

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ *

[В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Пленарные доклады. М.: Наука, 1977, с. 185—194]

Первоначальное расплывчатое название моего доклада «Некоторые проблемы электрохимии» я хотел бы сегодня немного изменить. А именно, пусть это лучше будет «Слово о пользе электрохимии». Но что такое электрохимия? Электрохимия — часть химической физики или физической химии, но часть своеобразная по используемым методам исследования, по характеру закономерностей, по тесной связи с важнейшими разделами промышленности. Электрохимия охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах, как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границах раздела и в объеме фаз. В разумное определение электрохимии естественно включаются окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции в объеме раствора, которые выпали из современного изложения электрохимии по случайным историческим причинам. Сейчас этот недостаток изживается благодаря квантовой электрохимии, которая объединяет трактовку электродных процессов и реакций с переносом заряда в объеме раствора и на границе фаз.

В отличие от многих других разделов химической физики, электрохимия остается тесно связанной с термодинамикой. Многие закономерности электрохимической кинетики можно изучать в условиях равновесия, вернее, при малых отклонениях от последнего, например измеряя токи обмена. В ряде важнейших практических применений электрохимии — в техническом электролизе и при создании источников тока — основной задачей является возможное снижение отклонения состояния работающей системы от условий равновесия.

Для того чтобы определить перспективы развития электрохимии как науки, необходимо разобраться в ее взаимоотношениях с электрохимической промышленностью. Электрохимическая промышленность была долгое время консервативна. Свинцовый аккумулятор предложен в 1859 г. Планте, развивавшим идею об аккумулировании электроэнергии академика Петербургской Академии Якоби. Элемент Лекланше, использующий пару $\text{Zn} - \text{MnO}_2$, который и в настоящее время выпускается в количестве многих миллиардов штук, появился в 1865 г.

На первоначальных этапах прикладной электрохимии использовались лишь простейшие теоретические закономерности: закон Фарадея и закон Ома. Положение это, однако, коренным образом изменилось в настоящее время. Создание топливных элементов, источников тока на основе апротонных растворителей и щелочных металлов, использование твердых электролитов, появление электрохимических преобразователей информации, применение высоких плотностей тока в электролизе и при электрохимической обработке металлов, борьба с коррозией поставили перед электрохимической наукой ряд сложных

* Доклад А. Н. Фрумкина на XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 22—27 сентября 1975 г.) Это последнее обобщающее выступление ученого, в котором рассматриваются перспективы развития электрохимии и дается обзор ее наиболее актуальных теоретических и прикладных проблем. Доклад приводится с небольшими сокращениями. — *Примеч. редкол.*

задач, привели к новым разделам теории, как, например, теории пористых электродов. Требования практики к электрохимической теории со временем будут расти. Особенно это относится к электрохимическому синтезу органических соединений, на путь крупномасштабного осуществления которого мы вступили пуском производства себациновой кислоты.

Какова будет роль электрохимии в народном хозяйстве будущего? Согласно мнению некоторых американских ученых, по мере истощения запасов природного топлива человечество вступит в атомно-электрохимическую эру. Гигантские атомные электростанции на берегу океана будут генерировать водород электролизом воды, который затем будет пересылаться по трубам к местам потребления, заменяя природный газ и углеводороды нефти, в частности в электромото-вилах. Вариант этой картины, также обсуждающийся за рубежом, особенно в Японии, — разложение воды за счет солнечной энергии с раздельным получением водорода и кислорода. Это проблемы так называемой водородной экономики. Несомненно, здесь имеются и элементы рекламы и преувеличения. Несомненно, однако, также, что использование водорода как горючего, сырья для химической промышленности и источника электроэнергии в автономных системах будет возрастать и что значительная часть его будет получаться электролизом воды. Повышение КПД электролиза воды, создание водородно-воздушных топливных элементов на основе недефицитных материалов являются поэтому актуальными задачами. Большой интерес представляют также комбинированные термо-электрохимические методы разложения воды.

По самым сдержанным оценкам, в первой четверти следующего века водородная экономика начнет заметно сказываться в различных отраслях народного хозяйства США, включая транспорт, снятие нагрузки с электростанций в часы пик, аккумулярование электроэнергии, восстановление железных руд. Другие источники, например «General Electric», прогнозируют более короткие сроки.

Из всех проблем прикладной электрохимии, вероятно, наиболее широкий интерес вызывает проблема электромото-виля, которая в более отдаленной перспективе связана с проблемой топливного элемента, а следовательно, и водородной экономики, и на сегодня решается на основе улучшенных классических свинцовых аккумуляторов или систем типа цинк—никель, натрий—сера, литий—хлор, цинк—воздух и др. Оценки будущего электромото-виля не однозначны, но по, казалось бы, осторожным прогнозам к 2000 году электромото-виля составят 10% мирового автомобильного парка и 20—25% производимых в год автомобилей.

Быстро растущий спрос на портативные радиотехнические устройства в быту, ряд задач специального характера стимулируют поиски все новых и новых электрохимических систем высокой удельной мощности, энергоемкости и сохранности.

Электрохимия в металлургии — это алюминий, магний и натрий, через магний или натрий металл будущего — титан, это рафинировка меди, на сегодня 70% мирового производства цинка. Возможно, электрохимические способы переработки сернистых руд смогут ликвидировать выброс SO_2 в атмосферу...

Электрохимия в химической промышленности — это в первую очередь непрерывно растущее производство хлора и щелочей (сегодняшняя мировая добыча примерно 25 млн. т хлора) с перспективой возможности отказа от загрязняющего окружающую среду ртутного метода благодаря появлению новых неизнашиваемых оксидно-рутениево-титановых анодов; далее, производство многочисленных окислителей с их разнообразными применениями в новой

технике, текстильной промышленности и в быту. На наших глазах выросло электрохимическое получение фтора для атомной промышленности и разнообразной фторорганики с ее бесценными качествами. Шире будет развиваться органический электросинтез.

Не останавливаясь на вопросах о все расширяющемся использовании электрохимических методов обработки твердых металлов, о широких перспективах применения электрохимических преобразователей информации и о многих разделах новой техники, с электрохимией связанных, все же несколько слов хочу сказать о борьбе с коррозией — явном или скрытом электрохимическом процессе, разрушающем ежегодно примерно 12% производимого человечеством металла. Значение борьбы с коррозией будет возрастать как из-за использования все более сложных металлических конструкций и более ценных металлов, так и из-за интенсификации производственных процессов, требующих сохранения стойкости материалов в самых жестких условиях. Без коррозионно-устойчивых сплавов невозможна атомная промышленность. Решение проблемы борьбы с коррозией неразрывно связано с широким комплексом научных исследований.

Остановимся теперь на некоторых актуальных теоретических проблемах начиная с механизма элементарного акта электрохимической реакции. Непременными участниками электрохимического процесса на границе металл/раствор являются электроны металла. В этом смысле электрохимию можно назвать химией электрона и простейшей электрохимической реакцией считать переход электрона из металла в раствор. В какой мере такой переход происходит в обычных условиях, просто при соприкосновении металла с раствором? Это зависит от потенциала электрода. Количественный расчет показывает, что равновесная концентрация гидратированных электронов пренебрежимо мала, если потенциал электрода недостаточно отрицателен. Так, в водном растворе в равновесии с цинком, типичным отрицательным электродом многих источников тока, один электрон приходится на сотни литров раствора. Классическое представление, по которому электроны находятся в металле, а в растворе имеются только ионы, полностью сохраняет здесь свою силу.

Картина, однако, меняется, если перейти к электродам с более отрицательным потенциалом. При соприкосновении с амальгамой натрия равновесная концентрация электронов подходит уже к аналитически доступным пределам ($\sim 10^{-13}$ моль/л). Можно продвинуться дальше, если покинуть воду, чтобы избежать выделения водорода, и перейти к апротонным растворителям. Что растворы щелочных металлов в аммиаке содержат сольватированные электроны в высокой концентрации, было давно известно, но законы перехода электронов из металла в раствор были установлены лишь в последнее время в Институте электрохимии АН СССР работами Л. И. Кришталлика. С этой целью удобнее всего использовать растворитель гексаметилфосфортриамид — устойчивое по отношению к электронам высококипящее производное аммиака. Оказалось, что при катодной поляризации, например, медного электрода происходит термоэмиссия электронов, процесс, который не имеет аналогий в обычных электродных процессах. Электрон при этом в определенных условиях выходит из металла в виде волны, т. е. является делокализованным.

Электрохимическая генерация — удобный метод получения заданных количеств сольватированных электронов, что представляет большой интерес как с точки зрения их использования для проведения синтезов, так и для исследования свойств самих электронов. Например, удалось установить образование биелектронов, стабилизированных взаимодействием с ионом натрия.

Электроны можно перевести из металла в раствор электролита, используя не столь отрицательные потенциалы, а поглощение квантов света, т. е. переходя от термоэмиссии к фотоэмиссии. Влияние света на потенциал электрода было давно обнаружено, но количественные закономерности фотоэмиссии (так называемый закон пяти вторых) были установлены лишь недавно в результате совместной работы Института электрохимии АН СССР (А. М. Бродский, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг) и Института химической физики АН СССР (В. А. Бендерский). Фотоэмиссия электронов дает способ генерирования радикалов у самой поверхности электрода и исследования их реакционной способности.

Итак, можно вырвать электрон из металла в раствор и позволить ему затем реагировать с акцептором. Спрашивается, идут ли этим путем обычные электрохимические процессы? Хотя эта концепция, соблазнительная своей простотой, и получила некоторых сторонников у нас и за рубежом, на поставленный вопрос следует ответить отрицательно. Барьер для выхода электрона на свободу слишком высок, и, если бы для всякого процесса требовалось его преодоление, электрохимические реакции при обычных температурах просто не шли бы. Не было бы ни технического электролиза, ни классических источников тока. Для того чтобы процесс шел с измеримой скоростью, необходимо создать у поверхности электрода комплекс, в котором участвуют адсорбированные частицы реагирующего вещества, молекулы растворителя, атом металла или микроучасток его поверхности, и привести этот комплекс в такое состояние, которое облегчило бы переход электрона, снизило бы активационный барьер.

Что имеет при этом основное значение? До недавнего времени единственная решающая роль приписывалась предварительному растяжению связей. По более современной теории, в разработку которой существенный вклад внес теоретический отдел Института электрохимии АН СССР, любой процесс переноса заряда, как электрохимический на границе фаз, так и происходящий в объеме раствора, связан с реорганизацией растворителя, с переориентацией его диполей.

Новая теория приводит к выводу о существенно разном поведении классических и квантовых степеней свободы. Классические степени свободы, для которых характерны колебательные кванты с энергией много меньше тепловой энергии, в ходе реакции претерпевают постепенное изменение от начального к конечному состоянию, преодолевая при этом потенциальный барьер. Примерами классических движений являются переориентация диполей среды и деформация нежестких связей тяжелых атомов. Легким, жесткосвязанным частицам присущ квантовый характер движения. Типичные примеры таких частиц — электроны и протоны. Для них наиболее вероятен подбарьерный туннельный переход.

С точки зрения этой теории, например, процесс переноса протона осуществляется следующим образом. Сначала в результате термических флуктуаций происходит реорганизация растворителя, его диполи оказываются в ориентации, промежуточной между равновесными начальным и конечным состояниями. При этой конфигурации, которую и следует рассматривать как активированный комплекс, сравниваются уровни нулевой энергии протона в начальном и конечном состояниях и становится возможным его туннелирование из одной потенциальной ямы в другую (Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов).

Как я уже упомянул, квантовая теория элементарного акта в равной мере применима к процессам с переносом заряда, происходящим в объеме раствора и на границе электрод/раствор. Своеобразие электрохимических процес-

сов определяется существованием на границе раздела пространственного разделения зарядов, упрощенно обозначаемого термином «двойной электрический слой». Электрическое поле двойного слоя связывает скорость электрохимического процесса с разностью потенциалов между электродом и раствором. Именно это позволяет регулировать скорость наложенным напряжением и обеспечивает возможность превращения химической энергии в электрическую.

Теоретическое и экспериментальное исследование строения двойного электрического слоя составляет значительную часть современной электрохимии. Основной вклад в развитие этого направления был сделан советскими электрохимиками; мы и сейчас сохраняем в нем ведущее положение благодаря работам, проводимым в Институте электрохимии АН СССР, на химическом факультете МГУ, в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в Свердловске, Тарту, Киеве, Днепропетровске и других местах. Невозможно, хотя бы вкратце, изложить полученную информацию, приведу лишь несколько отрывочных примеров, характеризующих достижения последних лет.

В двойном электрическом слое следует различать плотную и диффузную части. Последняя, в которой ионы более отдалены от поверхности электрода и которая обеспечивает устойчивость гидрофобных коллоидных систем, играет большую роль в теории электродных процессов, однако легко доступна наблюдению лишь в очень разбавленных растворах, когда толщина ее относительно велика. При повышении концентрации ионы все больше приближаются к поверхности электрода. Можно ли говорить в этом случае о диффузном распределении ионов? При концентрациях раствора электролита, с которыми мы имеем дело при практическом электролизе, до недавнего времени опытные данные не позволяли ответить на этот вопрос, но применение нелинейных высокочастотных методов, например так называемой амплитудной демодуляции, позволило проследить изменения диффузности до концентраций порядка молярной, как это видно из кривых, выражающих зависимость второй производной потенциала по заряду от потенциала для различных концентраций. Кривые эти пересекаются при потенциале нулевого заряда (В. В. Елкин, Д. И. Лейкис).

Картина строения границы раздела чрезвычайно осложняется, если наряду с ионами двойного слоя на ней присутствуют, как это имеет место в случае каталитически активных металлов группы платины, атомы водорода и кислорода. Термодинамическая теория и новый метод потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях позволяют, однако, в ней разобраться. В частности, можно показать, как полярно связанные атомы кислорода заменяют анионы, на платине сульфат-анионы, а на прочнее связывающем кислород родии и хлор-анионы. Области адсорбции водорода и кислорода разделены некоторым интервалом потенциалов, но по мере повышения pH область адсорбции кислорода все более расширяется и, наконец, смыкается с областью адсорбции водорода. Эта картина много дает для понимания условий пассивации и роли анионов в ее нарушении (А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Сафонова).

Антагонизм между электрическим полем двойного слоя и адсорбцией алифатической органики приводит к появлению на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала резко выраженных максимумов — пиков десорбции органического вещества. Форма этих пиков — очень чувствительный критерий механизма процесса адсорбции. Так как адсорбция той же молекулы на различных гранях монокристалла протекает по-разному, то при адсорбции на поликристаллических поверхностях пики расщепляются, что позволяет дифференцировать выходы на эти поверхности граней с разными

индексами, как это было показано для цинка в Московском и для висмута в Тартуском университетах (В. В. Батраков, У. В. Пальм).

При практическом использовании выводов теории элементарного акта и строения границы раздела основное значение имеет явление электрокатализа (термин этот был предложен советскими учеными Н. И. Кобозевым и В. В. Монабановой сорок лет назад и в последнее время особенно широко используется в американской литературе). К электрокатализу относятся все возможные взаимодействия реагирующей частицы или продуктов элементарного акта реакции с атомами поверхностного слоя решетки металла, далее влияние адсорбции и ориентировки молекул растворителя и некулоновской адсорбции ионов фона. Влияние природы растворителя не следует недооценивать: так, константа скорости восстановления аниона персульфата падает в десять тысяч раз при переходе от воды к диметилсульфоксиду (Н. В. Федорович). Основное значение все же имеет взаимодействие с металлом электрода, которое может менять константу скорости на десять—двенадцать порядков.

В литературе рассмотрен ряд корреляций между электрокаталитической активностью металлов и такими величинами, как электроотрицательность по Паулингу или работа выхода электрона, но полной теории электрокатализа в настоящее время не существует, как не существует полной теории обычного гетерогенного катализа. При решении конкретных задач используются выводы из теории строения и теории адсорбции. Здесь открывается возможность для широкого применения квантово-химических расчетов. Большой вклад в развитие теории электрокатализа и в практическое использование ее выводов сделан академиком АН КазССР Д. В. Сокольским и его сотрудниками в Алма-Ате.

Я говорил до сих пор о разных сторонах теории элементарного акта электрохимического процесса, исследование которого имеет большое значение и для химической кинетики в целом. На практике, однако, мы имеем дело с многостадийными реакциями, осложненными диффузией реагентов и продуктов реакции, поликристаллической, а часто и пористой структурой электрода, и, наконец, с образованием новой фазы при процессах электроосаждения и ее разрушением при процессах коррозии. Совершенно невозможно пытаться втиснуть эти проблемы в рамки доклада. К моему глубокому сожалению, я не могу коснуться исследований по механизму анодных процессов пассивации и растворения, которые успешно ведутся в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, фундаментальных работ академика Б. П. Никольского и его школы по редоксметрии, большого цикла работ по твердым и расплавленным электролитам, проводимых в Свердловске, Киеве, Ленинграде, замечательных исследований процесса электрокристаллизации наших болгарских друзей и многого другого.

Все же необходимо остановиться на проблеме, которая, по моему мнению, сыграет решающую роль в будущей судьбе электрохимии. Это биоэлектрохимия, электрохимия процессов в живом организме. Вспомним слова М. Фарадея: «Как ни чудесны законы и явления электричества, выявляющиеся нам в мире неорганического или мертвого вещества, интерес, который они представляют, вряд ли может сравниться с тем, что присуще той же силе в соединении с нервной системой и жизнью».

Многие биологические процессы, будь то усвоение и использование энергии пищи, распространение нервного импульса, восприятие зрительного образа, включают в себя звенья, очень сходные с электрохимическими явлениями, о которых шла речь до сих пор. Наиболее ярким примером может служить

процесс генерации и распространения нервного импульса (Ю. А. Чизмаджев). Большой интерес представляет изучение сложных режимов электрической активности возбудимой среды, которая моделирует сердечную мышцу.

В организме существует целая система ферментов — белков, осуществляющих последовательные химические реакции, сопровождающиеся передачей электрона и протона. Эти ферменты собраны в комплексы, укрепленные на мембранах. Постепенное сгорание питательных веществ можно уподобить электрохимической реакции, протекающей в источниках тока. На тех же самых мембранах происходит одновременно электросинтез богатых энергией соединений, которые впоследствии используются живым организмом для различных нужд.

На сегодняшний день изучение большинства вопросов биоэлектрохимии так или иначе связано с изучением моделей биомембран. Такими моделями могут служить так называемые бислойные липидные мембраны. Применение липидных бислойных мембран и исследование границы раздела двух несмешивающихся жидкостей позволили доказать, что многие мембранные ферменты являются молекулярными генераторами электрического тока.

Исследование биоэлектрических явлений проводится в ряде институтов Академии наук СССР и в МГУ. Однако масштабы этих работ следовало бы резко увеличить.

Нужно ли было мое слово о пользе электрохимии?

Мне кажется, что нужно. Один из ведущих современных электрохимиков Дж. Бокрис сказал об электрохимии, что это наука, не получившая до сих пор полного развития, т. е. что из электрохимии можно было бы получить гораздо больше практически и теоретически важных результатов, если бы в электрохимические исследования было вложено больше средств. Впрочем, Дж. Бокрис в случае теоретической электрохимии делал исключение в пользу СССР — единственной страны, где, по его мнению, еще в тридцатых годах начала развиваться современная электрохимия.

Я думаю, лучше было бы сказать, что электрохимия несколько недооцененная наука, и в этом смысле Советский Союз не является исключением. Так, электрохимия последние годы, как правило, не упоминалась при перечислении ведущих направлений химической науки в Академии наук и вступительное слово Ю. А. Овчинникова было обрадовавшим меня исключением. Электрохимия не всегда упоминалась и в докладах о перспективах развития химической промышленности...

Я с удовлетворением слушал доклад академика Д. В. Сокольского, организовавшего в Алма-Ате Институт органического катализа и электрохимии и показавшего тесную связь развития этих направлений.

Хотелось бы, чтобы слово «электрохимия» занимало свое законное место наряду со словами «высокополимеры» и «катализ» в соответствии с образцом, который дает нам такой высокоавторитетный документ, как заключительный акт Совещания по безопасности и сотрудничеству в Европе в разделе «Наука и техника», где электрохимия стоит на первом месте в перечне химических проблем, по которым рекомендовано международное сотрудничество.

Мой доклад мог создать впечатление, что я противопоставляю электрохимию катализу. Это было бы неправильно. Я прекрасно понимаю огромное значение гетерогенного катализа, особенно в наш век доминирующей роли нефтехимии. Просто я хотел напомнить, что Афродита вышла из морской пены, т. е. из структурированного раствора электролита, а не из нефти.