

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Академик А. Н. Фрумкин

Исследование катализаторов и таких тел, которые по своим свойствам близки к типичным катализаторам, электрохимическим методом, в сочетании с другими физико-химическими методами, может привести к ряду интересных для теории результатов, хотя он, конечно, ограничен в своей применимости, так как может быть использован только в случае таких реакций, которые происходят в водных растворах в присутствии металлов или хорошо проводящих окислов¹.

Сущность электрохимического метода заключается в том, что исследуемое вещество применяется в качестве материала электрода. Через такой электрод, помещенный в раствор, не содержащий веществ, которые в данной области потенциалов могли бы участвовать в электрохимической реакции, в частности водорода или кислорода, пропускается электрический ток. Предположим, что на поверхности электрода первоначально находится некоторое количество адсорбированного водорода и что мы сообщаем ему положительный электрический заряд. Этот заряд будет расходоваться главным образом на ионизацию водорода, находящегося на поверхности, и в меньшей степени — на изменение заряда двойного слоя. После снятия адсорбированного водорода или одновременно с ним может происходить адсорбция кислорода. Одновременное измерение пропущенного количества электричества и потенциала электрода («кривая заряжения») позволяет установить зависимость между количеством адсорбированного вещества и электрическим, а следовательно, и химическим потенциалом системы, т. е. форму адсорбционной изотермы. Экспериментальное осуществление метода «кривых заряжения» возможно несколькими путями. Можно использовать электрод с большой поверхностью, так это сделано в работах, проведенных вместе со Шлыгиным²; можно также использовать электроды с маленькой поверхностью по методу, который разработан Эршлером³.

Для того чтобы можно было сделать вывод о форме адсорбционной изотермы, нужно, чтобы было выполнено условие обратимости процесса адсорбции. Критерием может служить совпадение хода прямой и обратной поляризации. Если это условие будет выполнено, что удастся значительно лучше в случае адсорбции водорода, чем в случае кислорода, то мы действительно получаем адсорбционную изотерму, измеренную электрохимическим путем. Если условие обратимости строго не выполнено, то средняя кривая, проведенная между кривой прямой и обратной поляризации, может дать приближенное представление о форме адсорбционной изотермы. Если же обратимость отсутствует, то такие измерения все

же дают известную характеристику адсорбированного слоя. Вследствие наличия логарифмического соотношения между потенциалом электрода и активностью вещества, определяющего потенциал, «кривые заряжения» соответствуют выражению изотермы в полулогарифмической шкале.

Рассмотрим, какую форму должна была бы иметь кривая заряжения при простейших предположениях об уравнении состояния адсорбированного слоя. Если бы адсорбционная изотерма удовлетворяла обычному уравнению Лэнгмюра, то между потенциалом электрода φ и степенью заполнения x имело бы место соотношение

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{x}{1-x}, \quad [1]$$

где n — валентность адсорбированного атома, а φ_0 — потенциал, соответствующий половинному заполнению. Уравнение [1] для водорода, т. е. при $n = 1$, изображено графически кривой I рис. 1.

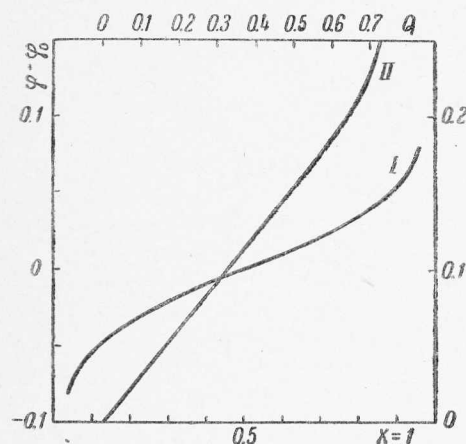


Рис. 1. Кривая заряжения, отвечающая адсорбционной изотерме Лэнгмюра:

Кривая I выражает величину $\varphi - \varphi_0$ в вольтах в зависимости от степени заполнения x . II — отрезок кривой заряжения для платинированной Pt в $N HCl$; на оси ординат (справа) даны потенциалы относительно водородного электрода в том же растворе, на оси абсцисс (сверху) — пропущенные при анодной поляризации количества электричества в кулонах на 1 см^2 видимой поверхности электрода

На рис. 1 предполагаемая кривая заряжения, отвечающая уравнению [1], представлена так, как она получилась бы при анодной поляризации электрода, т. е. когда увеличение потенциала приводит к уменьшению степени заполнения. Как видно из рисунка, на кривой имеется практически прямолинейный участок при средних заполнениях. Однако этот прямолинейный участок по оси потенциалов лежит в узком интервале потенциалов, с известным приближением соответствующем 0.07 в. Опыты, проведенные Шлыгиным и автором, показали, что в действительности для платиновых электродов, имеют в водородной области гораздо более растянутую по оси потенциалов приблизительно прямолинейную часть, длина которой соответствует от 0.2 до 0.4 в. В качестве примера привожу здесь кривую заряжения для платинированной платины в HCl , для которой прямолинейность хорошо соблюдается (рис. 1, кривая II).

При сравнении ее с кривой I, вычисленной по изотерме Лэнгмюра, нужно иметь в виду, что степень заполнения поверхности платины не определена достаточно достоверно, поэтому для кривой II нельзя указать ни потенциал, соответствующий половинному заполнению, ни величину x . Однако для нас существенны не эти данные, а протяженность прямолинейного участка кривой II по оси потенциалов, которая от них не зависит. Из рис. 1 видно, что адсорбционная изотерма для водорода на платине в широком интервале давлений водорода носит характер не лэнгмюровской, а логарифмической изотермы, так как линейное соотношение между заполнением и потенциалом соответствует, согласно вышесказанному, логарифмическому соотношению между степенью заполнения и активностью или давлением газа. В других случаях наблюдаются кривые заряжения и более сложной формы, но отклонение от лэнгмюровской формы всегда происходит в одну и ту же сторону.

Когда были получены эти результаты, возник вопрос о причинах, приводящих к такому изменению формы изотермы. Высказывалось предположение, что это изменение может быть связано как с наличием отталкивательных сил между адсорбированными частицами, так и с неоднородностью поверхности. Расчеты, произведенные Темкиным для этого случая, показали, что при определенном характере неоднородности (линейное распределение энергий связи) действительно должна получиться логарифмическая изотерма. Для проверки влияния неоднородности на форму изотермы нами было изучено изменение ее формы при спекании электрода. Можно предположить, что при рекристаллизации электрода, вызванной нагреванием, неоднородность поверхности уменьшится, и это в свою очередь должно привести к уменьшению длины прямолинейной части кривой заряжения; как показали опыты Шлыгина, этот вывод действительно подтверждается. Сравнение кривых заряжения платинированного платинового электрода, подвергнутого спеканию при различных температурах, показывает прогрессирующее, при возрастании температуры спекания, изменение формы кривой заряжения⁴ в указанном направлении. При общем уменьшении величины поверхности особенно быстро исчезают участки поверхности, соответствующие наиболее высоким значениям энергии адсорбции водорода. Этот результат представлялся убедительным доказательством влияния неоднородности поверхности на форму адсорбционной изотермы. Следует также отметить, что кривые заряжения аналогичного вида получены не только для платины, но и для других металлов, в особенности, металлов платиновой группы, иридия и родия. Уголь по ряду причин не является подходящим объектом для электрохимического исследования, однако в работе, которая сделана Бурштейн, Кучинским и автором⁵, также показано, что снятием кривых заряжения можно обнаружить широкий интервал распределения энергий адсорбции водорода и кислорода и для угля.

Изложенные выводы в общем следует считать правильными, однако противопоставление заранее заданной неоднородности поверхности и существования отталкивательных сил кажется не всегда столь однозначным, как это представлялось ранее. К такому результату привело в первую очередь изучение системы палладий—водород. Как известно, палладий хорошо растворяет водород, причем количество поглощенного водорода доходит почти до атома водорода на атом палладия. Мы имеем здесь дело не с поверхностной адсорбцией, а с объемным растворением, сопровождающимся изменением параметров решетки палладия. Процесс растворения водорода в палладии обладает многими интересными особенностями. При малых количествах введенного водорода растворимость пропорциональна квадратному корню из давления, что указывает на растворение в виде атомов. Когда давление водорода увеличивается, наступает явление, аналогичное явлению конденсации паров в жидкость. В определенном интервале содержаний водорода устанавливается двухфазное равновесие между бедной водородом α -фазой и богатой водородом β -фазой, в которой содержание водорода при комнатной температуре составляет около 0.6 атома H на атом Pd. При переходе от α -фазы к равновесной β -фазе давление водорода сохраняет постоянное значение. Формальная теория этого процесса дана Лэчером⁶. Система палладий—водород может быть изучена электрохимическим методом, посредством снятия кривых зависимости потенциала от пропущенного количества электричества, аналогично кривым заряжения, полученным для платинового электрода. Такого рода измерения проводились Аладжаловой в Физико-химическом институте им. Карпова и Федоровой в МГУ⁷. Типичная кривая заряжения изображена на рис. 2. Двухфазная область на этой кривой изображается площадкой BC. При прямом и обратном ходе поляризации

положения этой площадки по оси потенциалов несколько различны — явление гистерезиса, которое для системы Pd/H уже неоднократно описано в литературе. При потенциалах, более положительных, чем потенциал двухфазного равновесия, мы попадаем в область бедных водородом α -фаз (часть кривой *CD*). В этой части кривой пропускание небольшого количества электричества вызывает значительное повышение потенциала. Для нас наибольший интерес представляет, однако, другая часть кривой *AB*, выражающая свойства богатых водородом β -фаз с содержанием водорода, превышающим равновесное по отношению к α -фазе (так называемые пересыщенные β -фазы). Интервал давлений, в котором существуют эти β -фазы, может быть расширен, если проводить опыты при пониженных температурах. Как видно из рисунка, на участке *AB* кривая заряжения имеет прямолинейный ход. Выше было указано, что линейная зависимость между потенциалом и содержанием водорода соответствует логарифмическому соотношению между поглощенным количеством водорода и давлением. Логарифмическое соотношение в нашем опыте выполняется при изменении отношения H/Pd в пределах от 0.57 до 0.76 и, вероятно, сохраняется при больших значениях этого отношения. Указания о существовании такого логарифмического соотношения имелись и в более старых работах Самсон-Химмельштейерна, а также Тронева, которые использовали обычный тензиметрический метод измерения. Эти данные по

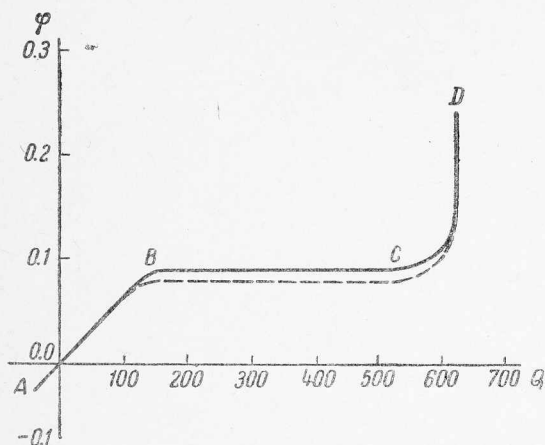


Рис. 2. Кривая заряжения палладиевого электрода (палладиевая чернь) при -32° при анодной поляризации, по данным Федоровой:

Пунктирная кривая — обратный ход. Отрезок *AB* — область β -фаз; *BC* — область фазового перехода; *CD* — область бедных водородом α -фаз. Потенциалы отсчитаны от водородного в том же растворе. Q — количество электричества, пропущенное через электрод, в кулонах на 1 г Pd

ряду причин не могут быть, однако, непосредственно сопоставлены с нашими. Однако для объяснения логарифмической зависимости между давлением газа и степенью заполнения в системе палладий — водород нельзя прибегнуть к представлению о «неоднородности» системы. При каждом определенном значении отношения H/Pd все ячейки в решетке палладия между собою равноценны. Уменьшение энергии растворения по мере увеличения содержания водорода, которое приводит к логарифмической изотерме, связано в данном случае не с постепенным заполнением энергетически более выгодных мест, а с работой, затрачиваемой на изменение параметров решетки, вызванное самим процессом растворения водорода. Весьма вероятно, что адсорбцию водорода на других металлах платиновой группы можно рассматривать как процесс, аналогичный образованию β -фаз в системе Pd/H, хотя и ограничивающийся только поверхностным слоем атомов металла, так что и в этом случае приходится учитывать влияние изменения параметров решетки поверхности при насыщении ее водородом на энергию адсорбции. Однако, как было указано, опыты по влиянию нагревания показывают, что поверхности, полученные в различных условиях, обнаруживают в этом смысле существенные различия. В общем случае наряду с существованием заранее заданной неоднородности в распределении энергий адсорбции

на поверхности нужно учитывать и те изменения в этом распределении, которые вызывает процесс адсорбции. Это относится в первую очередь к тем случаям, когда адсорбция происходит в виде атомов, которые могут внедряться в адсорбирующую поверхность и влиять на ее свойства.

Ряд данных, которые подтверждают эти общие положения, был получен при изучении окисных пленок¹. Так, например, по Ракову (Ин-т им. Карпова), если чистую активную искусственно несколько разрыхленную

поверхность серебра привести в соприкосновение с воздухом и затем катодно поляризовать, то получается катодная кривая заряжения, растянутая на большой интервал потенциалов порядка одного вольта (рис. 3, кривая 1). Мы имеем, следовательно, распределение энергии связи в чрезвычайно широком интервале. Если затем покрыть ту же поверхность кислородом посредством анодной поляризации, то получается кривая такого же типа. Характер кривых связан таким образом со свойствами этой поверхности. Однако, если серебро прокалить в кислороде до 800° и затем поляризовать катодно, то получается совсем иная кривая заряжения (рис. 3, кривая 2). На ней имеется горизонтальная пло-

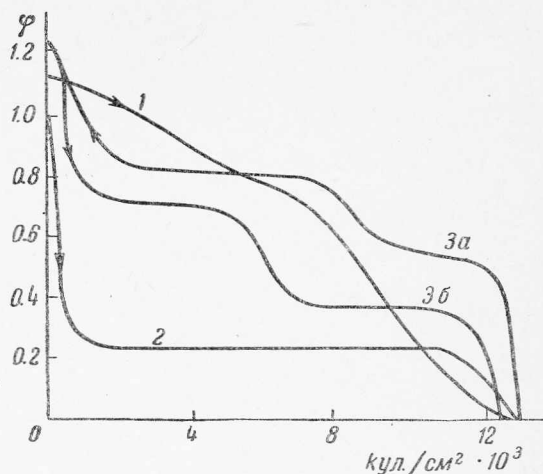


Рис. 3. Кривые заряжения серебряного электрода в 0.1 N KOH, по данным Ракова:

1 — анодная кривая обычной поверхности серебра после соприкосновения с кислородом воздуха; 2 — то же после прокаливании в кислороде при 800°; 3а — катодная кривая, снятая после снятия анодной кривой 2; 3б — анодная кривая, снятая после катодной кривой 3а

щадка, соответствующая очень прочно связанному кислороду, который при достаточной катодной поляризации все же можно удалить. Это состояние поверхности, однако, в дальнейшем не сохраняется полностью. Если эту поверхность поляризовать анодно, получается несколько иная кривая заряжения с двумя площадками, соответствующими меньшей энергии связи (рис. 3, кривая 3а). Такая форма кривой заряжения соответствует образованию некоторого двухфазного поверхностного окисла, который образуется в две стадии. Возникновение двухфазных окислов возможно только при наличии сил притяжения между адсорбированными атомами. Полученная таким образом поверхность определенным образом сформирована. Так, если дальше поляризовать катодно, то при катодной поляризации воспроизводится анодная кривая заряжения со всеми ее особенностями (рис. 3, кривая 3б).

Если поверхность, покрытую кислородом при высокой температуре, подвергнуть восстановлению газообразным водородом при 300° (при более низкой температуре она не восстанавливается, при более высокой — опыт не дает нужного результата), то мы также получим поверхность серебра, свободную от кислорода, но определенным образом сформированную. Если эту поверхность привести в соприкосновение с молекулярным кислородом, то возникающая кислородная пленка имеет те же свойства, что и при высокотемпературном окислении поверхности серебра. Иначе говоря, поверхность серебра в результате адсорбции кислорода при высокой температуре получает определенный устойчивый рельеф, соответствующий некоторой однородной структуре поверхности. Интересно, что этот рельеф сохраняется, если подвергнуть поверхность

другим химическим реакциям, например, хлорировать ее, погружая в раствор соляной кислоты. При этом получают хлорные пленки, свойства которых указывают на большую однородность поверхности в отличие от пленок, возникающих при адсорбции хлора на обычной поверхности серебра, которые указывают на существование широкого диапазона энергий адсорбции. Таким образом, эти результаты показывают, с одной стороны, что, в зависимости от условий образования, мы можем получить поверхности с очень различной степенью неоднородности, с другой стороны, что при адсорбционном процессе нужно учитывать не только взаимодействие адсорбирующихся частиц между собой, но и их влияние на структуру адсорбирующей поверхности.

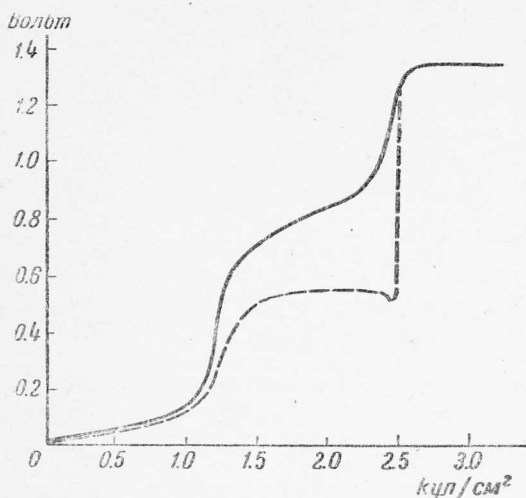


Рис. 4. Кривые заряжения электрода, покрытого родиевой чернью, в $N HCl$, по данным Лунева:

Сплошная кривая — анодная поляризация;
пунктирная — катодная поляризация

Следует еще указать на один интересный случай взаимодействия адсорбированных атомов, в котором мы имеем, по видимому, дело с образованием двухфазного поверхностного окисла в упомянутом выше смысле уже при очень небольших заполнениях, а именно еще до заполнения одного монослоя. Такие явления были обнаружены Луневым при изучении кривых заряжения родия.

На рис. 4 приведены кривые заряжения электрода, покрытого родиевой чернью. Интервал анодной кривой выше 0.6 в отвечает области окисления. При этом количество кислорода, находящегося на поверхности, еще недостаточно для образования сплошного монослоя. Если довести электрод до довольно высокой анодной поляризации, а затем поляризовать катодно, то на обратной кривой получается большая задержка, соответствующая снятию окисной пленки. Интересно, однако, что при этом наблюдается сначала «перескок» за значение потенциала, соответствующее процессу восстановления. Потенциал сдвигается сначала сильнее в катодную сторону и только после начала процесса восстановления возвращается к более анодному значению. Такой ход кривой типичен для фазовых переходов и может получить свое объяснение, если предположить, что для начала восстановления необходимо наличие зародышей со свойствами новой фазы, в данном случае, свободных от кислорода участков поверхности родия. Интересно, что все это происходит в поверхностном слое еще до заполнения монослоя. Интерпретировать эти явления можно только, если учесть силы притяжения между адсорбированными атомами кислорода.

Приведенные примеры показывают, что при построении теории нужно учитывать как различные формы взаимодействия между адсорбированными частицами, так и влияние процесса адсорбции на адсорбирующую поверхность. Поэтому не всегда можно однозначно разделить область применимости представлений о неоднородности поверхности от области, где главную роль играет взаимодействие между адсорбированными частицами. Однако это не подрывает значения теории, использующей представление о неоднородности, а только указывает на необходимость учета всей сложности адсорбционных явлений.

Приведенные примеры показывают, что при построении теории нужно учитывать как различные формы взаимодействия между адсорбированными частицами, так и влияние процесса адсорбции на адсорбирующую поверхность. Поэтому не всегда можно однозначно разделить область применимости представлений о неоднородности поверхности от области, где главную роль играет взаимодействие между адсорбированными частицами. Однако это не подрывает значения теории, использующей представление о неоднородности, а только указывает на необходимость учета всей сложности адсорбционных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим. 14, 1200 (1940).
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 773 (1936).
3. Б. Эршлер, Acta physicochim. URSS 7, 327 (1937); Б. Эршлер, Г. Деборин, А. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1065 (1937).
4. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 750 (1937).
5. Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим. 14, 453 (1940).
6. Lacher, Proc. Roy. Soc. (A) 161, 525 (1937).
7. А. Фрумкин, Н. Аладжалова, Журн. физ. хим. 18, 493 (1944).