

Академик А. Н. Фрумкин

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ—РАСТВОР

Для развития учения об электрохимических процессах на границе между металлами и растворами электролитов исключительно большое значение имели работы выдающихся русских ученых XIX века — В. В. Петрова, Б. С. Якоби, Э. Х. Ленца, Н. А. Бунге. Особенно необходимо подчеркнуть, что Э. Х. Ленц заложил основы теории поляризационных явлений. Нужно признать, что замечательное наследие русских электрохимиков не было в достаточной мере изучено и использовано нами. Только в последнее время этот недостаток ликвидируется.

В начале XX века академиком В. А. Кистяковским, были проведены крайне важные работы, выявившие влияние окисных пленок на электрохимические свойства металлов. Исследование электродных процессов получило в нашей стране широкое и разностороннее развитие после Великой Октябрьской социалистической революции.

Создание ряда новых электрохимических производств, снижение расхода электроэнергии при процессах электролиза, электролитическое получение редких металлов и металлов высокой чистоты, разработка новых типов гальванических покрытий с высокими химическими и механическими свойствами, создание новых химических источников тока большой удельной мощности, сохраняющих свою работоспособность в широком интервале температур, изыскание новых методов борьбы с коррозией, — далеко не полный перечень задач, выдвигаемых прикладной электрохимией, решение которых невозможно без углубленного понимания механизма электрохимических процессов и знания их кинетических законов.

Актуальность этих задач еще более возрастает в связи с тем, что строительство новых гигантских электростанций — источников дешевой электроэнергии — создаст новые возможности для развития нашей электрохимической промышленности. Перед советскими электрохимиками стоят большие и ответственные задачи, в решении которых должно помочь настоящее совещание, охватывающее почти все важнейшие теоретические и ряд прикладных вопросов по электрохимическим реакциям в растворе электролитов. Ограниченность времени не позволила включить в повестку совещания важнейшую область электродных процессов в расплавах; однако проверка правильности общих теоретических представлений электрохимической кинетики будет способствовать развитию работ и в этой области.

В настоящем докладе ставится задача осветить основные достижения советской электрохимии в области кинетики электродных процессов и сформулировать стоящие перед нами в этой области задачи общего характера; ряд докладов, включенных в повестку совещания, поможет установить связь между общими теоретическими представлениями и решением определенных прикладных задач.

Выяснение механизма электродных процессов невозможно без исследования строения поверхности раздела металл — раствор, на которой они протекают. В настоящее время мы располагаем достаточно полной картиной строения двойного слоя на этой границе раздела и надежными данными об адсорбции на ней атомов и молекул. Исследование границы раздела металл — раствор делалось возможным благодаря применению ряда экспериментальных методов (измерения емкости, кривых заряжения, смачиваемости, определения адсорбции, исследования электрокапиллярных эффектов и электрокинетических явлений, фотогальванического эффекта, определения твердости по П. А. Ребиндеру и др.), в разработке и применении которых советские физико-химики далеко опередили иностранных авторов. Особное значение имели работы, проведенные в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в МГУ и в УФАН.

Пионером разработки методики измерения емкости был А. П. Соколов (1887).

Созданную картину строения поверхности раздела мы рассматриваем не как модель, предложенную для решения какой-либо частной задачи, а как отражение объективно существующей реальности, которое, естественно, с течением времени будет все более уточняться по мере накопления новых опытных данных. Теоретически и экспериментально необоснованные попытки отказать от этой картины, подобные тем, которые делались Эйке-ном, Эйрингом и другими, должны быть отвергнуты советскими электрохимиками.

Советские электрохимики сделали также большой вклад в развитие точной методики исследования электрохимических процессов. Наряду с классическим методом поляризационных кривых (определение зависимости силы тока от напряжения в стационарных условиях) все большее значение приобретают другие методы измерения, основанные на определении величины силы тока в нестационарных условиях, применении переменных токов различной частоты и т. д. Ценным дополнением к электрохимическим измерениям может служить определение токов обмена изотопными индикаторами, как это было показано В. А. Плесковым.

Между экспериментальными данными советских авторов и результатами работы некоторых иностранных исследователей, например Боудена, Райцеля и в особенности Хиклинга и Сольта, существовал ряд расхождений. Так, последние утверждали, что при высоких плотностях тока перенапряжение стремится к некоторому пределу, а не возрастает линейно с логарифмом плотности тока, как это следует из теории замедленного разряда и было подтверждено опытным путем Б. Н. Кабановым. На основании этого они пытались построить ряд новых теоретических схем. Обсуждение этого вопроса в нашей и в иностранной литературе, однако, однозначно выяснило ошибочность результатов Хиклинга и Сольта.

Первой стадией всякого электродного процесса является подача вещества к поверхности электрода. Теория подачи вещества при электрохимических процессах в растворах до недавнего времени основывалась на представлении о неподвижном диффузионном слое Нернста, несовместимом с гидродинамикой. В. Г. Левичу удалось построить теорию, основанную на современных гидро-

динамических представлениях, позволяющую определить величину предельного тока диффузии, если известен характер движения жидкости, и приводящую в ряде случаев к выводам, принципиально отличным от теории Нернста.

Специфические черты электрохимической кинетики выступают особенно ярко при рассмотрении непосредственно электрохимической стадии процесса, протекающей в электрическом поле двойного слоя у поверхности электрода. Поле это влияет как на величину энергии активации реакции, так и на концентрацию реагирующих частиц. Для случая разряда иона водорода автором была построена теория, учитывающая оба фактора и связывающая, таким образом, кинетику электрохимической реакции со строением двойного слоя. Теория эта получила подтверждение в ряде работ и особенно в последнее время в опытах В. С. Багоцкого по определению влияния концентрации и pH раствора на водородное перенапряжение на ртутном электроде.

Американские авторы — Эйринг и его последователи — также сделали попытку развить теорию перенапряжения, основанную на предположении о медленности стадии разряда. При этом они используют, однако, не физически обоснованную картину строения двойного слоя, а произвольные допущения о разложении скачка потенциала. Противоречия с опытом заставили их несколько раз изменять предложенную теорию. В своем последнем варианте эта теория оказалась в сущности воспроизведением теории, развитой советскими учеными, что, однако, американскими авторами замалчивается (в полном согласии с крайне реакционными политическими позициями, занимаемыми Эйрингом). Приходится пожалеть, что содержащая ряд ошибочных положений электрохимическая часть монографии Глэстона, Лейдлера и Эйринга появилась в русском переводе без всяких комментариев и что варианты первоначальной теории Эйринга появляются иногда в работах отдельных наших ученых.

В случае некоторых электродов с низким перенапряжением, наряду с медленностью стадии разряда, необходимо учитывать также медленность стадий перехода от атомов к молекуле водорода. Противопоставление представлений о медленности разряда и медленности химиче-

ских стадий как взаимно исключаящих друг друга не-
правильно. Среди электродных процессов, наряду с та-
кими, кинетика которых безусловно определяется стадией
разряда, имеются также и такие, для которых однозна-
чно доказана медленность чисто химических стадий (напри-
мер, электровосстановление некоторых сахаров, азотной
кислоты).

Построение полной теории разряда иона водорода,
как и других электродных процессов, требует углублен-
ного рассмотрения механизма самого элементарного акта
разряда. При этом необходимо учитывать как энергию
адсорбции образующихся атомов водорода на металле,
так и сольватацию разряжающегося иона. На значение
энергии адсорбции атомов водорода для определения
величины перенапряжения было впервые указано в ра-
боте Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. В этой же работе
была впервые учтена возможность одновременного про-
текания реакции образования молекулы водорода на том
же электроде по различным механизмам. Большое значе-
ние сольватационных факторов для определения реакци-
онной способности при электродных процессах было под-
черкнуто в ряде исследований Н. А. Изгарышева. Меха-
низм элементарного акта разряда рассматривался
О. А. Есиным. В последнее время интересные соображения
об этом механизме для случая иона водорода были выска-
заны Н. Д. Соколовым. М. И. Темкиным был впервые
разъяснен физический смысл энергии активации, вычи-
сляемой из температурного коэффициента электродных
процессов.

Несмотря на некоторые достигнутые успехи, вопрос
о механизме элементарного акта разряда, о влиянии при-
роды химических связей в реагирующей частице, а также
различных параметров, характеризующих металл, еще
далек от окончательного разрешения; необходимо даль-
нейшее продолжение работы в этом направлении.

Н. Д. Томашевым, З. А. Иофа, В. И. Веселовским,
А. И. Красильщиковым, В. С. Багодким достигнуты зна-
чительные успехи при разборе механизмов электроли-
тического выделения и электровосстановления кислорода.
Особенно ясная картина получена для случая образования
перекиси водорода из кислорода на ртутном катоде.
Тот факт, что на определенном этапе науки внимание

советских электрохимиков сосредоточилось на электро-
химических реакциях водорода и кислорода, полностью
оправдывается большим практическим значением этих
реакций. Задачами дальнейшего исследования являются
разбор механизма и определение промежуточных стадий
для других важнейших реакций электроокисления и
электровосстановления, например: образования хлората,
перхлоратов, персульфатов. Нужно решительно отбро-
сить восходящую к Ферстеру точку зрения, согласно
которой реакции электровосстановления происходят
только с участием атома водорода.

Значительный интерес вызывает вопрос об образова-
нии в качестве промежуточных продуктов электролиза
активных частиц, которые могут существовать в адсор-
бированном состоянии или поступать в объем раствора.
Н. А. Бунге впервые предположил, что при электролизе
растворов органических соединений возникают промежу-
точные валентно-ненасыщенные группы, превращаю-
щиеся затем в стабильные продукты электролиза.

Для случая выделения водорода на катодах с высоким
перенапряжением Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым
было высказано предположение о появлении свободных
атомов водорода в приэлектродном слое раствора. Однако
этот вывод не подтверждается ни опытными данными,
ни энергетическими расчетами.

Электровосстановление кислорода происходит через
промежуточное образование радикал-иона O_2^- , адсор-
бированного на поверхности электрода. Однако накопле-
ние последнего в растворе в количествах, превышающих
равновесные, по крайней мере в случае ртутного электрода
не происходит.

Некоторые реакции электровосстановления, как,
например, восстановление перекиси водорода и акрило-
вой кислоты, сопровождаются, повидимому, появлением
свободных радикалов в объеме, которые могут быть об-
наружены по каталитическим эффектам. Вопрос о пере-
ходе активных групп с электрода в объем раствора тре-
бует дальнейшего глубокого изучения.

Исследование электрохимических процессов удобно
производить при помощи ртутного капельного электрода,
приобретшего большое значение для аналитических целей.

Однако представления, выдвигавшиеся Я. Гейровским и его сотрудниками для объяснения ряда явлений, наблюдаемых с капельным электродом, в частности так называемых полярографических максимумов, были несовместимы с совокупностью наших сведений о явлениях на границе металл — раствор. Казалось также, что результаты измерений кинетики выделения водорода на капельном электроде существенно отличны от результатов, получаемых с покоящимися электродами. Устранение этих кажущихся противоречий, достигнутое советскими исследователями и потребовавшее много труда, сделалось возможным при правильном учете особенностей гидродинамического поведения заряженной жидкой поверхности и влияния концентрационной поляризации на течение необратимых электродных реакций на капельном электроде.

При помощи капельного электрода может быть широко развито изучение зависимости реакционной способности органических молекул от их строения — одной из важнейших проблем физико-химии органических соединений. Интересные результаты в этом направлении получены в Горьковском университете.

Во многих случаях присутствие адсорбирующихся ионов и органических молекул вызывает глубокие изменения в течении электродных процессов. Начало исследованию этих явлений было положено у нас Н. А. Изгарышевым. Однако, по мнению автора, Н. А. Изгарышев при объяснении этих эффектов приписывается слишком большое значение объемным взаимодействиям. В частности, изменения сольватации могут играть существенную роль только в достаточно концентрированных растворах. М. А. Лошкарёвым, Т. А. Крюковой и другими показано, что действие органических веществ проявляется только тогда, когда может быть независимыми способами обнаружена их адсорбция на поверхности электрода.

Адсорбция органических молекул происходит при потенциалах, не слишком удаленных от нулевой точки металла. Положение этой точки определяет также значения потенциалов, соответствующих преимущественной адсорбции анионов или катионов. Поэтому оно имеет существенное значение для определения условий протекания электрохимических реакций.

Советскими учеными показано, что потенциал нулевой точки является характерной величиной, зависящей от природы металла и тесно связанной с работой выхода электрона. Для выяснения этого вопроса особенно большое значение имели работы С. В. Карпачева по контактному потенциалам и электрокапиллярным явлениям в расплавах.

Электрохимия неводных растворов, начиная с классических работ И. А. Каблукова, находилась в нашей стране всегда на высоком уровне. Исследование электродных процессов в неводных растворах, начатое в первых работах Н. А. Изгарышева, имеет большое теоретическое и прикладное значение и важно для понимания процессов, происходящих в водных растворах. Большой и ценный опытный материал по процессам в неводных растворах, накопленный в работах Киевской школы (В. А. Плотноков, В. А. Избеков), не был еще до сих пор в достаточной мере использован для теоретических обобщений.

Н. А. Изгарышевым, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяном, А. Г. Самарцевым, Н. Т. Кудрявцевым, Г. С. Воздвиженским, М. А. Лошкарёвым, С. В. Горбачевым выяснен ряд существенных сторон процесса электроосаждения металлов, имеющего разнообразные практические применения; определено влияние адсорбции органических веществ на появление новых центров кристаллизации; установлена роль концентрационной поляризации в процессе роста кристаллов, найдены условия образования различных типов осадков и форм роста при электроосаждении металлов.

При адсорбции органических веществ выявляются два различных случая их действия на процессы электроосаждения. В первом, изученном А. Т. Ваграмяном и К. М. Горбуновой, происходят экранирование части поверхности и рост практически свободной от органического вещества другой ее части. В другом случае (М. А. Лошкарёв) реакция электроосаждения протекает с пониженной скоростью на всей поверхности, заполненной адсорбированными молекулами.

Дальнейших успехов в этой области нужно ожидать на основе последовательного сочетания изучения кинетики элементарного акта электровосстановления катионов

с исследованием условий роста реальных кристаллов при электролизе и явлений адсорбции на растущей поверхности металла. Особое внимание должно быть уделено электроосаждению металлов из неводных растворов.

Как по своему теоретическому, так и по прикладному значению одной из основных проблем электрохимической кинетики является вопрос о влиянии кислорода и других посторонних атомов или групп атомов, химически связанных с поверхностью металла, на течение электродных процессов. Кислородная теория пассивности получила в нашей стране широкое развитие в полное признание благодаря работам академика В. А. Кистяковского, создавшего फिल्मовую теорию пассивности еще в 1910 г., Г. В. Акимова, выявившего влияние окисных пленок на стационарные потенциалы и коррозионную устойчивость, и их сотрудников.

Работы Б. В. Эршлера и Б. Н. Кабанова показали, что типичные явления пассивации и активирующего действия ионов на пассивные металлы можно наблюдать уже при заполнениях поверхности, не превышающих образование монослоя при образовании пассивирующих слоев в растворах. Несколько более толстые слои необходимы для пассивации в случае возникновения этих слоев из газовой фазы (Р. Х. Бурштейн).

Пассивирующее действие определяется в первую очередь условиями химического взаимодействия между поверхностью металла и посторонними атомами в слоях молекулярной толщины. Наряду с этим в некоторых случаях необходимо учитывать простое закрытие поверхности более толстыми слоями окислов или солей. Эти обе стороны вопроса о пассивности нельзя рассматривать оторванно друг от друга. Присутствие на поверхности более толстых слоев, от которых зависят условия взаимодействия между металлом и электролитом, играет весьма существенную роль и в явлениях возникновения химической пассивности, и построение полной теории пассивности требует детального исследования их структуры и условий образования. Накопленный материал позволяет в ближайшее время подойти к созданию количественной теории возникновения, устойчивости и разрушения пассивирующих слоев.

Закономерности электрохимической кинетики имеют существенное значение для понимания механизма взаимодействия между металлами и растворами электролитов, которое лежит в основе большей части коррозионных явлений. Количественные выражения для скорости разложения амальгам с выделением водорода и для растворения ртути в присутствии кислорода, полученные при допущении, что катодный и анодный процессы являются сопряженными электрохимическими реакциями, т. е. реакциями, протекающими на поверхности электрода одновременно, хотя и статистически независимо, причем скорость их определяется общим значением потенциала и условиями диффузии к поверхности электрода, получили полное подтверждение. Сходные представления были с успехом применены Я. В. Дурдиным, А. И. Шульгиным и Я. М. Колотыркиным к растворению твердых металлов в кислотах.

При наличии химической или физической неоднородности поверхности твердого электрода, которая обычно имеет место в реальных условиях, скорость электрохимических процессов, если она не определяется скоростью диффузии в растворе, различна в различных точках его поверхности. Это может привести к частичному или даже практически полному пространственному разделению катодного и анодного процессов, т. е. к появлению местных элементов. Наличие такого разделения не вытекает, однако, из самой природы электрохимических процессов, а зависит только от свойств поверхности металла. Распределение анодного процесса на поверхности электрода имеет большое значение для определения условий развития коррозионных явлений.

Теорий местных элементов и исследование влияния структурных факторов на коррозию получили у нас широкое развитие благодаря работам Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова. При правильной формулировке представления о местных элементах и о сопряженных электрохимических процессах не исключают, а дополняют друг друга и должны быть в равной мере использованы в дальнейшем развитии электрохимической теории коррозии.

Теория электрохимических процессов является важным разделом химической кинетики, и разработка ее

поможет решить и ряд других кинетических проблем. К числу последних относятся например: солевой эффект при ионном катализе, возникновение свободных радикалов при окислении ионами переменной валентности, зависимость реакционной способности от природы химических связей в реагирующей молекуле. Применение методов электрохимической кинетики позволяет также разрешить ряд вопросов из области теории адсорбции, коллоидной химии, гетерогенного катализа, гидродинамике. Развитие электрохимической кинетики поэтому не может быть оторвано от общего развития физической химии в нашей стране.

Теория электродных процессов имеет в настоящее время достаточно прочную научную основу. Необходимо, однако, признать, что до сих пор она недостаточно применялась к решению прикладных задач.

Мы не сумели ещё в достаточной мере связать теоретические исследования с решением вопросов, выдвигаемых народным хозяйством, что автор полностью относит и к ряду своих работ. Дальнейшей первоочередной задачей, в решении которой настоящее совещание может и должно сыграть существенную роль, является широкое применение этой теории к процессам электрохимической промышленности, электроосаждению металлов, химическим источникам тока и защите от коррозии. Идя по этому пути, советская электрохимия завоюет себе право в полной мере считаться передовой наукой Великой Сталинской эпохи.