

УДК 541.138

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В СВЕТЕ ФОТОЭМИССИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков

На основе фотоэмиссионных данных показано, что работа выхода электрона из металла в раствор не зависит от природы металла. Фотоэмиссионный метод измерения Ψ' -потенциала дает результаты, согласующиеся с расчетом по теории Гуи — Чапмена. Измерения фототоков в растворах кислот позволили экспериментально обнаружить и исследовать безактивационные электрохимические реакции атомарного водорода на различных металлах.

Библиография — 16 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2061
II. Работа выхода электрона из металла в раствор и природа металла	2061
III. О « Ψ' -поправке» в фотоэмиссии и о возможности прямого экспериментального определения Ψ' -потенциала	2063
IV. Обнаружение и исследование безактивационных электродных реакций	2964

I. ВВЕДЕНИЕ

Специфика фотоэлектронной эмиссии на межфазной границе металлов с растворами электролитов¹, отличающая ее от фотоэмиссии из металлов в вакуум, связана прежде всего с наличием двойного электрического слоя на границе металл—раствор, а также с протеканием вблизи электрода гомогенных и гетерогенных реакций. Она проявляется в ряде общих закономерностей, характерных для обычных электродных процессов. Поэтому изучение фотоэмиссии электронов можно рассматривать как новый подход к исследованию принципиальных вопросов строения двойного электрического слоя и электродной кинетики. При этом существенно, что фотоэмиссия представляет собой простейший вид электронного перехода на межфазной границе, не связанный с адсорбцией, с разрывом или образованием химических связей, и потому особенно удобный для постановки таких работ. Ниже будут рассмотрены некоторые результаты фотоэмиссионных исследований, тесно связанные с теми фундаментальными вопросами современной теоретической электрохимии, в постановке и решении которых определяющее значение принадлежит работам А. Н. Фрумкина.

II. РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ МЕТАЛЛА В РАСТВОР И ПРИРОДА МЕТАЛЛА

Фотоэмиссия электронов из металла в раствор электролита, как и фотоэмиссия в вакуум, является пороговым явлением, количественное описание которого опирается на понятие работы выхода электрона из металла в рассматриваемую среду. Из-за наличия двойного электрического слоя, в котором сосредоточен практически весь скачок потенциала между металлом и раствором, работа выхода электрона из металла в

раствор w_{ms} зависит от электродного потенциала φ :

$$w_{ms} = w_{ms}^0 + e\varphi, \quad (1)$$

где w_{ms}^0 — работа выхода при потенциале, принятом за нуль, e — абсолютная величина заряда электрона. В случае фотоэмиссии соотношение (1) справедливо, если двойной электрический слой полностью прозрачен для эмиттированных электронов². В отличие от эмиссии в электролите, при эмиссии в вакуум работа выхода электрона практически не зависит от прикладываемой извне разности потенциалов (за исключением специальных случаев автоэлектронной эмиссии), поскольку возникающий барьер внутренней разности потенциалов между фотокатодом и анодом растянут на все межэлектродное пространство, и поэтому не проницаем для фотоэлектронов.

Поэтому понятия работы выхода электрона из металла в вакуум и из металла в электролит физически не эквивалентны. В первой системе под работой выхода понимают работу переноса электрона из глубины металла в вакуум на такое расстояние от поверхности, где вольта-потенциал еще не меняется (это расстояние порядка 10^{-5} — 10^{-4} см)³. В общем случае эта работа отличается от работы переноса электрона из металла на бесконечность в вакууме (электрохимический потенциал). Во второй системе работа выхода — это работа переноса электрона из металла в глубь раствора, где поле двойного слоя отсутствует.

Металлы, находящиеся при одном и том же электродном потенциале, характеризуются одинаковыми работами выхода электрона в раствор, так как в этом случае перенос электрона из одного металла в другой не требует затраты энергии. Поэтому уравнение (1) является универсальным и не зависит от природы металла.

Количественная связь между фототоком j , с одной стороны, и энергией кванта света $\hbar\omega$ и электродным потенциалом, с другой, описывается законом пяти вторых⁴:

$$j = A (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi)^{5/2}, \quad (2)$$

где $\hbar\omega_0 = w_{ms}^0$; A — константа, связанная с природой металла. Экстраполяция на основе зависимости (2) экспериментальной кривой фототока, построенной в координатах $j^{5/2}$ — φ , дает возможность найти пороговый потенциал φ_0 и, таким образом, работу выхода при $\varphi = 0$:

$$w_{ms}^0 = \hbar\omega - e\varphi_0.$$

Экспериментальные данные, полученные для разных металлов, приводятся на рис. 1⁴. Потенциалы нулевого заряда исследованных металлов, а следовательно, и значения работ выхода электрона из этих металлов в вакуум существенно различаются (до 0,5 в). В то же время пороговые потенциалы фотоэмиссии в пределах ошибок эксперимента здесь одинаковы.

Для работы выхода w_{ms} , которая, как и φ_0 , не зависит от природы металла, имеет место универсальное эмпирическое соотношение (водные растворы, потенциал измеряется против насыщенного каломельного электрода):

$$w_{ms}(\varphi) = 3,45 + e\varphi. \quad (3)$$

Вывод о независимости работы выхода от природы металла находится в согласии с представлениями, развитыми впервые А. Н. Фрумкиным^{5,6}, согласно которым работа выхода в вакуум в явном виде не вхо-

дит в кинетическое уравнение для замедленного разряда, если потенциал электрода относить к постоянному электроду сравнения.

Постоянство порогового потенциала сохраняется и при изменении структуры двойного электрического слоя (например, при специфической

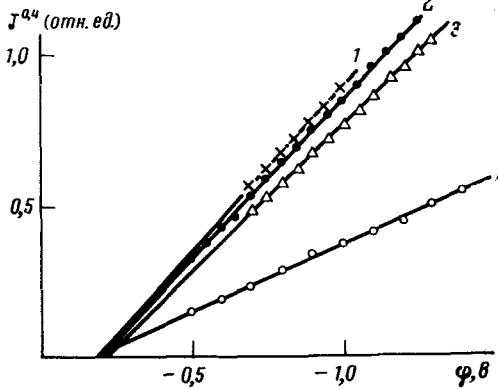


Рис. 1

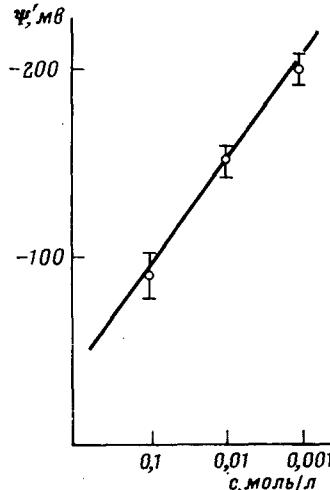


Рис. 2

Рис. 1. Постоянство порога фотоэмиссии. 1 — индий ($0,1 \text{ N}$ KF); 2 — висмут ($0,5 \text{ N}$ KCl); 3 — свинец ($0,5 \text{ N}$ Na_2SO_4); 4 — ртуть ($0,5 \text{ N}$ KF). Акцептор электронов — N_2O . Длина волны света — 365 нм; потенциалы везде приводятся относительно насыщенного каломельного электрода

Рис. 2. Зависимость Ψ' -потенциала от концентрации электролита (HCl). Ртутный электрод, $-1,1 \text{ в}$. Сплошная прямая — расчет по теории Гуи — Чапмена.

адсорбции различных веществ, меняющих потенциал нулевого заряда), поскольку двойной слой остается достаточно тонким и потому прозрачным для эмиттируемых электронов⁷.

III. О « Ψ' -ПОПРАВКЕ» В ФОТОЭМИССИИ И О ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Ψ' -ПОТЕНЦИАЛА

В работах А. Н. Фрумкина⁸ впервые кинетика электродных реакций была рассмотрена в связи со структурой двойного электрического слоя. В простейшем, но достаточно общем случае, влияние двойного слоя на скорость электродной реакции количественно учитывается введением Ψ' -потенциала в уравнение для тока замедленного разряда. В фотоэмиссии роль двойного слоя во многом схожа с его ролью в электрохимической кинетике. Если в концентрированных растворах электролита двойной слой практически прозрачен для фотоэлектронов, то в разбавленных растворах его диффузная часть становится уже непроницаема для них, поскольку ее толщина может превышать (при концентрациях электролита меньше $0,1 \text{ N}$) длину волны де Броиля эмиттированных электронов. В этом случае работа выхода электрона изменится (по отношению к значению для концентрированного раствора) на величину — $e \Psi'$, и уравнение для фотоэмиссии (2) приобретает вид⁴:

$$j = A [\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e(\varphi - \Psi')]^{1/2}. \quad (4)$$

Как следует из уравнения (4), на скорость фотоэмиссии влияет не полный скачок потенциала ϕ , а только его часть $\phi - \Psi'$. Обращает на себя внимание полная аналогия с влиянием Ψ' -потенциала на энергию активации разряда частиц, находящихся в двойном электрическом слое во внешней плоскости Гельмгольца.

Из сопоставления фототоков эмиссии в разбавленных (уравнение (4)) и в концентрированных (уравнение (2)) растворах вытекает принципиальная возможность экспериментального определения величины Ψ' -потенциала*.

В работе⁹ были измерены фототоки на ртутном и свинцовом электродах в растворах HCl разной концентрации (от 0,001 до 1 N) при отрицательных потенциалах, когда $\Psi' < 0$. Значения Ψ' -потенциала, найденные по смещению вдоль оси потенциалов кривых зависимости j^0 ⁴ от ϕ в разбавленных кислотах относительно кривой в 1 M HCl, приведены на рис. 2, как функция логарифма концентрации электролита. Сплошная прямая рассчитана по теории Гуи-Чапмена. Количественное согласие экспериментальных данных с теорией имеет принципиальное значение, поскольку фотоэмиссионный метод определения Ψ' -потенциала и традиционный метод дифференциальной емкости основаны на совершенно различных физических подходах. Следует подчеркнуть, что в теории Гуи-Чапмена рассматривается Ψ' -потенциал, усредненный в плоскости, параллельной поверхности электрода, а не локальный Ψ' -потенциал, который в принципе можно определить из кинетических измерений. Методом фотоэмиссии, в силу делокализации эмиттированного электрона в этой плоскости, также измеряется усредненный Ψ' -потенциал. Поэтому приведенное выше сопоставление теории с экспериментом физически обосновано.

IV. ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗАКТИВАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Электродные реакции отличаются от обычных химических реакций, в частности, тем, что их энергия активации линейно зависит от электродного потенциала. На основании соотношения Бренстеда А. Н. Фрумкин и сотр.¹⁰ пришли к выводу что при высоких перенапряжениях энергия активации электродного процесса может обратиться в нуль и скорость реакции перестает зависеть от потенциала. Такие безактивационные электродные реакции вплоть до недавнего времени не удавалось обнаружить обычными электрохимическими методами из-за того, что прямому измерению предельных токов безактивационного разряда препятствовали неизбежно возникающие диффузионные ограничения. Лишь недавно в работе¹¹ была найдена система, в которой подвод реагента к поверхности не был определяющей скоростью стадией, и измеренный предельный ток можно трактовать как ток безактивационного процесса**.

Впервые безактивационные электродные реакции были обнаружены (хотя и не прямым измерением предельного тока) при исследовании

* При таких измерениях, вообще говоря, возникают трудности, связанные с влиянием структуры двойного слоя не только на сам акт эмиссии (который описывается уравнениями (2) и (4)), но и на процессы, сопровождающие эмиссию. Это, главным образом, миграция в поле диффузного слоя гидратированных электронов. Для устранения таких нежелательных эффектов, осложняющих определение Ψ' -потенциала, необходимо создать условия, при которых гидратированные электроны практически не возвращаются на электрод, и потому влияние структуры двойного слоя сводится лишь к изменению самого тока эмиссии. В описанных ниже измерениях это условие выполнялось.

** Косвенным доказательством существования безактивационной ионизации водорода на ртути послужили обнаруженные Кришталиком¹² безбарьерные процессы разряда ионов водорода.

фотоэмиссии электронов из ртути в растворы кислот¹³. В результате захвата гидратированного электрона ионами гидроксония в приэлектродном слое раствора возникают атомы водорода, которые затем удаляются с поверхности электрода по двум электрохимическим реакциям:



Измерение фототоков в таких системах и в системах, где окисления атомарного водорода не происходит, позволяет найти отношение токов, идущих на окисление и восстановление атомов H. Как показывает анализ

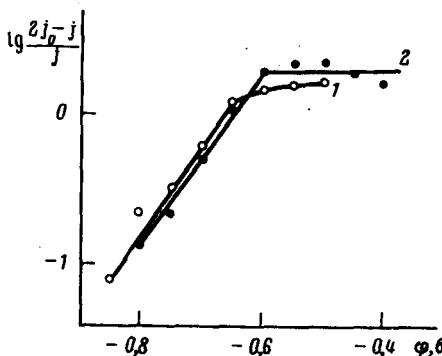


Рис. 3. Определение коэффициентов переноса реакций атомарного водорода на висмуте по формуле (7). 1 — 0,5 N KBr + 3 · 10⁻³ N HCl; 2 — 0,5 N KCl + 6 · 10⁻² N HCl

кинетической схемы, это отношение равно $(2j_0 - j)/j$, где $2j_0$ — фототок в отсутствие окисления водорода, j — измеряемый фототок. Зависимость $(2j_0 - j)/j$ от φ описывается уравнением¹³:

$$\varphi = \frac{2,3 RT}{(\alpha + \beta) F} \left(\lg \frac{2j_0 - j}{j} + \text{const} \right), \quad (7)$$

из которого можно определить сумму коэффициентов переноса $(\alpha + \beta)$ двух сопряженных реакций (5) и (6).

В качестве примера на рис. 3 показана графическая обработка экспериментальных данных, полученных на висмутовом электроде⁴, по уравнению (7). При потенциалах положительнее $-0,6$ в отношение токов окисления и восстановления атомарного водорода не зависит от φ , а при $\varphi < -0,6$ в это отношение падает с потенциалом. Соответственно в области положительных потенциалов $\alpha + \beta = 0$, при отрицательных потенциалах $\alpha + \beta = 0,4$. Равенство нулю суммы коэффициентов переноса равнозначно тому, что каждый из них равен нулю. Таким образом, обе реакции (5) и (6) при $\varphi > -0,6$ в являются безактивационными. Реакция электрохимической десорбции (5), поскольку это катодная реакция, остается безактивационной (т. е. $\alpha = 0$) и при отрицательных потенциалах, когда $\alpha + \beta = 0,4$. Отсюда сразу следует, что коэффициент переноса реакции ионизации водорода $\beta = 0,4$. Это значение согласуется с результатами прямых измерений скорости разряда иона H_3O^+ на висмуте¹⁴, для которого коэффициент переноса $(1 - \beta)$ равен 0,6, что одновременно доказывает непротиворечивость изложенной картины процесса в целом. Реакция электрохимической десорбции (5) на висмуте протекает главным образом с участием молекул воды, что согласуется с представлениями о безактивационном механизме процесса¹⁵.

Безактивационные реакции с участием атомарного водорода наблюдались также на ртути¹³ и сурьме¹⁶. Кинетика этих процессов чувстви-

тельна к адсорбции на электроде различных веществ, изменяющих структуру двойного слоя, и может формально быть истолкована⁴ на основе теории Ψ' -эффекта Фрумкина.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг, Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления, «Наука», М., 1974.
2. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 4, 826 (1968).
3. Р. Парсонс, Некоторые проблемы современной электрохимии, ИЛ, М., 1958, стр. 125.
4. Z. A. Rotenberg, Yu. A. Prishchepa, Yu. V. Pleskov, J. Electroanalyt. Chem., 56, 345 (1974).
5. A. H. Фрумкин — цит. по J. Horiuti, M. Polanyi, Acta physico-chem. URSS, 2, 505 (1935).
6. A. H. Фрумкин, Электрохимия, 1, 394 (1965).
7. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Там же, 5, 982 (1969).
8. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 164, 121 (1933).
9. З. А. Ротенберг, Ю. А. Прищепа, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 11, 1532 (1975).
10. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ЖФХ, 25, 1117 (1954).
11. Р. Г. Эренбург, Л. И. Криштальник, И. П. Ярошевская, Электрохимия, 11, 1076, 1244 (1975).
12. Л. И. Криштальник, Усп. химии, 34, 1841 (1965).
13. З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 6, 515 (1970).
14. U. Palm, T. Tenno, J. Electroanalyt. Chem., 42, 457 (1973).
15. Л. И. Криштальник, Электрохимия, 4, 877 (1968).
16. З. А. Ротенберг, Ю. А. Прищепа, И. К. Ансоне, Г. Я. Слайдинь, Ю. В. Плесков, в сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV, Тарту, 1975, стр. 264.

Институт электрохимии
Академии наук СССР, Москва