впервые затронут в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова⁹ в 1930 г.

IX

При более детальном рассмотрении механизма электрохимических реакций, связанных с прохождением ионов и атомов через двойной электрический слой на поверхности электрода, необходимо учитывать все особенности строения самого двойного слоя и их влияние на течение реакции. В этом отношении интересно отметить, что уже в 1916 г. Лэнгмюр дал совершенно четкие формулировки этого вопроса: «Для того чтобы достичь более быстрых успехов в электрохимической кинетике, мы должны знать, каким образом индивидуальные ионы и атомы переходят из электродов в раствор или обратно, должны знать что-нибудь определенное о строении двойных слоев, которые являются причиной разностей потенциалов, возникающих на поверхности электрода; иными словами, мы должны изучать детальный механизм электрохимического действия»¹⁰. В этом замечательном мемуаре Лэнгмюр очертил целую программу работ, которыми он предполагал заняться. Однако в дальнейшем в своих работах он больше не касался этого круга вопросов. Такое направление работ развилось у нас в СССР.

Влияние строения двойного электрического слоя на электрохимическую кинетику очень удобно изучать на примере разряда ионов водорода на поверхности ртути, где атомные слои полностью отсутствуют и где действие двойного слоя не искажается другими факторами. В этом случае можно прийти к ряду простых выводов о связи между процессом разряда ионов водорода и строением двойного слоя и к соотношению между потенциалом электрода φ , концентрацией ионов водорода $[H\cdot]$, плотностью тока i и потенциалом ψ_1 на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла, который характеризует степень диффузности двойного слоя:

$$\varphi = -\frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - a + \frac{RT}{\alpha F} \ln[H\cdot] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i,$$

$$\alpha \approx 1/2.$$

Эта формула основана на теории замедленности стадии разряда ионов и вводит в электрохимическую кинетику величину ψ_1 , заимствованную из теории строения двойного слоя, которую до этого никогда не использовали в электрохимической кинетике¹¹.

Для случая разбавленных растворов кислот эту формулу можно преобразовать так, что получается

$$i = [H\cdot]^{1/2} \cdot e^{-\frac{(\alpha + \varphi) F}{2RT}},$$

т. е. оказывается, что ток при постоянном потенциале пропорционален квадратному корню из концентрации ионов водорода. В присутствии избытка какой-нибудь нейтральной соли это выражение принимает другой вид

$$i = [\text{H}\cdot] \cdot e^{-\frac{(a + \varphi) F}{2RT}},$$

т. е. в этом случае ток пропорционален концентрации в первой степени. Мы имеем, таким образом, в первом случае электрохимическую реакцию половинного порядка, во втором случае — реакцию первого порядка.

Эти выводы формулируются обычно в несколько ином виде, а именно, говорят, что в чистой кислоте перенапряжение не зависит от концентрации ионов водорода, а в присутствии избытка соли перенапряжение уменьшается с ростом концентрации этих ионов на величину $\frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot]$. Легко убедиться, однако, что это только два способа выражения одних и тех же закономерностей.

В смысле экспериментальной проверки вопрос о влиянии концентрации ионов водорода на перенапряжение является довольно сложным. В Московском университете им много и плодотворно занимался З. А. Иофа¹². В последнее время в работе З. А. Иофа и В. С. Багоцкого удалось провести проверку этих зависимостей в большом интервале концентраций. Для этого надо было предварительно разрешить вопрос о наложении диффузии на кинетику этого процесса для случая капельного электрода, что было выполнено В. Г. Левичем. Проведенная проверка показала правильность сделанных предположений.

В настоящее время первый из приведенных выше выводов является общепринятым, что, однако, не может считаться критерием правильности развитой теории, так как он может быть получен и из других представлений. Второй же вывод, который непосредственно вытекает из основных представлений теории замедленного разряда, оспаривался до последнего времени иностранными авторами, за исключением Гейровского. Этот вывод, однако, оказался совершенно точным, и его удалось сейчас подтвердить в широком интервале концентраций.

В качестве примеров влияния строения двойного слоя на поверхности электрода на протекание электрохимических реакций можно указать и на различные другие процессы. Весьма интересным является огромное каталитическое действие поливалентных катионов на катодное восстановление анионов, например NO_3' , BrO_3' . Катодное восстановление анионов само по себе является процессом, протекающим с известными трудностями вследствие наличия отталкивания между отрицательно заряженным электродом и анионами. Упомянутый эффект, открытый Гейровским, заключается в том, что поливалентные катионы благодаря своим большим положительным зарядам способствуют внедрению анионов в поле двойного слоя у поверхности катода.

X

На течение электрохимических процессов, помимо двойного слоя, большое действие оказывают атомные слои. Среди явлений, связанных с наличием атомных слоев на поверхности металлов, может быть наибольшее значение имеют явления пассивности металлов.

Уже Фарадей указал, что пассивирование металла связано с появлением на его поверхности кислорода. Вопрос о том, в каком виде кислород находится на поверхности, до сих пор еще не решен. Можно

представить себе появление кислорода в виде адсорбционного монослоя. С другой стороны, можно представить себе, что он образует сравнительно толстые слои, имеющие характер оксидной фазы. Каково то минимальное количество кислорода, которое необходимо для появления состояния пассивности,— это вопрос еще спорный.

Проблема строения окисной пленки рассматривалась многочисленными исследователями и с разных сторон. Одним из первых на точку зрения оксидной теории пассивности стал В. А. Кистяковский; ряд его работ и работ его сотрудников внесли важный вклад в развитие учения о пассивности. Вопросы пассивности успешно разрабатывались также Г. В. Акимовым, который в работах последнего времени дал чрезвычайно наглядные доказательства влияния образования и удаления окисных пленок на электродный потенциал металла.

Для случая пассивирования платины Б. В. Эршлеру в Физико-химическом институте им. Карпова удалось количественно, определить влияние кислорода на степень пассивности¹³. На первый взгляд применение термина пассивирование к такому естественно «пассивному» металлу, как платина, может показаться странным; в действительности, однако, платина при анодной поляризации в соляной кислоте прекрасно растворяется, пока на ее поверхности нет адсорбированного кислорода. На рис. 9 показано, как влияет наличие кислорода на поверхности платины на скорость ее растворения при постоянном ее потенциале. Как видно, достаточно покрыть кислородом 12% поверхности, чтобы уменьшить скорость растворения в 16 раз. Иначе говоря, пассивное состояние платины наступает задолго до полного покрытия ее поверхности монослоем адсорбированного кислорода.

Было бы, конечно, неправильно перенести механически этот вывод на случай пассивации железного электрода. Здесь явление усложняется тем, что окисная пленка на железе гораздо менее устойчива, чем на платине. При измерении ее толщины необходимо не только посадить ее на поверхность, но также и сохранить ее ненарушенной.

По вопросу о механизме пассивации железа предстоит еще очень большая работа и пока нельзя сделать окончательных выводов о минимальной толщине пассивирующей пленки. Результаты, полученные Р. Х. Бурштейн, указывают, что для пассивирования железа достаточно количество кислорода, соответствующее немногим монослоям, если он посажен в определенных условиях. Будущие исследования покажут, можно ли снизить этот предел.

Развитие этого направления работ имеет существенное значение для проблемы коррозии металлов, которая широко связана с различными областями народного хозяйства. В теории коррозии металлов имеется неограниченное поле для применения самых разнообразных современных электрохимических представлений.

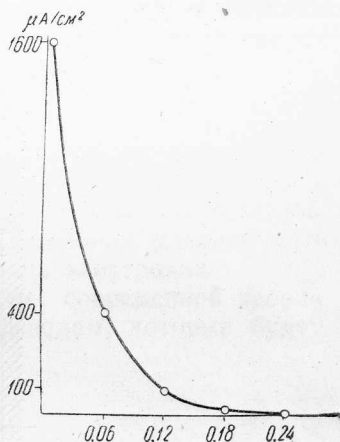


Рис. 9. Пассивация платины. По оси ординат — скорость растворения платины при анодной поляризации; по оси абсцисс — доля поверхности платины, покрытая атомами кислорода

Исследование электрохимических процессов на поверхностях раздела фаз не может быть доведено до конца без рассмотрения явлений,

происходящих в объеме жидкости или газа. Действительно, для того чтобы реакция протекала на поверхности, вещество должно как-то к ней подаваться или от нее уводиться. Это должно осуществляться механизмом диффузии или конвекции.

Исследование поверхностных явлений заставляет нас, таким образом, обратиться к изучению явлений диффузии вблизи поверхностей раздела. В течение некоторого времени изучение таких процессов несколько отошло у нас на задний план, но в последнее время появился ряд интересных работ по вопросам кинетики подачи вещества к поверхности сорбента или катализатора в газовой среде.

При рассмотрении условий диффузии в размешиваемой жидкости до последнего времени в физической химии было общепринято представление о диффузионном слое Нернста. При этом предполагалось, что вне пределов этого слоя концентрация растворенного вещества

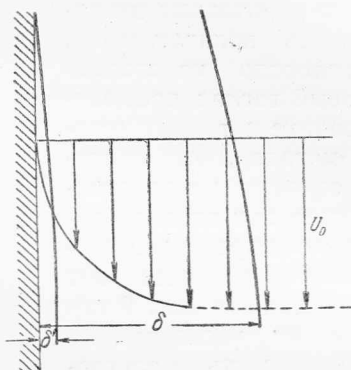


Рис. 10. Профиль скоростей движущейся жидкости вблизи поверхности электрода; δ — толщина пограничного слоя Прандтля; δ' — толщина диффузионного слоя

остается постоянной благодаря размешиванию. Внутри диффузионного слоя жидкость не движется и в этой покоящейся жидкости под действием постоянного градиента концентрации происходит процесс диффузии. Роль перемешивания сводится к уменьшению толщины этого слоя δ ; имеется ряд эмпирических формул, связывающих толщину этого слоя со скоростью перемешивания.

Эта теория весьма полезна при решении ряда вопросов, но существенными ее недостатками являются, во-первых, ее чисто эмпирический характер и, во-вторых, несовместимость с основными положениями гидродинамики. Действительно, из последних следует, что вблизи поверхности твердого тела не существует упомянутого выше неподвижного слоя жидкости, а происходит постепенное нарастание скорости от нуля до значений, которые имеются на большом удалении от поверхности в пределах некоторого слоя с толщиной δ (слой Прандтля).

Пытаясь сохранить представление о диффузионном слое Нернста, можно было бы предположить, что он идентичен с гидродинамическим слоем Прандтля.

Этот вопрос был детально разобран В. Г. Левичем¹⁴, который пришел к следующим результатам. Диффузия в размешиваемой жидкости происходит так, как будто мы бы имели слой толщиной δ' , в котором имеется линейное изменение концентрации, т. е. постоянный ее градиент. При этом, однако, не нужно считать, что жидкость в этом слое неподвижна. Этот слой не идентичен со слоем Прандтля, а в 15—20

раз тоньше его (рис. 10). Точнее, отношение $\delta'/\delta=0,6 \left(\frac{D\rho}{\eta}\right)^{1/3}$, где D — коэффициент диффузии растворенного вещества, ρ и η — плотность и вязкость жидкости. Таким образом, мы, с одной стороны, получаем объяснение того, почему все же можно было пользоваться картиной Нернста, и, с другой стороны, мы устраняем из нее моменты, не совместимые с представлениями молекулярной физики и гидродинамики. Новая теория не имеет также эмпирического характера прежней теории и дает возможность теоретического расчета толщины диффузионного слоя, а следовательно и величины самой диффузии.

XII

Представления о процессах адсорбции на поверхностях раздела фаз и о механизме электрохимических реакций, которыми располагает наша наука, позволяют нам глубже подойти к вопросу об электрокристаллизации и электроосаждении металлов.

В этом направлении работа советских исследователей, в частности Н. А. Изгарышева и его школы, А. Г. Самарцева, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяна и др., привела к ряду существенных результатов. В последнее время К. М. Горбуновой и П. Д. Данкову удалось дать интересную картину слоистого роста кристаллов на электродах.

Более широкое использование в этой области современной теории поверхностных явлений может привести к выводам, которые будут иметь большое практическое значение.

XIII

Теория электрохимических процессов является, однако, не только важной в практическом отношении областью знаний, но и большой главой физической химии, охватывающей существенную часть явлений на поверхностях тел. Как я несколько раз подчеркнул в этом сообщении, представления, развитые на основе применения одного метода изучения поверхностных явлений, могут быть с успехом использованы и в других областях этого раздела науки. Такое распространение и обобщение выводов предполагает в свою очередь детальное развитие каждой отдельной области.

42 года тому назад профессор Московского университета, впоследствии академик, И. А. Каблуков, славный пионер развития учения об электролитической диссоциации в нашей стране, в предисловии к своей «Электрохимии» сказал следующее: «..Как начало, так и конец 19 века ознаменовались в истории химии господством электрохимических учений. Ныне же, при начале 20 века, без знания электрохимии нельзя приступать к решению многих вопросов не только в области минеральной, но и органической химии; на законах электрохимии основаны методы исследования различных вопросов химической механики...». Эти слова И. А. Каблукова полностью сохраняют свое значение и в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pauli, E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, 1929, стр. 346.
 2. А. Фрумкин, А. Шлыгин, Изв. Ак. Наук, сер. хим., **5**, 773, 1936.
 3. Н. А. Балашева, Н. А. Бах, ЖФХ, **10**, 557, 1937.
 4. С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, **18**, 47, 1944.
 5. А. Фрумкин, В. Левич, ЖФХ, **19**, 573, 1945; А. Фрумкин, Изв. Ак. Наук; Отд. хим. наук, 223, 1945.
 6. П. Долин, Б. Эршлер, ЖФХ, **14**, 886, 1940.
 7. М. И. Темкин, ЖФХ., **15**, 296, 1940.
 8. Emmett, Kummer, Ind. Eng. Chem., **35**, 677, 1943.
 9. N. Kobosew, N. Nekrassow, Z. Elektroch., **36**, 529, 1930.
 10. I. Langmuir, Trans. Amer. Electroch. Soc., **29**, 125, 1916.
 11. A. Frumkin, Z. phys. Ch., A. **164**, 121, 1933.
 12. З. Иофа, ЖФХ, **13**, 1435, 1939; **18**, 268, 1944.
 13. Б. Эршлер, Труды II конференции по коррозии металлов, II том, стр. 52.
 14. В. Г. Левич, ЖФХ, **18**, 335, 1944.
-