

ISSN 0202—8093



# ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том 24



Москва 1987

# ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

---

## СЕРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Том 24

Научный редактор  
д. х. н. Ю. М. Полукаров

Серия издается с 1966 г.



МОСКВА 1987

Главный редактор информационных изданий ВИНТИ  
профессор А. И. Михайлов

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

информационных изданий по химии

Главный редактор д. х. н. В. В. Бондарь

Члены редакционной коллегии:

чл.-корр. АН СССР М. Е. Вольпин, к. т. н. Г. И. Гладкова,  
к. х. н. Г. П. Гончарук, акад. Н. С. Ениколопов,  
к. х. н. М. Б. Ибрагимова (ученый секретарь редколлегии),  
акад. М. И. Кабачник, к. т. н. В. Г. Карпеченко,  
акад. В. В. Кафаров, к. т. н. Г. С. Климова,  
к. т. н. И. А. Крылова, акад. Я. М. Колотыркин,  
акад. В. А. Коптюг, к. т. н. М. М. Мельникова,  
к. т. н. Г. Л. Мищенко, к. х. н. Ц. Д. Осипенко,  
к. х. н. Т. Л. Ренард, к. х. н. Е. Л. Розенберг,  
к. ф.-м. н. З. В. Семенова, к. х. н. Н. К. Соковицова,  
чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов, к. х. н. И. Д. Цветкова,  
к. т. н. Л. А. Шевякова, к. х. н. Л. М. Шулов

© ВИНТИ, 1987

УДК 541.135.5:539.124

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Н. М. Алпатова, Л. И. Кришталек, Ю. В. Плесков

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известными и прежде других изученными системами, в которых наблюдается образование сольватированного электрона (СЭ), являются системы щелочной металл—аммиак. Уже вскоре после открытия Дэви щелочных металлов он исследовал их взаимодействие с сухим газообразным аммиаком. В ноябре 1808 г. он обнаружил, что нагретый (вероятно, расплавленный) калий при этом «принимал красивый металлический вид и постепенно приобретал прекрасный синий цвет». Сейчас трудно судить со всей определенностью, какие именно процессы имели место в этом опыте, но все же наиболее вероятным является предположение о том, что Дэви наблюдал какую-то из форм электрона, локализованного в конденсированной фазе. К сожалению, эта и другие аналогичные записи Дэви долгое время оставались неизвестными и были обнаружены и опубликованы только в 1982 г. [1].

Фактическое знакомство с системами, в которых СЭ играет существенную роль, началось с 1864 г., когда Вейлем были открыты металлоаммиачные растворы [2]. Прошло, однако, несколько десятилетий; прежде чем благодаря работам Крауса [3, 4] стало ясно, что в этих растворах имеет место диссоциация атомов щелочного металла на катион и «анион», каковым является СЭ. Хотя в настоящее время вполне осознаны существенные особенности СЭ по сравнению с обычными анионами, все же аналогия между ними была и остается весьма полезной.

В течение многих десятилетий СЭ рассматривался как объект несколько экзотический, и его исследованию уделялось сравнительно мало внимания. Положение резко изменилось в начале 1960-х годов, когда была надежно установлена центральная роль СЭ в различных радиационно-химиче-

ских превращениях. Это инициировало многочисленные исследования — теоретические и экспериментальные — строения и свойств СЭ и его растворов, путей образования СЭ и кинетики и механизма реакций с его участием. Этот обширный материал обобщен в ряде монографий [5—7] и материалах международных конференций, посвященных физико-химии СЭ (последняя из них — VI Вейлевский симпозиум [8]), и в данной работе специально рассматриваться не будет, хотя, разумеется, будет использован в сопоставлении с электрохимическими данными. То же относится и к специфической области фотоэмиссии электронов из металла в раствор, которой посвящены монографии [9, 10].

Целью данной работы является рассмотрение процессов на границе металл/раствор электролита, протекающих с участием СЭ. Этой проблеме был посвящен ряд обзорных статей [11—17], однако часть из них относится к ранним стадиям развития этой области, наиболее поздние же рассматривают лишь отдельные стороны проблемы.

Впервые электрохимическую реакцию генерации СЭ наблюдал в 1897 г. Кэди [18], обнаруживший усиление характерного синего окрашивания вблизи катода при электролизе растворов натрия в жидком аммиаке. На таком качественном уровне оставались в течение полувека все сведения об электродных процессах с участием СЭ, пока Лайтинен и Найман [19] не предприняли первую попытку количественного исследования кинетики этого процесса. Однако эта работа долгое время оставалась изолированной, и только двадцать лет спустя, в связи с общим интересом к химии СЭ, начались систематические исследования кинетики электродных реакций СЭ. Они проходили практически одновременно в трех группах исследователей: в Саутхемптоне [20], в Токио [21] и в Институте электрохимии в Москве [22], где эта работа была начата по предложению академика А. Н. Фрумкина. Впоследствии к ним присоединились и другие исследователи.

Изучение электрохимической кинетики СЭ было в известной мере стимулировано гипотезами о роли СЭ как промежуточного продукта электродных реакций, возникшими во второй половине 1960-х годов (см. разд. 8), а также развитием в тот период работ по органическому синтезу с участием СЭ (см. разд. 9). Несомненно, однако, что проблема механизма электродных реакций СЭ имеет, в первую очередь, фундаментальное значение. Фрумкин назвал однажды электрохимию «химией электрона». Действительно, электродные реакции на границе проводников первого и второго рода неизбежно связаны с процессом присоединения или отщепления электрона. В случае реакций СЭ отсутствует тяжелая частица (атом, молекула), являющаяся акцептором или донором электрона. В этом смысле электродные реакции СЭ являются «простейшими» электродны-

ми процессами. Поэтому понимание механизма реакций СЭ важно для электрохимической кинетики в целом.

Как будет видно из дальнейшего, наряду с общими для всех электродных реакций чертами, электрохимия сольватированного электрона имеет и свои специфические особенности. Они связаны, в первую очередь, с особенностями состояния избыточных электронов в полярных жидкостях\*. В отличие от других частиц, электроны в полярной среде могут находиться в двух состояниях — локализованном и делокализованном.

Собственно СЭ представляет собой частицу, локализованную в потенциальной яме в полярной среде. Эта потенциальная яма создается благодаря взаимодействию заряда электрона с дипольными моментами, постоянными и индуцированными, как ближайших, так и более отдаленных соседей. Такое представление о природе СЭ, основанное на перенесении идей теории полярона Ландау—Пекара [23, 24], разработанной первоначально для твердых тел, на жидкие системы, было предложено в 1948 г. [25] и с тех пор получило широкое развитие и подтверждение. В большинстве жидких систем локализация электрона сопровождается образованием некой полости, в которой и сосредоточена основная часть плотности СЭ. Полость окружена ориентированными диполями растворителя. Радиус полости обычно составляет около 3—3,5 Å, что соответствует молярным объемам СЭ около 70—100 см<sup>3</sup>. Благодаря этому растворы, содержащие СЭ в заметной концентрации, обладают пониженной плотностью.

Другим состоянием избыточного электрона является его делокализованное состояние (иногда используется термин «сухой» электрон). В этом состоянии электрон не локализован в какой-либо определенной области пространства микроскопических размеров, а свободно перемещается внутри жидкости. Это состояние аналогично состоянию электрона в зоне проводимости. Поскольку нет достаточно длительной локализации электрона, постольку нет возможности возникновения соответствующей поляризации ядерной подсистемы, в частности, ориентации диполей. Делокализованный электрон взаимодействует лишь с электронной поляризуемостью среды, реакция которой практически безынерционна.

\* Термин «избыточный электрон» является общепринятым для обозначения электрона в конденсированной неметаллической фазе, не связанного с какой-либо определенной молекулой среды. В этом смысле он противопоставляется связанным электронам, занимающим определенные орбитали отдельных молекул. Термин «избыточный» не следует понимать в том смысле, что фаза, в которой он находится, обладает неким отрицательным зарядом. Электронейтральность системы не нарушается. Например, в металлоаммиачных растворах заряд СЭ скомпенсирован зарядом катионов щелочного металла; при катодной генерации СЭ одновременно на аноде происходит образование катионов или потребление анионов в эквивалентном количестве, т. е., как и при любом процессе электролиза, электронейтральность системы сохраняется.

При некоторых методах получения избыточных электронов, например, при фотоэмиссии, они инжектируются в раствор, обладая большой сверхтепловой кинетической энергией, и в таком состоянии могут находиться лишь в виде делокализованных электронов. После того, как их избыточная кинетическая энергия рассеется, могут пройти относительно медленные процессы захвата электронов в ловушки и образования СЭ. Нельзя, однако, думать, что делокализованные электроны при этом полностью исчезают — тепловое движение поддерживает определенное равновесие между локализованным и делокализованным состояниями. При других методах генерации избыточных электронов, не связанных с существенными отклонениями от теплового равновесия, могут непосредственно образовываться как то, так и другое состояния. По кинетическим причинам эти состояния могут, вообще говоря, возникать в неравновесных соотношениях и уравниваться уже после своего образования (см. разд. 7).

Для обсуждения электродных процессов СЭ важно знание их энергетики. С другой стороны, электрохимические данные позволяют определить энергию участвующих в реакциях частиц. Поэтому в начале данной работы суммированы данные по различным энергетическим характеристикам избыточных электронов. Далее рассматриваются некоторые свойства растворов СЭ, условия их электрохимического образования, равновесие на «электронном» электроде. Наибольшее внимание уделено кинетике и механизму катодной и анодной реакций, соответственно, образования избыточных электронов в растворе и их перехода из раствора в металл. Эта часть работы является центральной, поскольку в ней выясняются основные особенности электрохимии СЭ, в частности, наличие наряду с реакциями локализованных электронов (собственно СЭ) и процессов с участием делокализованного электрона. В последних разделах обсуждается проблема участия СЭ, в других электродных реакциях и рассматриваются возможности катодных электросинтезов, использующих СЭ.

## 2. ЭНЕРГЕТИКА ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

### 2.1. Уровни энергии избыточных электронов и способы их определения

В исследованиях энергетических характеристик избыточных электронов существуют два подхода. Ряд авторов, пользуясь физическими моделями, пытается рассчитать их теоретически (см, например, [26]). В других работах те же величины находят на основе результатов экспериментального исследования

кинетики электронных переходов эмиссионного характера [10, 27] на границах раздела раствор/электрод и раствор/паровая фаза, а также электронных равновесий в растворах. Впервые систематическое рассмотрение вопроса в рамках этого второго подхода было дано в работе [28].

Далее кратко рассматриваются основные соотношения, описывающие энергетику избыточных электронов в растворах электролитов, и методы экспериментального измерения их энергетических характеристик.

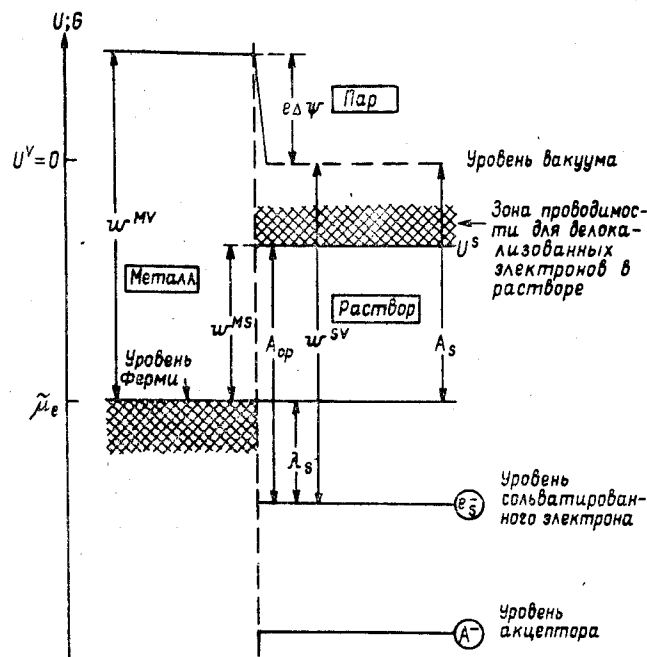


Рис. 1. Уровни реальной энергии избыточных электронов в системе металл/раствор/пар

За начало отсчета энергии  $U$  (уровень  $U^V=0$ , рис. 1) принята энергия электрона в вакууме\*. Существенно, что в случае заряженной фазы — а раствор, находящийся в контакте с другой фазой (электродом), в общем случае заряжен — уровень  $U^V$  есть энергия электрона, находящегося не в бесконечно удаленной точке, а в непосредственной близости от поверхности раствора (но за пределами действия чисто поверхностных сил,

\* Здесь не проводятся различия между энергией электрона в вакууме и в паровой фазе (которая только и может быть реализована в контакте с раствором в условиях эмиссионного эксперимента). Для простоты считается также, что энергетика электронов в растворе всецело определяется растворителем и не зависит от электролита, добавляемого для придания жидкой фазе электропроводности.

в частности, сил электрического изображения) [29, 30]. Эта шкала энергий связана со шкалой электродных потенциалов  $E$  соотношением,

$$U = -eE + \text{const}, \quad (1)$$

где  $e$  — абсолютная величина заряда электрона, а постоянная  $\text{const} = \tilde{\mu}(\text{RE})$  есть электрохимический потенциал (в расчете на 1 электрон) электронов в электроде сравнения («уровень Ферми электрода сравнения»). Эта величина зависит от природы растворителя и от выбора электрода сравнения в нем. Ее можно определить [31], пользуясь соотношением,

$$-\tilde{\mu}(\text{RE}) = \psi^{MV} + e\Delta\psi, \quad (2)$$

где  $\psi^{MV}$  — работа выхода электрона из некоторого металла (незаряженного) в вакуум, а  $\Delta\psi$  — разность вольта-потенциалов между этим металлом, находящимся при потенциале электрода сравнения ( $E=0$ ), и раствором. (В частности, для нормального водородного электрода в водном растворе  $\tilde{\mu}(\text{NHE}) = -4,43$  эВ [31]).

Делокализованный электрон в растворе, как было сказано в разд. 1, взаимодействует только с электронной поляризацией среды, но не с ориентационной поляризацией. Нижняя граница энергий делокализованного электрона, которую можно с известными оговорками назвать дном зоны проводимости в растворе, обозначена  $U^S$ .\* Следует подчеркнуть, что  $U^S$  есть «реальная» энергия (как и другие уровни энергии на рис. 1) делокализованного электрона, т. е. она включает, помимо энергии взаимодействия собственно объема раствора с электроном, и работу переноса последнего через поверхностный скачок потенциала растворителя  $\chi^S$ .

Уровень  $U^S$  относительно уровня Ферми в металле (и следовательно, относительно связанного с ним уравнениями (1) и (2) уровня  $U^V$ ) может быть определен из величины  $\psi^{MS}$  — работы выхода электрона из металла в раствор. Величины работ выхода представляют собой изменения внутренней энергии. Чтобы перейти от них к свободным энергиям, надо ввести поправку на энтропию делокализованных электронов (в газе

\* Не обсуждая сколько-нибудь детально зонную структуру жидкого раствора, отметим лишь, что для ее описания, вероятно, можно воспользоваться теорией неупорядоченных полупроводников (см., например, [32]). В неупорядоченном полупроводнике зона проводимости не имеет резкого края, а плотность состояний продолжается в запрещенную зону в виде так называемого «хвоста». Правильнее говорить не о дне зоны проводимости, а о «границе зоны подвижности» (которая разделяет делокализованные и локализованные состояния). Ввиду этого  $U^S$  есть некоторая эффективная энергия, точное значение которой, вообще говоря, зависит от метода ее определения (см. ниже, стр. 12).

или в растворе)\*, определяемую по формуле для энтропии идеального газа,

$$S^0 = k \ln [(2\pi m k T)^{3/2} / h^3] - k \ln n_0. \quad (3)$$

Здесь  $m$  — масса электрона (для делокализованных электронов в растворе — эффективная масса, в дальнейших расчетах она была принята равной массе свободного электрона, что, однако, не должно вносить большой ошибки),  $n_0$  — концентрация (число частиц в 1 см<sup>3</sup>) при выбранном стандартном состоянии,  $k$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка.

Уровень свободной энергии СЭ в растворе, находящемся в равновесии с электродом, равен уровню электрохимического потенциала электрона в металле  $\mu_e$ . Такой равновесный электрод называется «электронным» электродом. Положим, что мы имеем дело со стандартным раствором (1 моль/л) и, соответственно, стандартным потенциалом  $E_0^0$ . Тогда величина  $\psi^{MS}$ , определенная при потенциале  $E_0^0$ , с поправкой на энтропию делокализованных электронов (при  $n_0$ , соответствующей 1 моль/л), дает разность стандартных химических потенциалов локализованного и делокализованного электронов.

Уровень локализованного (сольватированного) электрона расположен обычно ниже дна зоны делокализованных состояний, благодаря тому, что СЭ находится в энергетической яме, образованной в результате определенного перемещения и ориентации дипольных молекул растворителя. На образование соответствующей конфигурации растворителя затрачивается энергия  $\lambda_s$ , которую называют энергией реорганизации среды. В рамках простой континуальной модели однородного диэлектрика работа  $\lambda_s$  включает два основных слагаемых — работу создания неравновесной поляризации, в частности, ориентации диполей, и работу образования полости радиуса  $R$ . Первый член составляет

$$e^2 \left( \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{2R},$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_s$  — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости; соответствующая разность обратных величин характеризует разность полной энергии заряжения сферы радиуса  $R$  в данном диэлектрике и такой же величины, связанной только с электронной, т. е. безынерционной поляризуемостью — именно эта разность соответствует взаимодействию заряда с инерционной частью поляризации (ориентационная, атомная поляризуемости). Работа образования полости по порядку ве-

\* Энтропию вырожденного электронного газа в металле можно с достаточной для наших целей точностью положить равной нулю.

личины равна  $4\pi R^2\sigma$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение растворителя.\*

Хотя на создание соответствующим образом организованной полости энергия затрачивается, но эти затраты перекрываются выигрышем энергии благодаря взаимодействию электрона с ориентированными диполями, так что в целом локализация электрона оказывается энергетически выгодной.

Разность энергий уровней СЭ в растворе и электрона в вакууме  $A_s$  может рассматриваться как равновесная работа выхода электрона из раствора в вакуум, а величина  $A_s$  — как реальная свободная энергия сольватации электрона (с образованием СЭ). Величина  $A_s$  относится к равновесному процессу, т. е. в исходном состоянии электрон находится в равновесной сольватной полости, в конечном состоянии — электрон в вакууме вблизи поверхности раствора, а растворитель — в своем равновесном неупорядоченном состоянии (т. е. в конечном состоянии сольватная полость отсутствует).

Иная ситуация возникает при фотоэмиссии электрона из раствора. Поглотив фотон с достаточной энергией, локализованный электрон способен выйти из раствора в вакуум. Существенно, что этот переход происходит без изменения формы самой ямы, поскольку электрон покидает ее достаточно быстро, т. е. за время много меньшее, чем время релаксации молекул растворителя. Соответственно, диполи растворителя сохраняют свое исходное положение. Поэтому работа выхода фотоэмиссии  $\omega^{SV}$  не равняется разности энергий равновесных состояний электрона в вакууме и в локализованном в растворе состоянии, т. е.  $A_s$ , а превышает ее на величину  $\lambda_s$ . Фактически неравновесный уровень энергии, на который попадает система в результате фотоэмиссии, лежит выше  $U^V$  на  $\lambda_s$ . Чтобы привести к единому уровню отсчета, принято (см., например, [33]) откладывать величину  $\omega^{SV}$  вниз от уровня  $U^V$ , при этом получают некоторый условный уровень, лежащий на  $\lambda_s$  ниже равновесного уровня СЭ (см. рис. 1). Именно от этого условного уровня надо отсчитывать работу других быстрых процессов, при которых сохра-

\* В теории реакций переноса заряда под энергией реорганизации понимается несколько иная величина. Она включает, наряду с величинами  $\lambda_s$  для каждого из реагирующих ионов (для ионных реакций вклад, связанный с образованием полости, обычно не должен учитываться), также и энергию взаимодействия реагентов с переносимым зарядом, равную  $-e^2 \left( \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{R_{12}}$ ,

где  $R_{12}$  — расстояние между центрами зарядов; для электродных реакций  $R_{12}$  заменяется на  $R'$  — расстояние центра иона от поверхности электрода. Если в системе имеется несколько локализованных состояний (как, например, в гексаметилафосфортриамиде), то каждому из них соответствует своя энергия реорганизации (см. разд. 2.4).

няется неравновесная ориентация растворителя\*. К таким процессам относится фотоионизация, т. е. быстрый переход электрона из локализованного в делокализованное состояние в растворе. Работа фотоионизации  $A_{op}$  превышает равновесную работу  $\omega^{MS}$  на величину  $\lambda_s$ . Это, а также соотношения между  $A_{op}$ ,  $\omega^{SV}$ ,  $U^S$  и другими величинами хорошо видны на схеме рис. 1.

Для определения перечисленных энергетических характеристик могут быть использованы, в том или ином сочетании, следующие измеряемые экспериментально величины: пороги фото- и термоэлектронной эмиссии из металла в раствор и из раствора в паровую фазу; порог фотоионизации СЭ; потенциал равновесного «электронного» электрода. При этом нужно учитывать, что, как упоминалось выше, из исследования равновесий можно определить свободные энергии ( $\Delta G$ ) соответствующих процессов, а из исследования неравновесных электронных переходов — работы выхода, или внутренние энергии ( $\Delta U$ ). Для сопоставления этих двух рядов величин необходимо знать энтропию соответствующих переходов  $\Delta S$ .

Расчет энтропии локализованного электрона представляет собой сложную, еще не решенную задачу ввиду отсутствия надежных сведений о микроскопическом строении этой частицы. Приближенная оценка, сделанная для воды в работе [34], показывает, что для гидратированного электрона величина  $\Delta S^0$  невелика, так что  $T\Delta S^0$  не превышает 0,1 эВ. Для других растворителей эта величина может быть больше (в частности, оценка для жидкого аммиака [35] дает значение  $T\Delta S^0 \approx 0,38$  эВ). Из-за отсутствия надежных значений энтропии сольватированного электрона, в качестве грубого приближения, не делаются на рис. 1 и 3 различия между свободными и внутренними энергиями в рассматриваемой системе. Возникающая при этом возможная погрешность обсуждается ниже (стр. 21, 22) в связи с определениями энергии реорганизации гексаметилафосфортриамида.

Следует остановиться вкратце на эмиссионных методах изучения избыточных электронов в полярных (проводящих) средах [10, 27]. Эмиссией (фотоэлектронной, термоэлектронной) называют переход электронов (под действием энергии света или тепла) через границу раздела фаз, причем конечным состоянием электрона в собственно эмиссионном акте является делокализованное состояние. В частности, при фотоэмиссии электронов из металла в раствор электролита [36] электрон

\* Эта условность возникает из-за невозможности использовать одну и ту же шкалу энергий для системы электрон — растворитель как при равновесном, так и при неравновесном состоянии растворителя. Другими словами, уровень  $\mu_e$  на рис. 1 можно было бы назвать уровнем СЭ при исходной (равновесной) ориентации растворителя, а уровень  $e_s^-$  — уровнем СЭ при конечной (неравновесной) ориентации растворителя.

металла, поглотив квант света с энергией, превышающей работу выхода  $w^{MS}$  из металла в раствор, покидает металл и переходит в раствор (в зону проводимости). После термализации он оказывается на уровне  $U^S$ . Время существования делокализованного электрона в растворе невелико: например, в воде оно оценивается в  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  с [37]. Вступая во взаимодействие с ориентационной поляризацией среды, электрон сольватируется. В этом состоянии электрон существует, в зависимости от природы растворителя, иногда весьма значительное время.

Экспериментальное измерение фотоэмиссионных токов обычно проводят при потенциалах значительно более положительных, чем равновесный потенциал «электронного» электрода. Поэтому даже, если СЭ устойчивы в растворе, поверхность электрода-эмиттера эффективно их захватывает. Поэтому для того, чтобы сделать переход электронов из электрода в раствор необратимым (а это — необходимое условие измерения стационарного фототока), в раствор специально вводят легко восстанавливающиеся вещества — акцепторы СЭ. Уровень электрона, связанного в восстановленном акцепторе ( $A^-$ ), расположен достаточно низко, что делает это состояние достаточно устойчивым, так что захват электрона акцептором является финалом цепи превращений эмиттированного электрона. Например, наиболее употребительные акцепторы в водных растворах — это  $H^+$ ,  $N_2O$ ,  $NO_3^-$ .

Зависимость фотоэмиссионного тока  $I$  от потенциала электрода  $E$  и энергии кванта света  $h\nu$  выражается [38] так называемым законом пяти вторых:

$$I \propto (h\nu - w_0^{MS} - eE)^{5/2}, \quad (4)$$

где  $w_0^{MS}$  — работа выхода при потенциале  $E=0$  против выбранного электрода сравнения. Экстраполируя измеренную  $I$ ,  $E$ -зависимость (при заданном значении  $h\nu$ ) в координатах  $I^{2/5}$ — $E$  к  $I \rightarrow 0$ , получают пороговый потенциал фотоэмиссии  $E_1$ . При  $E = E_1$  работа выхода электрона в раствор  $w^{MS}$  равна энергии кванта  $h\nu$  света, вызывающего фотоэмиссию.\*

Хотя правильность физических предположений, на которых основывается теория фотоэмиссии [38], приведшая к открытию за-

\* В работе [39] утверждается, что эмиттированные из электрода электроны быстро локализируются в мелких ловушках, расположенных несколько ниже дна зоны проводимости, а затем сольватируются. Независимо от того, правильно ли это утверждение, оно ничего не меняет в определении работы выхода электрона в раствор и, следовательно, энергии «дна зоны проводимости»  $U^S$ . Действительно, работу выхода определяют путем экстраполяции фототока из области больших (1—2 эВ) энергий эмиттированного электрона, при которых он, несомненно, находится в делокализованном состоянии, и потому результат должен быть не очень чувствителен к деталям распределения плотности состояний в непосредственной близости от дна зоны.

кона пяти вторых, оспаривалась в работе [40], тем не менее опытный факт существования этого закона можно считать достаточно надежно установленным во всяком случае для электродов из ртути и ртутеподобных металлов (с помощью которых и получены приводимые ниже экспериментальные результаты) [10, 27].

Фотоэмиссия электронов из раствора СЭ (в растворителях, где последние устойчивы — таких, как гексаметилфосфортриамид, жидкий аммиак) в паровую фазу была исследована Деллахеэем и сотр. [41] (обзор см. также в [10]). Согласно представлениям [41], этот процесс складывается из следующих стадий: фотоионизация СЭ; диффузия образовавшихся делокализованных электронов к поверхности раствора; собственно эмиссия, т. е. переход электронов в паровую фазу, где они переносятся электрическим полем от поверхности «катода» (т. е. раствора) к аноду.

Наконец, эмиссия электронов в системе раствор СЭ/пар может протекать и равновесным образом, как термоэлектронная эмиссия [42].

В табл. 1 дается сводка основных соотношений, связывающих энергетические характеристики избыточных электронов с величинами, измеряемыми экспериментально перечисленными выше методами (ср. с рис. 1). В формулах

$$U^S = w^{MV} - w^{MS}(E) - e\Delta\psi(E), \quad (5)$$

$$\lambda_s \approx w^{SV} - eE_0 + \bar{\mu}(RE) \quad (6)$$

$w^{MV}$ ,  $w^{MS}$  и  $w^{SV}$  — фотоэмиссионные работы выхода электрона из металла в вакуум, из металла в раствор и из раствора в вакуум, соответственно;  $\Delta\psi$  — разность вольта-потенциалов в системе металл—раствор;  $E_0$  — равновесный потенциал электрода в растворе СЭ;  $\bar{\mu}(RE)$  — уровень Ферми электрода сравнения. Приближенный характер формулы (6) обусловлен (см. выше) неучетом энтропии СЭ. Основная погрешность в приравнивании теплоты сольватации электрона и энергии активации термоэмиссионного тока из раствора СЭ обусловлена изменением с температурой поверхностного скачка потенциала раствора  $\chi^S$ , в который, видимо, основной вклад вносит специфическая адсорбция СЭ (или, что то же, щелочного металла) на границе раствор/пар [28, 41]. Но этой ошибкой можно, вероятно, пренебречь, если измерения ведут с очень разбавленными растворами щелочного металла ( $<10^{-3}$  моль/л, как, например, в работе [42]). Это следует из измеренной в работе [41] зависимости термоэмиссионного тока от концентрации натрия в гексаметилфосфортриамиде.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что реальные энергии электрона (делокализованного, сольватированного)



Таблица 1

## Методы определения характеристик избыточных электронов

Метод	Определяемая величина	Формула	Литература
1. Фотоэмиссия электронов из металла в раствор + измерение разности вольта-потенциалов в системе металл/раствор	Реальная энергия делокализованного электрона	$U^s = \omega^{mv} - \omega^{ms}(E) - e\Delta\psi(E)$ (5)	[28]
2. Фотоэмиссия из раствора СЭ в паровую фазу + измерение равновесного потенциала «электронного» электрода	Энергия реорганизации растворителя для СЭ	$\lambda_s \approx \omega^{sv} - eE_0 + \mu(RE)$ (6)	[43, 44] (см. также [31])
3. Фотоэлектронная эмиссия из металла в раствор + измерение равновесного потенциала «электронного» электрода	Разность стандартных свободных энергий делокализованного и сольватированного электронов	$\omega^{ms}(E_0) - TS^0$	[16]
4. Термоэлектронная эмиссия из раствора СЭ в паровую фазу	Энергия активации термоэмиссионного тока, примерно равная теплоте сольватации электрона	$A_s$	[28, 41]
5. Фотоионизация СЭ	Пороговая энергия фотоионизации	$A_{op}$	[28]

в растворителе могут быть вычислены только, если известна разность вольта-потенциалов электрод/раствор. Методы, основанные на оценке энергии сольватации отдельных ионов либо на оценке поверхностных скачков потенциала, позволяют оценить химические энергии.

## 2.2. Определение энергии делокализованного электрона

Исследование фотоэмиссии электронов из металлов в растворы электролитов предоставляет уникальную возможность для определения энергетических характеристик электронов в полярных средах, в частности, энергии взаимодействия растворителя с делокализованным электроном. Как было показано выше, собственно измерения фотоэмиссионного тока позволяют определить работу выхода делокализованного электрона из электрода в раствор, из которой, зная разность вольта-потенциалов в системе металл—раствор  $\Delta\psi$ , по формуле (5) можно вычислить реальную энергию взаимодействия растворителя с электроном  $U^s$ . По способу получения,  $U^s$  — внутренняя энер-

гия, однако она практически совпадает со стандартной свободной энергией, если для электрона в газе и в зоне проводимости приняты одни и те же стандартные концентрации. Различие может быть связано только с различием эффективных масс электрона (см. уравнение (3)).

Указанный расчет не содержит каких-либо предположений внутримолекулярного характера, и потому погрешность полученного результата определяется лишь погрешностями экспериментального измерения работы выхода и вольта-потенциала. Далее, используя полученное каким-либо оценочным путем значение поверхностного потенциала на границе растворитель/пар  $\chi^s$ , можно найти идеальную энергию взаимодействия растворителя с электроном  $V_0 = U^s - e\chi^s$ . Величина  $V_0$ , в отличие от  $U^s$ , не является строго термодинамической величиной, и ошибка в ее определении, помимо экспериментальных погрешностей, обусловлена неточностью предположений модельного характера, использованных при оценке  $\chi^s$ .

В работах [45—48] из измерений фотоэмиссионных токов определена работа выхода электрона из металла в различные растворители. Экспериментально измеряли фототок на ртутном электроде в виде висящей капли. Методика измерений обсуждается в работах [10, 27]. Значение порогового потенциала фотоэмиссии  $E$ , находили путем экстраполяции зависимости фотоэмиссионного тока  $I$  от потенциала  $E$  в координатах  $I^{2/5} - E$ , в соответствии с законом пяти вторых (уравнение (4); рис. 2).

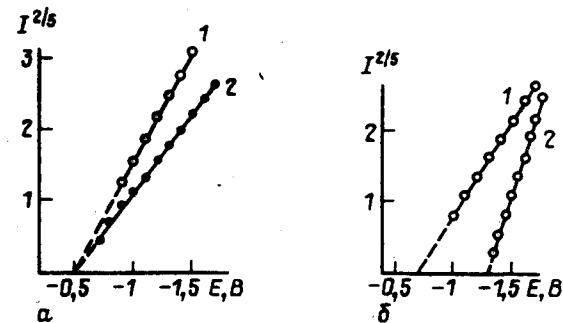


Рис. 2. Кривые фотоэмиссионного тока (в относительных единицах) из ртутного электрода /46/:

$\alpha$  — ацетонитрил; акцептор —  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (1),  $\text{N}_2\text{O}$  (2); энергия кванта 3,4 эВ;  $\beta$  — метанол, акцептор —  $\text{NO}_2^-$ ; энергия кванта 3,4 эВ (1), 2,8 эВ (2). Электрод сравнения: водный нас. к. э.

Следует иметь в виду, что одной только прямолинейности графиков  $I^{2/5} - E$  недостаточно для убедительного доказательства эмиссионной природы фототока. В соответствии с аргументацией, содержащейся в работах [10, 27], для такого доказательства использовали также следующие два экспериментальных факта: независимость порогового потенциала от природы

акцептора сольватированных электронов и аддитивность потенциала  $E$  и энергии кванта света  $h\nu$  в их воздействии на величину фототока (ср. уравнение (4)). Как видно из рис. 2, а, прямые экстраполируются к одному и тому же значению  $E_s$ , независимо от природы использованных акцепторов. Это значение при освещении светом с энергиями кванта 3,4 и 2,8 эВ различается на 0,6 В (что соответствует разнице энергий кванта; рис. 2, б).

Точность определения порогового потенциала  $E_s$  можно оценить в  $\pm 0,1$  В.\*

Таблица 2

Энергия делокализованного электрона в растворителе [46]

Растворитель	$\chi^s$ , В	$U^s$ , эВ	$V_0$ , эВ
Вода	+0,13	-1,25	-1,12
Метанол	-0,2	-0,19	-0,39
Этанол	-0,25	-0,15	-0,4
Изопропанол	-0,26	-0,21	-0,47
Формамид	+0,05	-1,10	-1,05
N-метилформамид	-0,11	-0,33	-0,44
Гексаметилфосфортриамид	-0,6	+0,22	-0,38
Ацетонитрил	-0,1	-0,16	-0,26
Муравьиная кислота	-0,46	-1,73	-2,2
Диметилсульфоксид	—	-0,05	—
n-Бутанол	—	-0,1	—
Этиленгликоль	—	-0,22	—
Пропиленгликоль-1,2	—	-0,33	—

В табл. 2 приведены вычисленные значения реальной ( $U^s$ ) и идеальной ( $V_0$ ) энергий взаимодействия растворителей с делокализованным электроном, а также величины поверхностных скачков потенциала  $\chi^{s**}$ , использованные при расчете  $V_0$ . Необходимые для расчетов  $U^s$  значения вольта-потенциалов ртуль—растворитель были вычислены на основе вольта-потенциалов или реальных свободных энергий переноса ионов в системе растворитель—вода, измеренных для метанола, этанола, диметилсульфоксида, этиленгликоля, пропиленгликоля-1,2 в работах Дамаскина и сотр. [51, 52], а для изопропанола, n-бутанола, формамида, N-метилформамида, ацетонитрила, муравьиной кис-

\* Обработка экспериментальных кривых зависимости фототок — потенциал для ряда растворителей [46] непосредственно на основе закона пяти вторых и по более общему методу [49] (вариант метода, предложенного в работе [50]), не предполагающему справедливость закона пяти вторых, дала пороговые потенциалы, различающиеся не более чем на указанную величину.

\*\* Положительному значению  $\chi^s$  отвечает поверхностный диполь, направленный положительным концом в глубь фазы раствора.

лоты, гексаметилфосфортриамид — в работах Парсонса и сотр. [53—55], с использованием полученного Рэндлсом [56] значения вольта-потенциала в системе ртуль—вода\*. Оценки поверхностных потенциалов взяты из работ [53—55, 60—62]. Суммарную ошибку в определении  $U^s$  можно оценить в 0,2 эВ.

Прежде всего, в реальную энергию электрона большой вклад вносит, наряду с «химическим» взаимодействием электрона со средой, поверхностный потенциал  $\chi^s$ . Благодаря ему  $U^s$  варьирует в широких пределах, оказываясь даже — в случае гексаметилфосфортриамид — положительной величиной. Последнее означает, что дно зоны проводимости в гексаметилфосфортриамиде лежит выше «вакуумного» уровня. Тем не менее, электроны проводимости не «выливаются» из жидкой фазы, удерживаемые высокой ( $|V_0| \approx 0,4$  эВ) потенциальной стенкой на границе раздела фаз.

Что касается идеальной энергии  $V_0$ , описывающей взаимодействие электрона с объемом фазы, то, как видно из табл. 2, все растворители эффективно «втягивают» делокализованный электрон ( $V_0 < 0$ ). По величине  $|V_0|$  они довольно четко делятся на две группы. В первую из них попадает вода, формамид и муравьиная кислота (а также, видимо, и жидкий аммиак\*\*) ( $|V_0| > 1$  эВ), во вторую ( $|V_0| \leq 0,4$  эВ) — все остальные.

О природе взаимодействия делокализованного электрона с полярными растворителями и о зависимости этого взаимодействия от структуры и свойств растворителя в настоящее время можно сделать лишь предварительное заключение. Величина  $V_0$  не обнаруживает корреляции ни с размерами молекул растворителя, ни с такими его характеристиками, как акцепторное и донорное число, оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость, дипольный момент молекулы. Очевидно, что одно лишь электростатическое взаимодействие электрона со средой не может объяснить полученные результаты.

Вместе с тем нужно отметить, что растворители, наиболее сильно взаимодействующие с электроном (вода, формамид, муравьиная кислота, жидкий аммиак), обладают способностью создавать за счет водородных связей между молекулами пространственно разветвленную структуру. Замена же атома водорода в молекуле на углеродородный остаток (при переходе, например, от воды к спиртам, от формамида к N-метилформамиду и т. д.) оставляет за молекулами растворителя способность объединяться лишь в линейные короткие цепи. Можно думать,

\* Результаты работы Рэндлса подвергались сомнению в статье [57], но выполненное недавно детальное исследование [58] доказало их справедливость (см. также [59]).

\*\* Для жидкого аммиака химическую энергию сольватации электрона оценивают в 1,0—1,7 эВ (см., например, [35, 63]), а уровень делокализованного электрона лежит (см. ниже, разд. 2.3) на 0,31 эВ выше уровня сольватированного электрона, так что, по всей вероятности,  $|V_0| \geq 1$  эВ.

что введение в молекулу растворителя углеводородного остатка вызывает появление эффекта отталкивания, который накладывается на электростатическое взаимодействие электрона с полярной средой. Энергия этого отталкивания составляет, как следует из табл. 2, около 0,6 эВ и более. Это согласуется с наблюдаемым на опыте [64] более высоким значением работы выхода электрона из металла в неполярные углеводороды, чем в вакуум.

Отметим, как любопытный факт, что, как показано в разд. 2.3, на такую же, приблизительно, величину ( $\approx 0,6$  эВ) разность уровней делокализованного и сольватированного электрона в гексаметилфосфортриамиде выше, чем в воде или жидком аммиаке, т. е. в растворителях с разветвленной структурой водородных связей. Отсюда следует, что введение в состав молекулы растворителя углеводородного остатка «выталкивает» из полярной среды только делокализованные электроны, уровень же сольватированного электрона во всех перечисленных растворителях занимает, примерно, одинаковое положение. (Независимым подтверждением этого является близость равновесных потенциалов «электронного» электрода в воде, гексаметилфосфортриамиде и жидком аммиаке — см. разд. 5 — по отношению к электроду сравнения, потенциал которого не зависит от растворителя.)

### 2.3. Разность энергий делокализованного и сольватированного электрона

Разность стандартных свободных энергий локализованного (сольватированного) и делокализованного электрона в различных растворителях равна:

Вода [28, 65, 66]	Гексаметилфосфортриамид [16]	Жидкий аммиак (пересчет экспериментальных данных [48])
0,25 эВ	0,7 эВ	0,31 эВ

Эта величина получена, как (ср. рис. 1) фотоэмиссионная работа выхода  $\psi^{MS}$  при равновесном потенциале электронного электрода (который в случае гексаметилфосфортриамида и жидкого аммиака был измерен экспериментально, а для воды — рассчитан из термодинамических данных [65]), с введением поправки на энтропию идеального газа по формуле (3) [16]\*. Вычисленная таким способом величина не зависит от концентрации СЭ (при одинаковом выборе стандартной концентрации локализованных и делокализованных электронов).

Обсуждаемая величина, по-видимому, близка к энергии взаимодействия электрона с ориентационной поляризацией

\* Эта поправка составляет 0,09 эВ.

растворителя вокруг него. Низкое ее значение в воде и аммиаке может иметь то следствие, что, если между сольватированными и делокализованными электронами устанавливается равновесие, то раствор сольватированных электронов содержит заметную равновесную концентрацию делокализованных электронов. Последние, в принципе, могут оказывать влияние на свойства такого раствора, в частности, на электропроводность и реакционную способность.

Напротив, в гексаметилфосфортриамиде равновесное отношение концентрации делокализованных и локализованных электронов составляет  $\approx 10^{-11}$ . Приведенная выше величина 0,7 эВ (даже с учетом возможной ошибки ее определения, которая оценивается [16] в  $\pm 0,1$  эВ) на порядок больше энергии активации диффузии СЭ в этом растворителе (около 0,07 эВ), что исключает механизм диффузии путем возбуждения в зону проводимости.

### 2.4. Определение энергетических характеристик сольватированных электронов и их ассоциатов в растворе в гексаметилфосфортриамиде

Как будет подробно рассмотрено в разд. 4, в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА) (как и в некоторых других растворителях) электрон имеет два локализованных состояния: собственно СЭ и ассоциат, образованный двумя СЭ и катионом щелочного металла (например,  $\text{Na}^+$ ), который, по всей вероятности, представляет собой анион щелочного металла ( $\text{Na}^-$ ). Представляет интерес сравнить их энергетические характеристики [43, 44].\*

Стандартная свободная энергия сольватации электрона  $A_s$  (при выборе одинаковых стандартных концентраций в газе и в растворе) определяется на основе энергии делокализованного электрона  $U^s$  (разд. 2.2) и разности стандартных свободных энергий делокализованного и сольватированного электрона (разд. 2.3):  $-A_s = 0,22 - 0,7 \approx -0,5$  эВ\*\*, см. левую часть рис. 3 (ср. рис. 1). (Это опять-таки реальная энергия сольватации;

\* Приводимые в этом разделе численные значения несколько отличаются от полученных ранее в работах [43, 44] в связи с использованием уточненных значений вольта-потенциала в системе гексаметилфосфортриамид-электрод.

\*\* В работе [41] отмечалось, что с известным приближением можно принять в качестве (реальной) теплоты сольватации энергию активации термоэмиссии электронов из раствора сольватированных электронов в паровую фазу. (Источник возможных погрешностей при таком определении обсуждается выше — см. стр. 13). Эта энергия, согласно [42], составляет 0,74 эВ. Приведенное выше значение 0,5 эВ представляется более обоснованным; но так или иначе, разница в  $\approx 0,2$  эВ между двумя этими величинами характеризует максимальную ошибку в такого рода расчетах. Она не зависит от оценки эффективной массы делокализованного электрона.

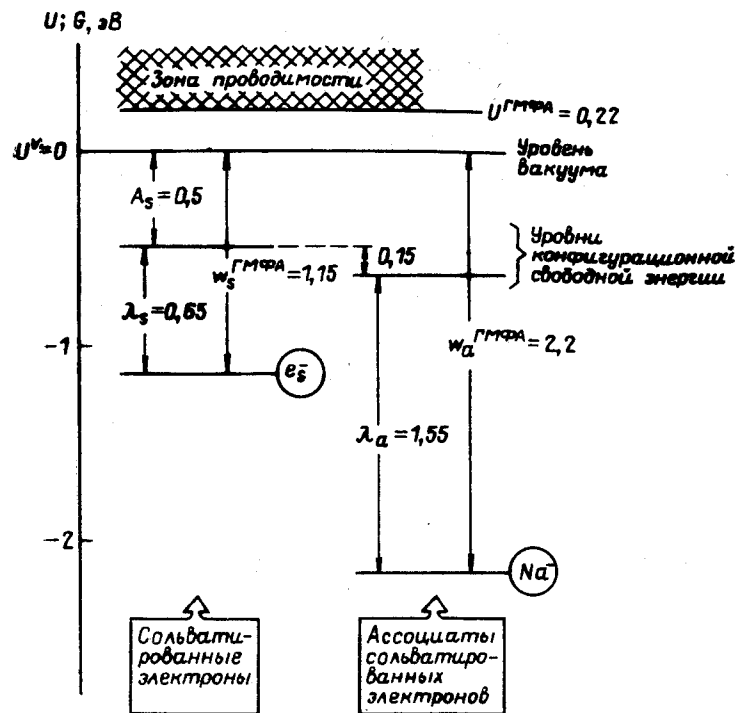


Рис. 3. Энергетические характеристики СЭ, и их ассоциатов в гексаметилфосфортриамиде

Значения энергий, т. е. абсолютные величины разностей соответствующих уровней, приведены в электрон-вольтах

химическая же энергия сольватации электрона заметно больше: она равна  $-A_s + e\chi_s \approx -1,1$  эВ).

Энергию реорганизации растворителя можно оценить (см. рис. 1 и формулу (6)), если известна фотоэлектрическая работа выхода электрона из локализованного состояния в растворителе в паровую фазу  $w_s^{SV}$ \*. Эту величину определяют экстраполяцией, на основе той или иной теории фотоэмиссии электронов из раствора в пар, спектральной зависимости фотоэмиссионного тока.

На кривой спектральной зависимости тока фотоэлектронной эмиссии из растворов металлического натрия в гексаметилфосфортриамиде в паровую фазу есть два максимума с энергиями, приблизительно, 1,7 и 2,8 эВ, отвечающих, очевидно, двум различным типам эмиттеров. Первый из них, несомненно, свя-

\* В этом разделе величины, относящиеся к двум локализованным состояниям — сольватированному электрону и ассоциату, — обозначены подстрочными индексами  $s$  и  $a$ , соответственно (так что  $w_s^{SV} \equiv w^{SV}$ ).

зан с СЭ (природа второго обсуждается ниже). Делахей [41], пользуясь модельной теорией фотоионизации водородоподобного атома, приводит для  $w_s^{SV}$  значение 1,34 эВ. В работе [67] развита безмодельная теория фотоэмиссии, существенно использующая пороговое приближение, и получена величина 0,9 эВ. Оба эти подхода не свободны от недостатков (см. [10, 43]). Из-за отсутствия обоснованного значения  $w_s^{SV}$  и при рассмотрении приведенных выше величин в качестве верхнего и нижнего пределов, принято  $w_s^{SV} = 1,15 \pm 0,2$  эВ, в хорошем соответствии с качественным ходом кривой зависимости сечения фотоионизации сольватированного электрона от энергии кванта света [68]. Отсюда следует, что энергия реорганизации растворителя для сольватированного электрона в гексаметилфосфортриамиде  $\lambda_s = 1,15 - 0,5 = 0,65$  эВ.

Следует рассмотреть, насколько экспериментальная оценка  $\lambda_s$  согласуется с величиной, которую можно было бы ожидать, исходя из теоретических представлений. По литературным данным о константах гексаметилфосфортриамида [14] и в предположении, что значение радиуса полости  $R = 3,2$  Å (оно ближе всего соответствует величине молекулярного объема СЭ, оцениваемой величиной  $80 \text{ см}^3$  [69]), получена величина  $\lambda_s = 1,31$  эВ.\*

Рассчитанная величина  $\lambda_s$  существенно больше экспериментальной оценки, даже ее верхнего предела (0,85 эВ), причем это расхождение не может быть устранено путем разумного варьирования параметров. Легче всего, казалось бы, объяснить это расхождение недостаточной точностью континуальной модели. Известно, однако, что для реакций близких по размеру комплексных ионов модель дает обычно значительно лучшее согласие [70].

Можно было бы предположить, что это расхождение связано с неучетом энтропийного фактора. Именно, в качестве величины  $w_s^{SV}$  было принято значение работы выхода, определенное фотоэмиссионным методом, т. е. фактически  $w_s^{SV}$  представляет собой изменение внутренней энергии, тогда как  $A_s$  и рассчитанное значение  $\lambda_s$  — свободной. Если приписать все расхождение этому фактору, то это будет означать величину  $\Delta S$  для переноса электрона из газа в уже готовую полость равновесной конфигурации, равную как минимум  $+150$  Дж/(моль·град) (а при среднем значении  $w_s^{SV}$  — еще на 67 Дж/(моль·град) больше). Трудно себе представить, каким может быть

\*При разумных значениях радиуса величина  $\lambda_s$  довольно мало чувствительна к вариациям  $R$ ; так, при  $R = 3,0$  Å  $\lambda_s = 1,33$  эВ, а при  $R = 4,0$  Å  $\lambda_s = 1,29$  эВ. Дело в том, что противоположные влияния  $R$  на поляризационную составляющую (1,05 и 0,79 эВ соответственно) и на работу образования полости (0,28 и 0,50 эВ) в значительной степени компенсируются. Благодаря указанным противоположным эффектам зависимость  $\lambda_s$  от  $R$  имеет минимум при  $R = 3,8$  Å ( $\lambda_s = 1,28$  эВ).

процесс разупорядочения, связанный со столь сильным возрастанием энтропии (обычно  $\Delta S$  сольватации ионов меньше по абсолютной величине и отрицательны, что связано с упорядочением среды под действием их электрического поля; некоторые эффекты разупорядочения наблюдаются в воде, но в растворителях подобных гексаметилфосфортриамиду, в которых отсутствуют водородные связи, такие явления не наблюдаются — см. например, работу [71]. В данном же случае речь идет о процессе, не сопровождающемся изменением структуры среды).

Другим весьма существенным расхождением теории с экспериментом является то, что даже рассчитанные значения энергии реорганизации, не говоря уже об ее экспериментальной оценке, представляются слишком низкими для того, чтобы можно было объяснить скорости катодной реакции образования СЭ (см. разд. 7). Все это показывает, что какие-то факторы, влияющие на электрохимическое поведение СЭ все еще остаются неясными.

Теперь следует перейти к энергетическим характеристикам ассоциатов типа  $\text{Na}^-$ . Свободную энергию образования его из двух СЭ и катиона  $\text{Na}^+$  можно вычислить, зная константу  $K$  равновесия реакции  $2e_s^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^-$ . По данным [72],  $K = 2,3 \cdot 10^4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ . Поскольку реакция протекает с изменением общего числа частиц, то эта свободная энергия зависит от выбора стандартных концентраций. Поэтому удобнее здесь воспользоваться величиной так называемой конфигурационной свободной энергии (т. е. свободной энергии за вычетом вклада перестановочной энтропии), которая от выбора стандартных концентраций не зависит. Эта поправка вводится по формуле  $2kT \ln X_0$ , где  $X_0$  — мольная доля в стандартном состоянии (1 моль/л). Вычисленные таким образом уровни конфигурационной свободной энергии двух локализованных состояний (в расчете на 1 электрон) различаются на  $\sim 0,15$  эВ. С другой стороны,  $K$  очень мало зависит от температуры, следовательно, тепловой эффект реакции (или, что почти то же, изменение внутренней энергии), действительно, близок к нулю. Таким образом, обсуждаемая разность уровней сольватированного электрона и его ассоциата лежит в интервале от 0 до 0,15 эВ, т. е. свободная энергия ассоциата относительно уровня вакуума  $\approx -0,65$  эВ.

На кривой зависимости тока фотоэмиссии электронов из раствора натрия в гексаметилфосфортриамиде в паровую фазу от энергии кванта света второй максимум, согласно [73], обязан своим происхождением некоторому натрийсодержащему комплексу. В работе [44] было высказано предположение, что этим эмиттером является ассоциат (типа, например,  $\text{Na}^-$ ). (Во всяком случае, в растворах в гексаметилфосфортриамиде не обнаружено сколько-нибудь значительной концентрации каких-либо других комплексов, содержащих натрий и избыточные

электроны [71]). Сделанная в работе [44] оценка пороговой энергии фотоэмиссии электронов из гексаметилфосфортриамидного раствора ассоциатов в паровую фазу по методу [41] на основе экспериментальных спектров [73] дала значение 2,2 эВ, которое можно, с учетом сделанных выше оговорок, рассматривать как верхний предел работы выхода  $\psi_a^{sv}$ . Отсюда энергия реорганизации растворителя, отвечающая образованию потенциальной ямы ассоциатов  $\text{Na}^-$ , равна  $\lambda_a \approx 1,6$  эВ. Рассчитанные уровни энергии ассоциата в гексаметилфосфортриамиде представлены в правой части рис. 3.

Обращает на себя внимание большое различие в энергиях реорганизации для СЭ  $\lambda_s$  и их ассоциатов  $\lambda_a$  (около 1 эВ). Оно представляется вполне реальным, независимо от сделанных в ходе расчета предположений, поскольку различие в энергиях максимумов в спектре тока фотоэмиссии ( $\approx 1$  эВ) [73] намного превосходит различие в уровнях СЭ и их ассоциатов ( $\approx 0,1$  эВ). По-видимому, оно отражает факт более сильного воздействия, оказываемого зарядом ассоциата на окружающий растворитель, по сравнению с сольватированным «моноэлектроном». Это можно рассматривать как некоторый аргумент в пользу того (см. разд. 4), что ассоциат, действительно, представляет собой частицу, заметно отличающуюся по своему строению от СЭ — именно анион  $\text{Na}^-$  (а не «биэлектрон»). Найденное различие в энергиях реорганизации коррелирует с более низкой реакционной способностью ассоциатов по сравнению с собственно СЭ.

В заключение этого раздела следует рассмотреть вкратце спектры поглощения света растворами СЭ в гексаметилфосфортриамиде. В спектре имеется в общем случае 3 максимума. Наиболее длинноволновый из них (энергия в максимуме 0,45 эВ, сила осциллятора  $0,7 \pm 0,2$  [74]) обусловлен собственно сольватированным электроном, второй (энергия в максимуме 1,6 эВ) — ассоциатами типа  $\text{Na}^-$ . (Природа третьего (энергия 3 эВ) остается не вполне ясной, он в большей или меньшей степени связан с продуктами разложения растворителя при взаимодействии его с СЭ [75]).

Природа оптических переходов, формирующих спектр поглощения света растворами СЭ, является предметом длительной дискуссии. Согласно распространенной модели (см., например, [76]), максимум поглощения света отвечает фотопереходу электрона из основного связанного ( $1s$ ) в возбужденное связанное ( $2p$ ) состояние. Альтернативным является утверждение [41, 67], что здесь имеет место фотоионизация, т. е. переход электрона с  $1s$ -уровня в делокализованное состояние (в зону проводимости).

В рассматриваемом конкретном случае, обращаясь к рис. 3, можно видеть, что энергия максимума, отвечающего сольватированному электрону (0,45 эВ), значительно ниже не только

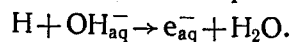
энергии фотоионизации, но даже разности энергий локализованного и делокализованного состояний. Следовательно, как уже отмечалось в работе [16], здесь может идти речь только о переходе в связанное возбужденное состояние. То же самое, хотя и с меньшей уверенностью (вследствие меньшей надежности использованных численных значений) можно утверждать и о максимуме, отвечающем ассоциатам ( $\text{Na}^-$ )\*.

Переходы, отвечающие фотоионизации локализованных состояний, не проявляются в спектре поглощения света растворами СЭ в гексаметилфосфортриамиде. Это объясняется, видимо, относительно низкой вероятностью фотоионизации или тем, что полосы фотоионизации маскируются поглощением иного происхождения в области более высоких энергий кванта.

### 3. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ КАТОДНОЙ ГЕНЕРАЦИИ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Существует ряд методов получения СЭ в жидкой фазе. Наиболее универсальным способом является, видимо, радиационно-химический, при котором СЭ образуются благодаря отрыву электронов от молекул, ионов или атомов под действием ионизирующего излучения. К этому способу близок фотохимический: СЭ получают действием света на доноры электронов. Но при радиационно-химическом или фотохимическом воздействии, наряду с СЭ возникают частицы, способные быстро с ними реагировать, и потому оба метода дают относительно низкие концентрации СЭ и мало пригодны для получения стабильных систем с СЭ.

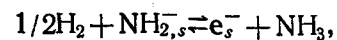
Сольватированные электроны также могут быть получены через атомарный водород [79—81]. Равновесный потенциал электрода, находящегося в равновесии с атомарным водородом в водном растворе щелочи (рН 12), равен  $-2,8$  В (н. в. э.) [82]. Эта величина близка к значению стандартного равновесного потенциала «электронного» электрода в воде (стр. 43), поэтому при пропускании смеси атомарного и молекулярного водорода через водные растворы щелочи (рН выше 12) образуются гидратированные электроны:



Получение СЭ этим методом известно только для водных систем; в неводных органических растворителях обычно легче протекают реакции восстановления или гидрирования растворителя атомарным водородом.

\* Наблюдавшаяся в работах [77, 78] фотодиссоциация этих ассоциатов на моноэлектроны, видимо, идет без промежуточного перехода электрона в делокализованное состояние (например, через возбужденное связанное состояние).

Интересной является реакция Джолли:



протекающая при больших давлениях водорода и высоких концентрациях  $\text{KNH}_2$  [81, 83—85]. Процесс с молекулярным водородом известен только для жидкого аммиака. Попытки провести его в воде даже при высоких давлениях водорода окончились неудачно [85]. Преимущество жидкого аммиака можно связать с тем, что разность между стандартными значениями равновесных потенциалов водородного и «электронного» электродов в этом растворителе на целый вольт меньше соответствующей разности для воды. При давлении молекулярного водорода около  $100 \text{ кг/см}^2$  и концентрации  $\text{NH}_2^-$  1 моль/л водородный электрод будет находиться в равновесии с СЭ в концентрации  $10^{-5}$  моль/л [81, 86, 87].

Метод фотоэлектрохимической генерации, подробно разобранный в разд. 2, заключается в том, что при освещении границы электрод/электролит светом с энергией кванта, превышающей работу выхода в этой системе, электроны из электрода переходят в электролит — вначале в делокализованном, а затем в сольватированном состоянии. Следует еще раз отметить, что поскольку фотоэлектрохимическая генерация проводится при потенциалах много положительнее равновесного «электронного», то поверхность электрода эффективно захватывает (т. е. анодно окисляет) СЭ из раствора. Поэтому при таком способе генерации СЭ существуют вблизи освещаемого электрода лишь ограниченное время ( $\leq 10^{-8}$  с), за которое они проходят диффузионным путем расстояние 2—3 нм от области генерации в растворе до поверхности электрода.

Особый интерес представляет получение СЭ растворением щелочных металлов и электрохимической генерацией. Растворение щелочных металлов в жидком аммиаке, как известно, явилось еще в прошлом веке первым опытом получения СЭ. Электрохимической (катодной) генерацией СЭ называют процесс выхода электронов из электрода в раствор под действием высоких катодных потенциалов с образованием СЭ.

Эти методы позволяют в целом ряде растворителей создать стабильные системы с высокой концентрацией СЭ. Электролиз дает возможность контролируемым образом менять концентрацию электронов, многократно возобновлять систему и повторять измерения. Основное ограничение метода катодной генерации (как и растворения щелочного металла) связано с необходимостью работать в щеле, устойчивой к сильным восстановителям. Так, электрохимическая генерация протекает при очень отрицательных потенциалах и, естественно, ее удобнее всего осуществлять в системах, в которых ни растворитель, ни фоновые соли не подвергаются катодному восстановлению. Другое

ограничение катодной генерации связано с обязательным применением проводящей среды, т. е. с использованием электролитов и растворителя с достаточно большой диссоциирующей способностью.

Тесная связь между двумя обсуждаемыми способами проявляется в том, что для электрохимической генерации чаще всего используют как раз растворители, растворяющие щелочные металлы с образованием сольватированных катионов и сольватированных электронов. Одна из первых работ по генерации была выполнена еще в 1897 г. Кэди, который наблюдал увеличение интенсивности синего окрашивания у платинового катода в разбавленном растворе натрия в жидком аммиаке при  $-34^{\circ}\text{C}$  [18].

Катодная генерация СЭ, вообще говоря, конкурирует с другими катодными реакциями, например, в растворах солей щелочных металлов — с электроосаждением щелочного металла на электроде\*. Поэтому важно найти критерий, пользуясь которым можно было бы оценить, насколько эффективна, если вообще возможна, катодная генерация в данной конкретной системе.

Существует определенная корреляция между способностью систем растворять щелочные металлы и возможностью провести электрохимическую генерацию в растворах солей этих металлов. Количественно это выражается уравнением Макишimy [89]\*\*. Между твердым щелочным металлом и его насыщенным раствором существует равновесие как по катионам:  $M^+ + e^- (M) \rightleftharpoons M_0$ , так и по СЭ:  $e^- (M) \rightleftharpoons e_s^-$ . Из условия равенства потенциалов, обусловленных как одним, так и другим равновесием, получено

$$E_0^0 (M/M^+) - E_0^0 (e_s^-) = -\frac{RT}{F} \ln a (M^+) a (e_s^-), \quad (7)$$

где  $E_0^0 (M/M^+)$  — стандартный потенциал щелочного металла, обратимого относительно своих ионов;  $E_0^0 (e_s^-)$  — стандартный потенциал «электронного» электрода,  $a$  — соответствующие активности в растворе, насыщенном по щелочному металлу. Из уравнения (7) следует, что чем больше растворимость щелочного металла, тем отрицательнее стандартный потенциал щелочного металла по отношению к стандартному потенциалу электронного электрода, тем, следовательно, термодинамически выгоднее протекание катодной генерации электронов по сравнению с электроосаждением щелочного металла. Обычно известны суммарные растворимости щелочных металлов в различных растворителях. Из этих величин, однако, трудно определить активность катиона и СЭ из-за наличия сложных равновесий. Это затрудняет количественное использование урав-

\* Имеется в виду именно первичная генерация, в отличие от образования СЭ в ходе вторичного процесса, такого, как химическое растворение осажденного щелочного металла [88].

\*\* Аналогичное рассмотрение дано Антроповым [90].

нения Макишimy. Однако оно полезно для качественного объяснения наблюдающихся закономерностей.

В табл. 3 приведены данные по растворимости щелочных металлов в ряде растворителей.

Таблица 3

Растворимость щелочных металлов в некоторых растворителях [17]

Металл	Растворитель					
	Жидкий аммиак ( $-35^{\circ}\text{C}$ ), $m^*$	ГМФА ( $-22^{\circ}\text{C}$ ), моль/л	Тио-ГМФА**	Метиламин ( $-22,4^{\circ}\text{C}$ ), $m$	Этилендиамин, ( $-22^{\circ}\text{C}$ ), моль/л	Глим***, ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), моль/л
Li	15,7	$\approx 1$	—	7,4	0,29	—
Na	10,8	0,6—1	Нерастворим	Растворим	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—
K	11,8	$\approx 1$	Нерастворим	Растворим	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Rb	12,5	Растворим	—	Растворим	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—
Cs	13,0	Растворим	—	Растворим	$5,4 \cdot 10^{-2}$	—

\*  $m$  — моляльность.

\*\* Тио-ГМФА —  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PS}$ .

\*\*\* Глим — 1,2-диметоксиэтан.

Лучше всего щелочные металлы растворимы в жидком аммиаке и гексаметилфосфортриамиде. В этих растворителях катодную генерацию можно осуществить в растворах солей всех щелочных металлов, а также в растворах солей тетразамещенного аммония (табл. 4 и 5)\*. В большинстве случаев факт ге-

Таблица 4

Катодные процессы в некоторых растворах в жидком аммиаке [17]

Фон	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Катод	Катодный процесс
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	—34	Платина	Генерация СЭ
	—70 ÷ —78	Ртуть	
	—36		
$\text{NH}_4\text{Cl}$	—78	Платина	Выделение водорода

нерации установлен по чисто качественному признаку — появлению синего окрашивания у катода.

Наличие корреляции между растворимостью щелочных металлов и возможностью катодной генерации показывает срав-

\* В работе [91] имелись также сведения о возможности катодной генерации СЭ в растворах иодида алюминия в жидком аммиаке, однако позже было показано [92], что такой процесс невозможен как в случае соли алюминия, так и в случае соли магния.

Таблица 5

Катодные процессы в гексаметилофтортриамиде, тиооксаметилофтортриамиде и этилендиамине

Растворитель	Фон	Температура, °С	Катод	Катодный процесс
Гексаметилофтортриамид*	LiCl, LiClO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub> , NaBF <sub>4</sub> , NaBr, KBr, KI, KClO <sub>4</sub>	5—25	Платина, мель, стеклоуглерод	Генерация СЭ
Тиооксаметилофтортриамид	NaBF <sub>4</sub>	—	Платина	(Генерация СЭ отсутствует)
Этилендиамин	LiCl, LiClO <sub>4</sub>	Комнатная	Медь	Генерация СЭ
	KI + NaI	100		Электроосаждение натрия
	KI	100		Электроосаждение калия
	NaBr	150		Электроосаждение натрия
Этилендиамин + 18-краун-6	NaClO <sub>4</sub>	Комнатная	Платина	Генерация СЭ

\* При исследовании возможности использования гексаметилофтортриамида в качестве среды для катодных реакций был накоплен большой экспериментальный материал по потенциалам резкого подъема тока при катодной поляризации, т. е. по катодному пределу области ионной поляризуемости в растворах солей щелочных металлов и тетраалкиламмония [102—106]. За исключением одного частного случая [103], такой подъем тока связывали [102—104] с разрядом катионов фона. Правильнее связать это явление с началом процесса генерации СЭ,

нение табл. 3 и 5, а также табл. 6 и 7, где отдельно даны сопоставления для глима (1,2-диметоксиэтана) и метиламина. Метиламин, данные для которого были получены недавно [93], интересен тем, что в нем растворимы все щелочные металлы, но их растворимость сильно различается.

Таблица 6

Растворимость щелочных металлов и природа катодных процессов в растворах их солей в глиме [94—101]

Металл	Растворимость металла	Фон	Катодный процесс
Литий	—	Перхлораты, иодиды	Электроосаждение металла
Натрий	—	Перхлораты, иодиды	Электроосаждение металла
Калий	4·10 <sup>-4</sup> моль/л, 23°С	Перхлорат + 18 краун-6 Перхлорат, иодид, гексафторфосфат	Генерация СЭ Генерация СЭ
Рубидий Цезий	+ +	Иодид Иодид	Генерация СЭ Генерация СЭ

Таблица 7

Растворимость щелочных металлов и природа катодных процессов в растворах их солей в метиламине [93]

Металл	Растворимость металла, моль/л	Фон	Катодный процесс
Литий Натрий	7,4 4·10 <sup>-3</sup>	Хлорид Иодид	Генерация СЭ Электроосаждение металла
Калий	1·10 <sup>-2</sup>	Иодид	Генерация СЭ и электроосаждение металла
Цезий	+	Иодид	Генерация СЭ

Согласно [107, 108], растворимость щелочных металлов в метиламине падает в ряду: литий > цезий > калий > натрий. В соответствии с уравнением Макишимы, при высокой растворимости (литий, цезий) протекает генерация, а при низкой растворимости (натрий) — осаждение металла. Калий дает промежуточный случай (смешанный процесс).

Сильное уменьшение растворимости при переходе от лития к натрию, приводящее к переходу от генерации к осаждению металла, наблюдается также и для этилендиамина. Низкая, но заметная растворимость натрия в метиламине и этилендиамине все же приводит к генерации электронов, но вторичной: т. е. при растворении катодного осадка натрия [17, 93].



В табл. 8 приведены физические свойства растворителей, рассмотренных выше. При сопоставлении табл. 3—8 трудно заметить какую-либо корреляцию между макроскопическими свойствами растворителей, с одной стороны, и их способностью растворять щелочные металлы и возможностью электрохимической генерации СЭ, с другой.

Так, при замене в гексаметилфосфортриамиде атома кислорода на атом серы растут диэлектрическая постоянная и дипольный момент, однако, растворитель теряет способность

Таблица 8

Физические свойства растворителей [17]

Растворитель	Температура кипения, °С	Относительная диэлектрическая постоянная	Вязкость, сПа	DN*	AN*
Жидкий аммиак	-33,4	-34° С		59	—
		20	0,26		
Гексаметилфосфортриамид	232	25° С		38,8	10,6
		28,7	3,1		
Тиогексаметилфосфортриамид	94 (при 130 Н/м <sup>2</sup> )	30° С		—	—
		39,5	5,6		
Метиламин	-6,7	-22,8° С		55,5**	—
		12,7	0,35		
Этилендиамин	116,5	25° С		55	—
		12,9	1,54		
Глим	82—85	25° С		24	10,2
		7,2	0,46		

\* DN—донорное и AN—акцепторное число по Гутману [109—111].

\*\* Для этиламина.

растворять щелочные металлы и служить средой для генерации электронов. Авторы, изучавшие свойства тиогексаметилфосфортриамида [112], справедливо связали это с уменьшением сольватирующей способности тиопроизводного по отношению к катиону натрия.

Именно сольватация катионов в большинстве случаев оказывает определяющее влияние на способность среды растворять щелочные металлы и возможность генерации. Усиление сольватации смещает равновесный потенциал щелочного металла в растворе собственных ионов к более отрицательным значениям, что, согласно уравнению Макишима, увеличивает термодинамическую вероятность электрохимической генерации СЭ. Из табл. 3, 4, 6, 7 видно, что, как правило, металлический литий, катион которого всегда сольватирован сильнее катионов других щелочных металлов, обладает наибольшей растворимостью, и именно в растворах солей лития обычно протекает генерация. В некоторых случаях генерация в растворах солей лития отсутствует, что связано, однако, не с термодинамической, а с кинетической причиной—с образованием тормозящей генерацию пленки гидроксида, которая в органических растворителях наименее растворима именно в случае лития (см. ниже).

Превосходящая все другие среды способность жидкого аммиака и гексаметилфосфортриамида растворять щелочные металлы и служить средой для генерации связана с их высокой донорной активностью и сильной сольватацией катионов и при этом с не слишком низкими значениями диэлектрической постоянной.

Большое влияние на рассматриваемые процессы генерации и электроосаждения оказывают такие сильные комплексообразователи для катионов щелочных металлов, как краун-эфиры и криптанды [100, 113—116]. Связывание катионов щелочных металлов криптандами и краунами стабилизирует необычные твердые соединения, содержащие в анионных узлах кристаллической решетки электроны и анионы щелочных металлов [116—118].

Металлический калий растворяется в диэтиловом, диизопропиловом, ди-н-пропиловом эфирах, а также в диэтиламине только в присутствии крауна или криптанда [100, 119]. В случае натрия, нерастворимого в этилаmine, при добавлении криптанда-222 можно получить раствор с общим содержанием натрия 0,4 моль/л [113].

Связывание катионов криптандами и краунами приводит к торможению катодного восстановления катионов. Так, в пропиленкарбонате избыток криптанда-222 резко сдвигал потенциал полувольты образования амальгам щелочных металлов [120]. Максимальный сдвиг около 1В наблюдали для ионов натрия. При добавлении 18-краун-6 к глиму и этилендиамину

осаждение натрия сменяется электрохимической генерацией СЭ (см. табл. 5 и 6).

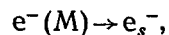
Как отмечено выше, основное условие проведения генерации СЭ — достижение достаточно высоких катодных потенциалов. Это условие можно реализовать в целом ряде систем (см. схему). Противоионами в системах, где СЭ химически устойчивы, являются катионы щелочных металлов; в жидком аммиаке при низких температурах можно использовать также другие катионы.

В системах подгруппы А-1 термодинамически выгоднее, чтобы на электроде

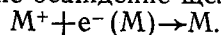
Системы для катодной генерации СЭ

А:СЭ стабильны			Б:СЭ нестабильны	
А-1		А-2	Б-1	Б-2
Жидкий аммиак	ГМФА	Метиламин Глим Этилендиамин	ГМФА Диметилсульфоксид	ГМФА — вода ГМФА — этанол
$\text{NAlk}_4^+$				
$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$		$\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	$\text{NAlk}_4^+$	

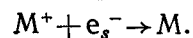
протекала катодная генерация СЭ:



а не осаждение щелочного металла:



По этой причине не идет объемная реакция:



В системах подгруппы А-2 катодное восстановление катиона термодинамически невыгодно, как правило, для солей лития, рубидия и цезия, в растворах которых можно генерировать электроны. В растворах солей натрия происходит электроосаждение металла. Системы с солями калия занимают промежуточное положение.

Все растворители, пригодные для генерации, термодинамически неустойчивы к воздействию высоких катодных потенциалов. Однако катодное восстановление растворителя кинетически заторможено. В растворителях группы А кинетически заторможена и химическая реакция растворителя с СЭ. Скорость последней резко увеличивается при повышении температуры и под влиянием катализаторов.

К системам группы Б относятся растворы солей тетраалкил-аммония (главным образом, тетрабутиламмония) в апротонных растворителях (Б-1) и в смеси апротонного и протонного растворителей (Б-2). В таких системах существует кинетическое торможение катодного восстановления компонентов раствора, в то время как электроны, генерированные катодно, исчезают в ходе гомогенной реакции с катионами соли фона или молекулами растворителя.

Обращает на себя внимание качественно разное поведение СЭ в системах с солями тетразамещенного аммония: их химическая устойчивость наблюдается только в жидком аммиаке. Это связано, главным образом, с низкими температурами, резко уменьшающими реакцию катионов тетраалкиламмония по отношению к СЭ. По-видимому, СЭ также можно катодно генерировать и в расплавах. Так, было высказано предположение [121], что при катодной поляризации в расплавленных нитратах в присутствии воды образуются гидратированные электроны. Синее окрашивание, возникающее на жидком свинцовом катоде в расплаве  $\text{NaCl-KCl}(1:1) + 1\% \text{PbCl}_2$  при катодных поляризациях более 0,6 В, также было приписано СЭ [122].

Из изложенного ясно, что катодная генерация протекает в ряде систем и с возможностью электрохимического образования СЭ следует считать во всех случаях, когда достигаются катодные потенциалы, достаточно отрицательные для протекания этого процесса.

#### 4. ПРИРОДА ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА КАТОДЕ В ЖИДКОМ АММИАКЕ И ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДЕ. СВОЙСТВА СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭТИХ СИСТЕМАХ

К настоящему времени накоплен огромный материал по свойствам СЭ в жидком аммиаке [78, 123—127].

Аммиак был первым растворителем, для которого было показано, что свойства СЭ, полученных разными способами (растворением щелочных металлов, импульсным радиолизом и катодной генерацией), идентичны (см., например, рис. 4).

В последнее десятилетие интенсивно изучали свойства частиц, образующихся при катодной поляризации в гексаметиламинфосфортриамиде. При пропускании тока через растворы хлорида лития, бромида и перхлората натрия, йодида калия в этом растворителе у электрода появляется синее (соли натрия и калия) или черно-синее (соль лития) окрашивание. Оптические спектры, полученные в таких растворах, представлены на рис. 5. Для сопоставления на этом же рисунке показаны спектры, полученные при импульсном радиолизе чистого раствори-

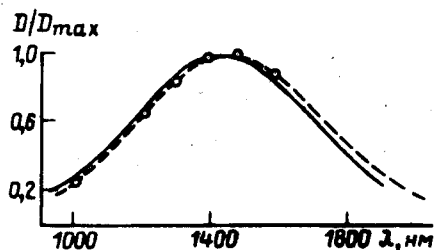


Рис. 4. Спектры оптического поглощения СЭ в жидком аммиаке при температурах  $-65 \div 70^\circ \text{C}$ :

точки — импульсный радиолиз [128]; сплошная линия — электрохимическая генерация в растворах галогенидов щелочных металлов и тетрааммиачного аммония [129, 130]; пунктир — растворение щелочного металла [131].  $D/D_{\text{max}}$  — отношение оптической плотности раствора к ее максимальному значению

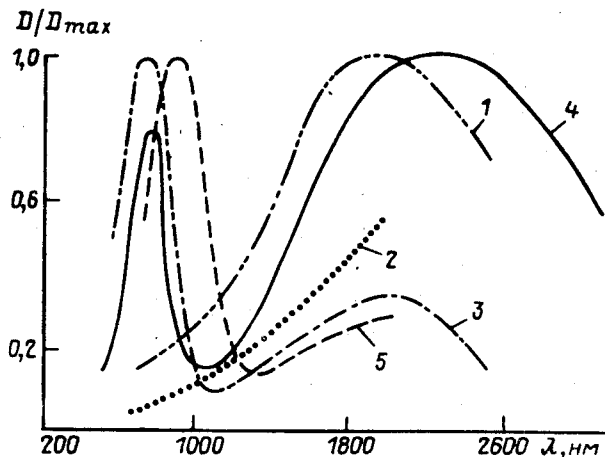


Рис. 5. Спектры оптического поглощения СЭ и их ассоциатов в гексаметилфосфортриамиде при комнатной температуре:

1, 3, 5 — электрохимическая генерация в 0,2 М растворах соответственно LiCl, NaBr и KI [72, 74]; 2 — импульсный радиолиз чистого растворителя [74, 132]; 4 — растворение металлического натрия [133]

теля, а также при растворении в нем металлического натрия. Во всех случаях наблюдается длинноволновая полоса (1900—2300 нм). Появление длинноволнового поглощения при радиолизе чистого гексаметилфосфортриамида (кривая 2) является наиболее прямым доказательством того, что эта полоса принадлежит СЭ и не связана с ассоциатами, в состав которых входят катионы щелочных металлов. Другим доказательством принадлежности этой полосы СЭ является одновременное с пропуском тока появление узкой одиночной линии спектра ЭПР с  $g$ -фактором, совпадающим с  $g$ -фактором квазисвобод-

ного электрона [134—137]. Такая линия появляется во всех растворах, включая растворы солей лития, в спектрах поглощения которых присутствует только длинноволновая полоса.

Сопоставление кривых оптического поглощения (см. рис. 5) показывает, что при катодной поляризации в растворах солей щелочных металлов генерируются СЭ. Действительно, частицы, образующиеся при электролизе, идентичны тем, что возникают при растворении щелочных металлов, при импульсном радиолизе чистого растворителя и растворов солей в нем, т. е. в условиях, когда образование СЭ хорошо доказано.

Интересны результаты, полученные при изучении не самих избыточных электронов, а молекул растворителя при введении СЭ, генерированных катодно. В спектре комбинационного рассеяния, полученном методом когерентной эллипсометрии, при введении СЭ наблюдается [138] положительный сдвиг частоты колебаний связи С—Н. Это явление объяснили [138] появлением дополнительной электронной плотности на связи С—Н при вхождении молекулы гексаметилфосфортриамида в сольватную оболочку электрона.

Обзор данных по изменению состояния молекул гексаметилфосфортриамида под влиянием СЭ показал [139], что в молекуле нет центра преимущественной локализации электрона и что последний делокализован в пределах молекулы (не путать с делокализацией в зоне проводимости растворителя, обсуждавшейся в разд. 2). Можно предположить, что при сольватации электрона его заряд локализован меньше, чем заряд обычных ионов, поскольку введение анионов брома и перхлората в составе фоновых солей в концентрациях, на 2—3 порядка превышающих концентрацию СЭ, не приводило к изменению частоты колебаний связи С—Н. Было установлено, что электроны взаимодействуют только с фрагментом С—Н и не влияют на связи углерод—азот и фосфор—кислород [138].

Эти данные [138] согласуются с более ранними результатами [140] изучения изменения характеристик растворителя под влиянием СЭ методом динамической поляризации протонов гексаметилфосфортриамида. Было показано, что в присутствии СЭ существует небольшая (менее  $10^{-4}$ ), но конечная спиновая плотность неспаренного электрона на протонах гексаметилфосфортриамида.

Результаты работ [138, 140] в сочетании с данными Греммо и Рэндлса [42, 69] о значительном увеличении объема раствора при образовании СЭ в гексаметилфосфортриамиде позволяют предположить, что электрон находится в полости, образованной молекулами растворителя, обращенными к полости метильными группами. Эти данные коррелируют с принятой структурой гексаметилфосфортриамида [141], положительный заряд молекулы которого, расположенный, главным образом, на фосфоре, хорошо экранирован. Действительно, у положительного полюса

дипольной молекулы наружу обращены метильные фрагменты аминных групп, которые и взаимодействуют с электроном.

Катодная генерация СЭ — удобный метод изучения их ассоциации. Генерация позволяет независимо изменять в широком интервале концентрацию СЭ при сохранении большого избытка катионов.

В системах с гексаметилфосфортриамидом взаимодействие катионов растворенной соли с СЭ вызывает во всех случаях небольшое смещение положения максимума полосы поглощения СЭ в коротковолновую область. Это смещение можно объяснить электростатическим взаимодействием катионов и СЭ, которое должно приводить к образованию ионной атмосферы из катионов вокруг СЭ, а при достаточно высокой концентрации электролита — и к возникновению неконтактных ионных пар и тройников [42, 69]. Таким образом, можно считать, что длинноволновая полоса поглощения в гексаметилфосфортриамиде обусловлена как несвязанными СЭ, так и СЭ, слабо электростатически взаимодействующими с катионами. Данные по спектрам ЭПР [134—136] указывают на отсутствие контактного взаимодействия между ними.

Аналогичная картина наблюдается и в жидком аммиаке, где независимо от природы катиона наблюдается только одна полоса поглощения, отвечающая СЭ и СЭ, слабо взаимодействующему с катионами. Лаговски [142], суммировавший данные разных авторов по оптическим спектрам электрона в металлоаммиачных растворах, показал, что в области концентраций примерно  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  моль/л максимум поглощения наблюдается при одном и том же значении длины волны — 1470 нм. В интервале  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  моль/л происходит резкое смещение положения максимума к 1540 нм, а дальнейшее увеличение концентрации (до  $10^{-1}$  моль/л) опять не влияет на положение максимума поглощения. При той же концентрации СЭ, при которой меняется положение максимума поглощения, происходит и резкое снижение доли парамагнитных частиц (несвязанных СЭ) в общем количестве электронов в жидком аммиаке [143]. Наиболее вероятным кажется предположение Харриса и Лаговски [144] об образовании тройника  $e_s^-M^+e_s^-$ , в котором несмотря на наличие некоторого взаимодействия, приводящего к спариванию спиновых моментов, оба сольватированных электрона все же остаются отдельными частицами.

В растворах солей натрия и калия в гексаметилфосфортриамиде при электрохимической генерации, наряду с полосой поглощения СЭ, появляется вторая полоса с максимумом при 750 или 880 нм (см. рис. 5). Аналогичную картину наблюдали ранее при растворении в гексаметилфосфортриамиде щелочных металлов [133], а также при импульсном радиолизе раствора бромистого натрия в нем [145, 146]. В растворах солей лития при электрохимической генерации вторая полоса поглощения

всегда отсутствует (см. рис. 5). При этом спектр ЭПР при электрохимической генерации в растворах бромистого натрия идентичен спектру в растворе хлористого лития [134—136], что указывает на непарамагнитный характер частиц, обуславливающих полосу с максимумом поглощения 750 нм. Различными способами было показано [78, 147, 148], что такая частица содержит два электрона и один катион щелочного металла: она образуется по реакции:



где  $e_s^-$  — СЭ, свободный или слабо электростатически связанный с катионами натрия.

Такой же состав комплекса был предложен Греммо и Рэндлсом для растворов металлического натрия в гексаметилфосфортриамиде [42, 69]. При образовании ассоциата происходит резкое изменение оптических характеристик и потеря парамагнетизма. Это позволяет утверждать, что частица является неким единым образованием, а не просто комбинацией двух СЭ, сохраняющих, в основном, свои индивидуальные свойства.

Отсутствие ассоциатов для катионов лития можно связать с большей сольватацией последних по сравнению с катионами других щелочных металлов, что должно сдвигать равновесие (8) влево.

Снятие спектров поглощения при импульсном радиолизе позволило определить коэффициенты экстинкции образующихся частиц и вычислить константу равновесия (8):

$$K = 2,3 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 [72, 149].$$

Для комплекса, в котором два электрона полностью теряют свои индивидуальные оптические и парамагнитные свойства, предложены две наиболее обоснованные гипотетические структуры: биэлектрон, стабилизированный взаимодействием с катионом,  $M^+ \dots e_2^{2-}$  [147], и анион щелочного металла  $M^-$  [116, 150].

Под биэлектроном  $e_2^{2-}$  подразумевают комплекс из двух электронов с единой сольватной оболочкой. Выигрыш энергии при образовании такого ассоциата обусловлен спариванием спинов электронов и взаимодействием образующегося двухзарядного «аниона» (биэлектрона) с катионом щелочного металла. В этом варианте структуры катион и биэлектрон хотя бы частично сохраняют свои индивидуальные сольватные оболочки.

В рамках гипотезы об анионе щелочного металла предполагается, что оба электрона находятся на внешней s-орбитали щелочного металла, и растворитель взаимодействует с ассоциатом, как с единой отрицательно заряженной частицей [116].

В табл. 9 сопоставлено положение максимумов полос поглощения ассоциата в разных растворителях. Если ограничиться случаем хорошо изученных натрия и калия, то из табл. 9 сле-

Таблица 9

Положение максимума полосы поглощения (нм) СЭ и ассоциата, содержащего катион щелочного металла и два электрона, в гексаметилфосфортриамиде и простых эфирах при комнатных температурах [72, 151]

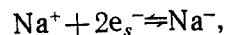
Растворитель	$e_s^-$	Ассоциат			
		Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
ГМФА	2300	750	880	973	—
Тетрагидрофуран	2049	740	900	940	1042
Глим	1736	725	890 820 (-80°С)	873 (-80°С)	933 (-80°С)
Диглим	1610 (-55°С)	666 (-60°С)	885	—	—

дует, что наблюдается практическая независимость положения максимума полосы поглощения от природы растворителя (особенно если учесть ее коротковолновый сдвиг при снижении температуры), в то время как от природы катиона положение максимума сильно зависит. Аналогичная ситуация существует и для других менее изученных катионов. Это можно истолковать в пользу структуры  $M^-$ .

Сопоставление донорных и акцепторных чисел (см. табл. 8) растворителей, представленных в табл. 9, показывает, что они должны примерно одинаково сольватировать анионы и по-разному катионы. Это также позволяет предположить, что ассоциат не содержит в своем составе катиона как такового и в целом имеет структуру аниона. Сопоставление положения максимума полос поглощения СЭ и ассоциата показывает, что ассоциат во всех средах не содержит СЭ как такового в своем составе и что свойства СЭ более чувствительны к природе растворителя, чем свойства ассоциата.

В отличие от растворителей, перечисленных в табл. 9, в жидком аммиаке, содержащем СЭ, независимо от природы катиона наблюдают только одну полосу поглощения, обусловленную именно СЭ. Сдвиг максимума и уменьшение доли парамагнитных частиц при увеличении концентрации щелочного металла ряд авторов [144, 152] объясняют образованием ассоциатов, включающих бинарную комбинацию СЭ. Участие анионов щелочных металлов в формировании единственной полосы поглощения в жидком аммиаке кажется маловероятным. Обычно положение полосы поглощения  $M^-$  сильно отличается от положения полосы поглощения СЭ. Приближенные оценки, выполненные разными авторами в последнее время [153, 154], пока-

зывают, что образование анионов щелочных металлов в жидком аммиаке или невозможно вообще [153] или возможно только для натрия [154]. Если принять во внимание величину константы равновесия



равную  $2,5 \cdot 10^2$  моль<sup>-2</sup>·л<sup>2</sup> [154], и низкие значения коэффициентов активности ионов в жидком аммиаке, то заметные концентрации аниона натрия можно ожидать только при большом избытке катионов натрия и не слишком низкой концентрации СЭ.

Такое существенное отличие систем с СЭ в жидком аммиаке от систем в других растворителях следует связать с чрезвычайно высоким донорным числом аммиака (см. табл. 8), что сдвигает равновесие (8) в сторону катионов.

Таким образом, анализ физико-химических свойств систем, содержащих избыточные электроны, показывает, что основными видами частиц являются СЭ, не связанный или слабо связанный с катионом щелочного металла, и ассоциат  $M^-$ , при образовании которого СЭ полностью теряет свои индивидуальные свойства. С существованием такого рода частиц следует считать при истолковании электрохимических свойств систем, содержащих СЭ.

## 5. РАВНОВЕСНЫЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ» ЭЛЕКТРОД

Если погрузить металлический электрод в раствор, содержащий СЭ, то может установиться термодинамическое равновесие между электронами металла и СЭ в растворе. Такой «электронный» электрод будет вести себя, как обратимый электрод первого рода.

Знание равновесного потенциала «электронного» электрода существенно для суждения о первичности процесса генерации (см. разд. 7) и о месте этого процесса среди других электродных реакций.

Обратимый «электронный» электрод был издавна хорошо известен для жидкого аммиака [19, 155—157]. В последние годы в новой серии работ по электрохимии СЭ рядом авторов также было изучено равновесие на «электронном» электроде в жидком аммиаке.

На рис. 6 представлена зависимость равновесного потенциала «электронного» электрода от логарифма общей концентрации электронов в жидком аммиаке на фоне солей натрия и калия. Видно, что в области низких концентраций равновесие осуществляется по однозарядной частице (СЭ). При концентрации больше  $10^{-3}$  моль/л начинают давать вклад двухзарядные ассоциаты. Можно думать, что эти ассоциаты имеют структуру тройников  $e_s^-M^+e_s^-$  (см. стр. 36), поскольку измене-

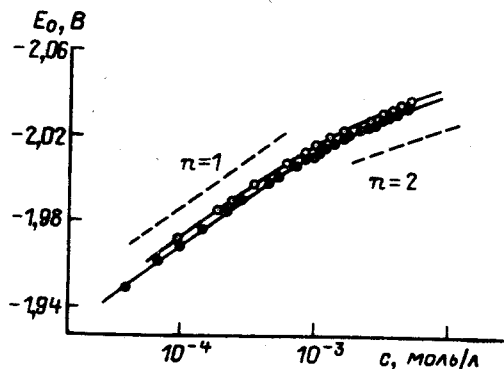


Рис. 6. Зависимость равновесного потенциала «электронного» электрода от логарифма общей концентрации электронов в жидком аммиаке на фоне:

○—0,5M NaI, ●—0,5M KI. Пунктир—теоретический наклон при  $n=1$  и  $n=2$ . Температура  $-40^\circ\text{C}$ . Электрод сравнения:  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  (0,05 моль/л) [158]

ние наклона кривой  $E_0 - \lg c_0$  ( $c_0$  — концентрация СЭ) и изменение положения максимума поглощения, связанного с образованием тройников с частично спаренными спинами, наблюдаются в одной и той же области концентраций СЭ [142, 158].

В последние годы было заново определено значение стандартного потенциала «электронного» электрода в жидком аммиаке. В табл. 10 эта величина сопоставлена с более старыми

Таблица 10

Стандартные потенциалы «электронного» электрода в жидком аммиаке  $E_0^0$  (н. в. э.), В

$E_0^0$ , В	Температура, $^\circ\text{C}$	Литература
-2,04	-34	[89]
-1,86 ÷ -1,92	-36	[19]
-1,86	-40	[158]
-2,04	-55	[159, 160]

данными Лайтинена и Наймана [19], а также Макишими [89]. Все значения отнесены к потенциалу н. в. э. в жидком аммиаке\*.

\* При пересчете шкал электродов сравнения использовали соотношения между стандартными потенциалами различных электродов в этом растворе [87, 161, 162].

Следует обратить внимание на наиболее надежную величину, определенную Харимой и Аояги [158], которые получили совпадающие значения стандартного потенциала на фоне солей лития, натрия, калия и цезия. Эти же авторы совместно с Курiharой [93] определили также стандартный потенциал «электронного» электрода в метиламине.

За последние годы появились сведения о реализации обратимого «электронного» электрода в растворах СЭ в гексаметилфосфортриамиде на фоне солей лития [163—165] и натрия [21, 165, 166]. В этих случаях на обратимость системы указывает тот факт, что поляризационная кривая в линейных координатах проходит через начало координат без излома [163, 167]. При отклонении потенциала от равновесного значения в положительную сторону начинается анодное окисление СЭ, а при катодной поляризации — их генерация. Детальному разбору этих процессов посвящены разд. 6 и 7.

На рис. 7 представлена зависимость потенциала «электронного» электрода от концентрации СЭ на фоне соли лития в гексаметилфосфортриамиде. Как следует из этого рисунка, поведение электрода подчиняется уравнению Нернста для однозарядной частицы. Соблюдение нернстовской зависимости является наиболее строгим доказательством установления на электроде термодинамического равновесия в этом растворителе.

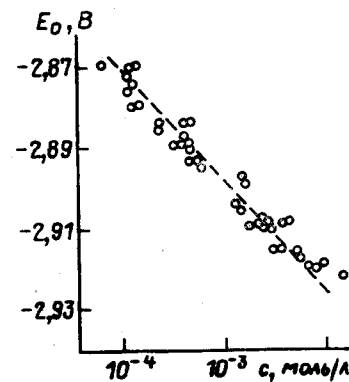


Рис. 7. Зависимость равновесного потенциала «электронного» электрода от концентрации СЭ в гексаметилфосфортриамиде на фоне 0,3—0,6 M LiCl:

точки — расчет концентрации СЭ по импедансу Варбурга; пунктир — средние значения концентраций СЭ, определенные из гальваностатических измерений [164]

Оценки концентрации СЭ, проведенные хронопотенциометрически, на вращающемся дисковом электроде, а также измерением составляющих диффузионного импеданса [164, 165] дают

совпадающие величины\*. Знание концентрации позволяет выразить равновесный потенциал «электронного» электрода при 5° С (В, относительно водного нас. к. э.)  $E_0 = -3,05 \pm 0,02 - 0,055 \lg c_0$ , где  $c_0$  — объемная концентрация СЭ, моль/л. Близкое значение ( $E_0^0 = -3,08$  В (нас. к. э.)) получено Канзаки и Аояги [21].

Таблица 11

Стандартные потенциалы  $E_0^0$ , В (водный нас. к. э.) в гексаметилфосфортриамиде [17]

Система	$E_0^0$	Система	$E_0^0$
$e_s \rightleftharpoons e^- (M)$	$-3,05 \pm 0,02$	$K \rightleftharpoons K^+ + e^- (M)$	$-3,05$
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^- (M)$	$-3,21$	$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e^- (M)$	$-3,01$
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^- (M)$	$-2,93$	$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e^- (M)$	$-2,97$

В табл. 11 сопоставлены значения стандартного потенциала «электронного» электрода в гексаметилфосфортриамиде (5° С) с величинами стандартных потенциалов щелочных металлов (25° С).

Из таблицы видно, что стандартный равновесный потенциал «электронного» электрода положительнее потенциала литиевого электрода и близок к потенциалам других щелочных металлов. Реально при катодной генерации образуются разбавленные растворы СЭ ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  моль/л), что сдвигает равновесный потенциал «электронного» электрода в положительную сторону по сравнению со стандартным значением. В том же направлении действует связывание электронов катионами всех щелочных металлов, кроме лития, в прочные непарамагнитные ассоциаты (см. разд. 4). Это позволяет считать, что в гексаметилфосфортриамиде в реальных условиях равновесный потенциал «электронного» электрода положительнее равновесных потенциалов всех щелочных металлов. Такое соотношение делает термодинамически вероятной первичную катодную генерацию СЭ в растворах солей всех щелочных металлов.

Сопоставление табл. 11 и 12 показывает, что относительное положение потенциалов «электронного» электрода и щелочных

\* Совпадение результатов указывает на правильность выбранного значения коэффициента диффузии СЭ ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с [164]), поскольку при определении концентрации разными методами используются разные зависимости, связывающие концентрацию с коэффициентом диффузии:  $c_0 \sim \frac{1}{D^{1/2}}$  для хронопотенциометрии [164];  $c_0 \sim \frac{1}{D^{2/3}}$  для вращающегося дискового электрода [165].

Таблица 12

Стандартные потенциалы  $E_0^0$ , В (н. в. э.) в жидком аммиаке [87]

Система	$E_0^0$	Система	$E_0^0$
$e_s \rightleftharpoons e^- (M)$	$-1,95$	$K \rightleftharpoons K^+ + e^- (M)$	$-2,04$
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^- (M)$	$-2,34$	$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e^- (M)$	$-2,06$
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^- (M)$	$-1,89$	$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e^- (M)$	$-2,08$

металлов в этих растворителях похоже: потенциал «электронного» электрода положительнее потенциала лития, отрицательнее потенциала натрия и близок к потенциалам остальных щелочных металлов.

Известно также значение стандартного потенциала «электронного» электрода в воде. В отличие от жидкого аммиака и гексаметилфосфортриамида, эта величина является не экспериментальной, а расчетной. Наиболее надежные оценки дают значение от  $-2,85$  до  $-2,87$  В (н. в. э.) [65, 168].

Материал этого раздела показывает, что к настоящему времени уже накоплены сведения об «электронном» электроде в ряде сред. Известны величины стандартных потенциалов такого электрода в разных растворителях, что позволяет определить ту область потенциалов, в которой следует считать с возможностью протекания электрохимической генерации СЭ.

## 6. АНОДНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

### 6.1. Анодное окисление сольватированных электронов и их ассоциатов

Как отмечено выше, при отклонении потенциала «электронного» электрода от равновесия [169, 170] в положительную сторону начинается реакция анодного окисления СЭ [171].

В табл. 13 сведены результаты исследования этого процесса в различных средах. При использовании циклической вольтамперометрии применяли растворы, исходно не содержащие СЭ, последние получали на катодном участке кривой. Необходимо для других методов объемную концентрацию СЭ создавали растворением щелочного металла или предварительной катодной генерацией на вспомогательном электроде.

Наиболее интересные результаты за последние годы были получены в гексаметилфосфортриамиде. В растворах соли лития форма анодных кривых соответствует окислению одного вида частиц. Это согласуется с результатами изучения состоя-

## Анодное окисление сольватированных электронов

Условия опытов	Метод	Вид анодной кривой	Год	Литература
Жидкий аммиак; LiI, NaI, KI, 0,5 моль/л; СЭ; Pt, Au, W, -40°C	Потенциодинамика, 100—1000 мВ/с	Один пик ( $n^* = 1$ )	1977	[172]
	Ступенчатое отклонение потенциала от равновесного значения ( $-10 < \eta^{**} < +100$ мВ)	Одна площадка предельного тока	1979	[158]
Жидкий аммиак; KI, 0,1—0,4 моль/л; Pt, -55°C	Циклическая вольтамперометрия, 10—200 мВ/с	Один пик ( $n = 1$ )	1979 1983	[159, 48] [173]
Жидкий аммиак; KI, 2 мол.%; Pt, -68°C	Циклическая вольтамперометрия, 500 мВ/с	Один пик	1979	[174]
Жидкий аммиак; KBr, 0,1 моль/л; Pt, -50°C	Циклическая вольтамперометрия, 80 мВ/с	Один пик	1982	[175]
Жидкий метиламин; KI, 0,5 моль/л; СЭ; W, -50°C	Ступенчатое отклонение потенциала от равновесного значения до $\eta = +100$ мВ	При низких концентрациях СЭ одно плато, при [СЭ] $> 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л — два плато в координатах $i/i^{***}$ —	1980 1981	[193] [176]
ГМФА; LiCl, 0,5 моль/л; стеклоуглерод, комнатная температура	Циклическая вольтамперометрия, 0,3—30 В/с	Один пик	1973	[20]
ГМФА; LiCl, 0,3—0,6 моль/л; стеклоуглерод	Циклическая вольтамперометрия, 10—200 мВ/с	Одна волна	1976	[165]
			1979	[177]
			1972	[21]
ГМФА; NaClO <sub>4</sub> , 0,05—0,40 моль/л; СЭ, 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-2</sup> моль/л; Pt, Cu, 5°C	Потенциодинамика	Один пик	1973	[178, 179]
	Стационарные поляризационные кривые в перемешиваемом растворе до $\eta = +1000$ мВ	Два пика		
ГМФА; NaBr, 0,3—0,4 моль/л; СЭ, 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-2</sup> моль/л; Pt, Cu, 5°C	Стационарные поляризационные кривые	Одна волна	1976	[165]
		Две волны		
ГМФА; NaClO <sub>4</sub> , 0,3 моль/л; СЭ, 10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-2</sup> моль/л; Pt, Cu, 5°C	Стационарные поляризационные кривые	Две волны	1977	[166]
		Один пик	1978	[180]
ГМФА; NaClO <sub>4</sub> , 0,1 моль/л; Pt, 20°C	Циклическая вольтамперометрия, 150—200 мВ/с	Один пик	1978	[180]
ГМФА; NaClO <sub>4</sub> , 0,1 моль/л; Au, Pt	Циклическая вольтамперометрия, 10—200 мВ/с	Один пик	1979	[177]

\* Заряд диффундирующей частицы.

\*\* Отклонение от равновесного потенциала.

\*\*\*  $t$  — время.



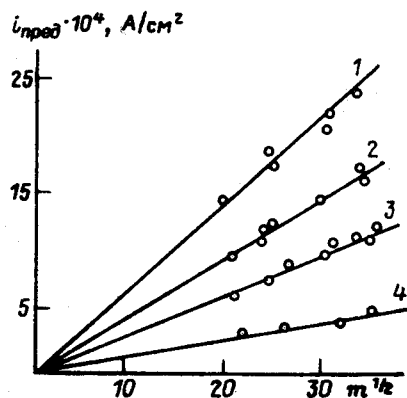


Рис. 8. Зависимость плотности предельного тока анодного окисления СЭ от корня квадратного из числа оборотов в 1 мин платинового дискового электрода в растворах СЭ в гексаметилфосфортриамиде на фоне 0,36 М LiCl при равновесных потенциалах, В (водный нас. к. э.): 1—-2,91; 2—-2,90; 3—-2,89; 4—-2,88. Температура 5,5° С [165]

ния СЭ в этих системах. Как было показано в разд. 4, в присутствии соли лития электроны существуют исключительно в виде моноэлектронов  $e_s^-$ , часть которых при избытке соли может быть связана в неконтактные ионные пары катионами лития. Электроны в таких парах очень слабо отличаются по свойствам от неассоциированных  $e_s^-$ , что и находит свое отражение в форме анодных кривых.

Анодный предельный ток в растворах соли лития лимитируется диффузией СЭ к электроду. Это было количественно установлено измерениями на вращающихся дисковых электродах [165], а также гальваностатическими измерениями [164]. Действительно, как видно на рис. 8, плотность предельного тока пропорциональна корню квадратному из скорости вращения дискового электрода, что в соответствии с теорией метода [181] является доказательством диффузионного характера предельного тока.

Анодное окисление СЭ в контролируемых гидродинамических условиях оказалось наиболее надежным способом определения концентрации СЭ.

Как следует из табл. 13, форма анодных кривых, полученных рядом авторов в растворах солей натрия в гексаметилфосфортриамиде, свидетельствует об окислении двух разных форм локализованного электрона в растворе (ср., например, рис. 9). Первая волна отвечает окислению собственно СЭ, а вторая — непарамагнитных ассоциатов, содержащих один катион и два электрона. Видно, что по отношению к реакции анодного окисления реакционная способность моноэлектронов значительно

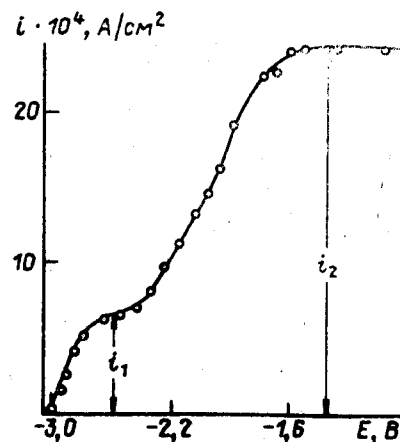


Рис. 9. Зависимость плотности анодного тока от потенциала платинового вращающегося дискового электрода (960 об/мин) в растворе СЭ в гексаметилфосфортриамиде на фоне 0,3 М NaClO<sub>4</sub> при исходном равновесном потенциале -3,00 В (водный нас. к. э.) Температура 5,5° С [166]

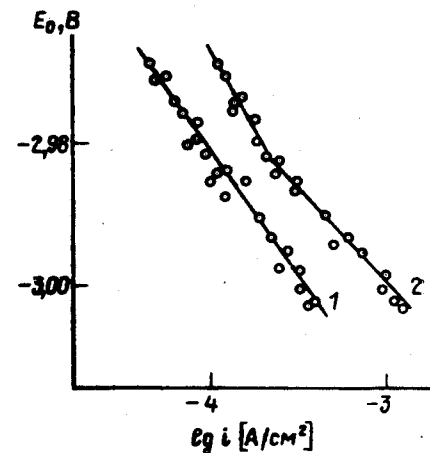


Рис. 10. Взаимосвязь между логарифмом анодных предельных токов  $i_1$  (1) и  $i_2$  (2) и равновесными потенциалами платинового вращающегося дискового электрода (960 об/мин) в растворах СЭ в гексаметилфосфортриамиде на фоне 0,3 М NaClO<sub>4</sub>. Температура 5,5° С [166]

превышает реакционную способность комплексов. Потенциалы их окисления различаются более чем на 0,5 В, что коррелирует с большим различием в энергии максимумов оптического поглощения этих частиц.

Предельный ток второй волны ( $i_2$ ) является диффузионным [166]. Взаимосвязь между этим током и равновесным потенциалом, от которого начинается съемка кривой, представлена на рис. 10 (кривая 2). В области высоких концентраций электронов эта связь, может быть выражена соотношением:  $E_0 = \text{const} - (0,029 \pm 0,002) \lg i_2$ . Величина коэффициента пропорциональности  $0,029 = \frac{2,3RT}{nF}$ , где  $n=2$ , указывает на термодинамическое равновесие электрода с электронами в растворе, практически полностью связанными в непарамагнитные комплексы, содержащие два электрона. При снижении концентрации электронов наблюдается увеличение наклона кривой 2 (уменьшение эффективного значения  $n$ ), обусловленное частичной диссоциацией ассоциата. Увеличение высоты первой волны при снижении концентрации ионов натрия в растворе, наблюдавшееся в работе [178], также указывает на диссоциацию комплекса.

Предельный ток первой волны ( $i_1$ ) не зависит от скорости вращения электрода [166] и является кинетическим. Высказывалось предположение [21, 179], что скорость этого процесса

ограничена скоростью диссоциации пары  $\text{Na}^+\cdots\text{e}_s^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}_s^-$ . Однако экспериментальная взаимосвязь между равновесным потенциалом и током  $i_1$   $E_0 = \text{const} - (0,037 \pm 0,004) \lg i_1$  (см. рис. 10) отвечает теоретической зависимости, рассчитанной для тока, обусловленного распадом ассоциата иного состава, а именно,  $\text{Na}^- \rightarrow \text{Na}^+ + 2\text{e}_s^-$  [166]. Это согласуется с результатами физико-химического исследования состава ассоциатов электронов в солях натрия (см. разд. 4) и позволяет рассматривать ток, обусловленный медленностью диссоциации комплекса, содержащего один катион натрия и два электрона, на катион и два сольватированных электрона [166]. Большое отличие потенциалов окисления ассоциата от потенциалов окисления СЭ (см. рис. 9) свидетельствует о большой прочности связи в комплексе и является добавочным аргументом в пользу структуры аниона щелочного металла.

Проявление медленности диссоциации ассоциата в реакции анодного окисления качественно согласуется с низким значением константы скорости диссоциации  $\text{Na}^- \xrightarrow{k_{\text{дисс}}} \text{Na}^+ + 2\text{e}_s^-$  в гексаметилфосфортриамиде, определенным методом лазерного фотолиза [149] и равным  $2,7 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ . Знание этой величины позволяет оценить теоретически кинетический ток  $i_1 = 2F \cdot 10^3 \cdot \sqrt{D_{\text{СЭ}}} k_{\text{дисс}} c_1 c_2$ , где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации СЭ и ассоциатов соответственно [166]. Величина  $c_2$  была оценена по значению диффузионного тока  $i_2$  в области самых отрицательных из реализованных равновесных потенциалов, когда все электроны связаны в ассоциат. При этом расчете значения коэффициента диффузии ассоциата варьировались в широких пределах (от  $2,7 \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) (см. [166]), однако во всех случаях теоретическая величина в 10—20 раз превосходит экспериментальную. Основная причина кроется, вероятно, в пассивации электродной поверхности, приводящей к выключению части поверхности электрода из процесса. Подробно влияние пассивации на электродные реакции СЭ рассмотрено в разд. 7. Здесь только следует отметить, что пассивация не искажает предельные диффузионные токи. Такое различное влияние пассивации на диффузионные и кинетические токи связано с тем, что толщина диффузионных слоев при использованных скоростях вращения существенно больше толщин реакционного слоя, определяющих ток  $i_1$  [166].

Сопоставление данных табл. 13 показывает, что результаты, полученные разными авторами в растворах солей натрия, на первый взгляд, качественно не согласуются между собой. Так, в работах [177, 180] на циклических вольтамперных кривых при анодной развертке потенциала наблюдали лишь один пик окисления (СЭ или их комплексов). Один пик имеют и медленные потенциодинамические кривые, полученные первоначально Канзакки и Аояги [21]. В более поздней статье этих

авторов [178, 179], а также в работах [165, 166] показано, что стационарная анодная поляризационная кривая в перемешиваемом растворе имеет две волны, а быстрая потенциодинамическая кривая — два пика, отвечающих окислению двух различных частиц. Такое несоответствие в разных случаях может иметь различное объяснение. Как отмечено выше, ток  $i_1$  не зависит от перемешивания, а ток  $i_2$ , являясь диффузионным, зависит. При снятии поляризационной кривой в перемешиваемом растворе ток  $i_2$  делается меньше  $i_1$  и кривая трансформируется в кривую с одной волной [165]. Низкие скорости развертки соответствуют большим диффузионным ограничениям, и на кривых также наблюдается один пик или одна волна. В работах [177, 180] анодные участки циклических вольтамперных кривых имеют по одному пику, хотя авторы [177, 180] использовали достаточно высокие скорости развертки. Но эти измерения проведены в условиях, когда в объеме раствора не содержалось СЭ. Это приводило к низкой приэлектродной концентрации СЭ, которые поэтому практически не образовали непарамагнитные ассоциаты.

Данные табл. 13 по анодному окислению СЭ в разных растворителях указывают на разную природу непарамагнитных ассоциатов в жидком аммиаке, с одной стороны, и в гексаметилфосфортриамиде и жидком метиламине, с другой. В жидком аммиаке даже быстрая потенциодинамическая вольтамперограмма [158, 172, 174] при такой объемной концентрации СЭ, когда непарамагнитные ассоциаты существуют, не обнаруживает второго вида частиц. Таким образом, электроны, вошедшие в ассоциат, не отличаются заметным образом от несвязанного СЭ по способности к анодному окислению. Это согласуется с гипотезой [144] о возникновении тройников  $\text{e}_s^- \text{M}^+ \text{e}_s^-$ . В отличие от аммиака, в метиламине, как и в гексаметилфосфортриамиде, образуются прочные непарамагнитные ассоциаты  $\text{M}^-$ , в которых СЭ не сохраняют свои индивидуальные свойства. Как показано в работах [93, 176], при низких концентрациях электронов в анодных процессах обнаруживаются только моноэлектроны, а при высоких — моноэлектроны и ассоциаты  $\text{M}^-$ . Интересно, что константа скорости диссоциации ассоциата катодом на катион и два электрона, определенная электрохимическим способом [93], равна  $10^2 \text{ с}^{-1}$ , что по порядку величины совпадает с соответствующим значением  $2,7 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$  для ассоциата натрия в гексаметилфосфортриамиде, определенным методом лазерного фотолиза [149]. Близость величин можно истолковать как аргумент в пользу предположения об одинаковой структуре непарамагнитных ассоциатов в данных растворителях.

Можно думать, что при катодной генерации электронов в безводных растворах иодидов щелочных металлов в этилендиаминамине также образуются СЭ и анионы щелочных металлов, по-

скольку удается наблюдать [182] две формы частиц, способных к окислению.

Отсутствие в реакциях анодного окисления признаков существования  $M^-$  для щелочных металлов в жидком аммиаке согласуется с падением прочности ассоциатов в этом растворителе. Экспериментально определенная константа ассоциации для  $Na^-$  в гексаметилфосфортриамиде равна  $2,3 \cdot 10^4$  [149], а расчетная величина для аммиака составляет  $2,5 \cdot 10^2$  моль<sup>-2</sup>/л<sup>2</sup> [154]. Для решения вопроса о существовании анионов щелочных металлов в жидком аммиаке нужно исследовать окисление электронов при их высокой концентрации, интенсивном перемешивании и высокой концентрации фонового электролита.

Вместе с тем, частицы  $M^-$  в жидком аммиаке могут хорошо идентифицироваться в случае некоторых других металлов. Было показано [183—185], что золото можно перевести в раствор в аммиаке, содержащем СЭ, с образованием аурат-аниона  $Au^-$ . Этот ион окисляется, отдавая один электрон. Анодное осаждение золота по реакции  $Au^- - e^-(M) \rightarrow Au$  дает блестящее покрытие с высоким выходом по току. Покрытие можно снять обратным сканированием потенциала:  $Au + e^-(M) \rightarrow Au^-$ . В отличие от щелочных металлов, большая электроположительность золота приводит к существованию в жидком аммиаке стабильной формы — металлического золота.

Материал этого раздела показывает, что анодное поведение избыточных электронов определяется формой их существования в растворе. Связывание СЭ катионами в прочные непарамагнитные ассоциаты  $M^-$ , спектры поглощения которых сильно отличаются от спектров СЭ, приводит к заметному снижению их реакционной способности по отношению к анодному окислению. Таким образом, изучение этой реакции в сочетании с исследованием оптических и магнитных свойств электронов в жидкой фазе позволяет получить ценную информацию о свойствах как собственно СЭ, так и их ассоциатов.

## 6.2. Использование сольватированных электронов для химических источников тока

Исследование анодного окисления СЭ служит теоретической основой для использования СЭ во вторичных химических источниках тока. В последние годы было предложено [186, 187] использовать в качестве отрицательного электрода аккумуляторов инертный металлический электрод (вольфрам или золото), погруженный в концентрированный раствор натрия [186] или лития [186, 187] в жидком аммиаке. Удельная энергия аккумулятора  $Li-NH_3/S-NH_3$  составляет около 100 Вт·ч/кг. При отборе тока наблюдается значительная поляризация, однако она связана, в основном, с работой положительного серного, а не «электронного» электрода [187].

Для отделения раствора СЭ от раствора положительного электрода (раствор серы или полисульфида в жидком аммиаке [186, 187]) предложено использовать катионообменную полиэтиленовую мембрану [186, 187] или  $\beta$ -глинозем [186]. Катионообменные мембраны на основе тефлона химически неустойчивы по отношению к СЭ.

Поскольку предложенные варианты мембран не полностью удовлетворяют требованиям работы реальных источников тока, то был разработан жидкоаммиачный аккумулятор, для отрицательного электрода которого использовали тройную систему  $K-KI-NH_3$ . При расслоении последней образуется более тяжелый слой, концентрированный по  $KI$ , который может защитить мембрану от обладающего высокими восстановительными свойствами раствора  $K-NH_3$ . При применении тройной системы  $K-KI-NH_3$  в качестве положительного электрода можно использовать интеркалаты, например  $NiPS_3$  [187, 188].

## 7. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

### 7.1. Особенности катодной генерации сольватированных электронов в различных растворителях

К началу семидесятых годов была известна только одна работа по кинетике электрохимического получения СЭ [19]. Однако затем появился ряд статей, отражающий возросший интерес к этой проблеме. Краткие сведения о результатах работ, относящихся к катодной генерации СЭ в жидких аммиаке и метиламине, а также в гексаметилфосфортриамиде, даны в табл. 14.

В некоторых случаях генерация СЭ протекает в режиме диффузионного контроля. Исследование катодного процесса в этих условиях дало информацию о равновесных стандартных потенциалах «электронного» электрода (разд. 5), а для метиламина — о конкуренции процессов генерации СЭ и осаждения щелочного металла. При этом получены также сведения о стехиометрии ассоциатов, образованных электронами, и о склонности различных систем к ассоциации.

Сопоставление данных, приведенных в разд. 4 и 6, с данными табл. 14 показывает, что в присутствии катионов лития ассоциаты, содержащие два электрона, не образуются ни в одном из изученных растворителей (гексаметилфосфортриамид, жидкие аммиак и метиламин). Для катионов других щелочных металлов такие ассоциаты обнаруживаются. На примере метиламина показано, что склонность к образованию ассоциатов с двумя электронами растет при переходе от цезия к калию. Чем

Кинетика катодной генерации сольватированных электронов

Условия опытов	Метод исследования	Основные результаты	Предлагаемый механизм	Год	Литература
Жидкий аммиак; KI, 0,1—0,4 моль/л, Pt, —55°С Тот же раствор + СЭ	Циклическая вольтамперометрия, 10—200 мВ/с Одиночный гальваностатический импульс	Тафелевская прямая с наклоном 43 мВ $i_0 = (6 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ А/см <sup>2</sup> при [СЭ] = 1,2 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	Диффузионный контроль по отводу одной зарядной частицы	1979	[159]
Жидкий аммиак; LiI, NaI, KI, CsI, KBr, 0,5 моль/л; Pt, Au, W, —40°С	Потенциодинамика, 10—100 мВ/с	Тафелевские прямые, удовлетворяющие уравнению: $E = -\frac{2,3RT}{nF} \lg i + \frac{2,3RT}{nF} \lg v + A,$ где $A = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg nF + \frac{nFD}{RT} + 1/2 \lg \frac{nFD}{RT}$ , $v$ — скорость развертки	Диффузионный контроль; для соли лития $n=1$ во всех условиях, для солей натрия, калия и цезия $n=1$ при низких токах, затем $n \rightarrow 2$ (для калия при $\lg i$ (мА/см <sup>2</sup> ) < -0,5)	1979	[158]
Жидкий аммиак; NaI, 0,4 моль/л; СЭ; W, —35 ÷ —75°С	Одиночный гальваностатический импульс Зависимость $i_0$ от [СЭ] дает $\alpha$	$\alpha = 0,5 \pm 0,1$ $i_0 = 10^{-2} - 10^{-1}$ А/см <sup>2</sup> для [СЭ] ~ 2 · 10 <sup>-4</sup> - 1,2 · 10 <sup>-3</sup> моль/л	Электрохимическое растворение электронов (флуктуация растворителя дает ловушки)	1980	[169]
Жидкий аммиак; KI, 0,5 моль/л; Pt, —40°С	Двойной гальваностатический импульс. Зависимость $i_0$ от [СЭ] дает $\alpha$	Коэффициенты диффузии оказались заниженными примерно в 10 раз	Введена эффективная концентрация ловушек	1982	[170]
Жидкий метиламин; W, —50°С LiCl, 0,5 моль/л;	Потенциодинамика, 50 и 100 мВ/с	$\alpha = 0,75$	Активационный контроль	1980 1981	[176] [93]
Жидкий метиламин; KI, 0,5 моль/л;	Потенциодинамика, 12,5 и 25 мВ/с	Тафелевские прямые с двумя участками разного наклона, удовлетворяющие уравнению работы [158] (см. выше)	Диффузионный контроль по однозарядной частице. Двухзарядные ассоциаты отсутствуют до $\lg i$ (мА/см <sup>2</sup> ) = 0,5 (предел измерений)	1980 1981	[176] [93]
CsI, 0,1 моль/л	Потенциодинамика, 25 мВ/с	Тафелевские прямые с двумя участками разного наклона	Диффузионный контроль по однозарядной частице до $\lg i$ (мА/см <sup>2</sup> ) = -0,9, при более высоких плотностях тока $n \rightarrow 2$ , после чего — осаждение калия	1980 1981	[176] [93]

Условия опытов	Метод исследования	Основные результаты	Предлагаемый механизм	Год	Литература
ГМФА; LiCl, 0,2 моль/л; Cu, 25°С	Стационарные поляризационные кривые на вращающемся дисковом электроде	Тафелевская прямая с наклоном 60 мВ; влияние перемешивания отсутствует	Термоэлектронная эмиссия	1971 1972	[22] [189]
ГМФА; NaClO <sub>4</sub> , 0,2 моль/л; Pt, 5°С;	Потенциодинамика, 0,7—36 мВ/С	Тафелевская прямая с угловым коэффициентом 60—70 мВ	Диффузионный контроль по отводу односторонней частицы (СЭ)	1972	[21]
СЭ, 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-2</sup> моль/л	Ступенчатое изменение потенциала до ±10 мВ; i <sub>0</sub> как функция концентрации СЭ	$\alpha = 0,15 - 0,20$	Аналог катодному процессу в обычных редокс-системах		
NaClO <sub>4</sub> , 0,05—0,4 моль/л	Одиночный и двойной гальваностатический импульс, i <sub>0</sub> как функция концентрации СЭ	$\alpha = 0,25 - 0,30$		1974	[167]
ГМФА LiCl, 0,2 моль/л; СЭ; Pt, Cu, 5°С	Зависимость E <sub>0</sub> «электронного» электрода от i <sub>0</sub> , определенного по начальным участкам поляризационных кривых	$\alpha = 1$	Термоэлектронная эмиссия	1973	[163]
ГМФА; LiCl, 0,5 моль/л; стеклоуглерод	Циклическая вольтамперометрия, 100—1000 мВ/с	Катодный ток на начальной стадии анодной развертки превалирует над катодной. Величина тока уменьшается с увеличением скорости развертки	Прямой перенос электрона из металла в полярность растворителя. Активационный контроль. Сильное влияние емкостных потерь, резко уменьшающихся при увеличении концентрации СЭ	1973	[20]
ГМФА; LiCl, 0,2 моль/л; LiCl, 0,2 моль/л + HCl, 0,16 моль/л; NaBr, 0,2 моль/л + СЭ; Cu, Pt, Cd, 25°С	Потенциодинамика при медленной развертке и низких плотностях тока (до петли гистерезиса)	Тафелевская прямая с угловым коэффициентом 83—93 мВ ( $\alpha = 0,64 - 0,72$ )	Термоэлектронная эмиссия	1972 1973	[190] [191]
ГМФА; LiCl, 0,3—0,4 моль/л; СЭ; Cu, Pt, 5°С	Стационарные поляризационные кривые в подвижном растворе	Единая тафелевская прямая с угловым коэффициентом 60 мВ	Электродимическое растворение электронов	1975 1976	[15] [192]
	Стационарные поляризационные кривые на неподвижном электроде в перемешиваемом растворе (с введением поправок на концентрационную поляризацию и обратную реакцию)	Тафелевская прямая с угловым коэффициентом $122 \pm 6$ мВ ( $\alpha = 0,45 \pm 0,05$ )			
	Зависимость i <sub>0</sub> , определенного по начальным участкам поляри-	$\alpha = 0,55 \pm 0,04$			

Условия опытов	Метод исследования	Основные результаты	Предлагаемый механизм	Год	Литература
ГМФА: HClO <sub>4</sub> , HCl, 0,02— 0,05 моль/л; Cu, Hg, Pt, 25°С	Стационарные поляризационные кривые, от E <sub>0</sub> «электронного» электрода	$\alpha = 0,55 \pm 0,04$	Катодная генерация электронов в растворах, не содержащих катионов щелочных металлов	1975	[193]
ГМФА: (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> } 0,04— (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> } —0,20 моль/л; Cu, 25°С ДМСО; (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , 0,23 моль/л; Cu, Hg—Cu, 25°С	Стационарные поляризационные кривые в перемешиваемом и неподвижном растворе	Вне зависимости от состава раствора и материала электрода катодная кривая расположена при потенциалах генерации СЭ. Составляет из двух тафелевских участков с разными наклонами: 120—140 мВ (нижний) и 60 мВ (верхний)	Катодная генерация СЭ по двум параллельным процессам: электрохимическое растворение и термозмиссия	1976 1978	[194] [195]
ГМФА: NaClO <sub>4</sub> , 0,1 моль/л Pt, 20°С ГМФА: LiCl, 0,3—0,6 моль/л; СЭ: Cu, 5°С	Циклическая вольтамперометрия, 150—200 мВ/с Определение составляющих импеданса (расчет по схеме Эршлера—Рэндлса) при различных концентрациях СЭ	Тафелевская прямая с наклоном 60 мВ $\alpha = 0,55$	Диффузионный контроль по отводу одной рядной частицы Преобладающий процесс — электрохимическое растворение электронов	1978 1982	[180] [164]

выше такая склонность, тем при меньших концентрациях электронов, то есть меньших плотностях катодного тока можно заметить образование ассоциатов (по изменению наклона вольтамперометрической кривой). Катион лития никогда не образует ассоциаты с двумя электронами.

По склонности к образованию в них ассоциатов, содержащих два электрона, растворители можно расположить в ряд:

жидкий аммиак < гексаметилфосфортриамид < жидкий метиламин.

Следует однако помнить, что при одинаковой стехиометрии прироста ассоциатов в разных растворителях может быть различна. Если в жидком аммиаке ассоциат представляет собой, по-видимому, тройник  $e_s^-M^+e_s^-$ , в котором электроны теряют свои парамагнитные свойства, но сохраняют другие индивидуальные характеристики (оптический спектр, избыточный объем), то в других растворителях (гексаметилфосфортриамид, жидкий метиламин) наиболее вероятно, что образуются уже новые соединения—анионы металлов  $M^-$ .

В ряде работ получены результаты, относящиеся к кинетике собственно стадии катодной генерации электронов (см. табл. 14). На первый взгляд возможность получения такой информации противоречит данным тех авторов, которые, используя аналогичные методы, обнаружили чисто диффузионный контроль процесса. Но следует иметь в виду, что как было показано рядом авторов [158, 170, 192], скорость и сама кинетика генерации СЭ сильно зависят от состояния поверхности электрода. Наиболее вероятно, что расхождение между данными разных авторов разной степени пассивации (разд. 7.4).

Данные по кинетике собственно стадии катодной генерации СЭ позволяют сделать некоторые выводы о механизме этого процесса.

## 7.2. Первичность катодной генерации сольватированных электронов

Как следует из разд. 4, при катодной поляризации инертных металлических электродов в растворах солей щелочных металлов в жидком аммиаке и гексаметилфосфортриамиде образуются СЭ.

Так как оба эти растворителя способны растворять щелочные металлы с образованием сольватированных катионов и СЭ, то появление последних при катодной поляризации может происходить по двум принципиально разным механизмам: путем прямого выхода электрона из электрода в раствор  $e^-(M) \rightarrow e_s^-$  (первичный процесс) или путем электролитического осаждения щелочного металла  $M^+ + e^-(M) \rightarrow M$  с последующим его растворением  $M \rightarrow M^+ + e_s^-$  (вторичный процесс) [20, 21, 196].

Соотношение стандартных потенциалов «электронного» электрода и щелочных металлов (см. разд. 5) таково, что генерация в жидком аммиаке и гексаметилфосфортриамиде по первичному механизму термодинамически более вероятна. Однако это еще не доказывает реального осуществления такого механизма.

Подчеркнем, что при вторичном механизме процесс должен быть, естественно, чувствителен к природе катиона осаждаемого щелочного металла, если образуется фаза щелочного металла, и к природе катиона и материала электрода, если процесс идет через стадию образования адатомов. При первичном механизме трудно ожидать зависимости от этих факторов. Природа катиона фоновой соли не может влиять на скорость катодной генерации, поскольку катионы не вовлечены в процесс. Материал электрода также не должен влиять на кинетику генерации по первичному механизму. Это следует из общего теоретического положения Фрумкина об отсутствии прямой связи между скоростью электродного процесса и работой выхода электрона из металла в вакуум. Сравнение скоростей электрохимических реакций на электродах из различных металлов производят при одинаковом электродном потенциале, что отвечает одинаковой работе выхода электрона из электрода в раствор. Если электродный процесс не осложнен адсорбцией или другими явлениями, непосредственно зависящими от природы электрода, то его скорость, то есть скорость собственно стадии переноса заряда, не должна зависеть от материала электрода. Такая независимость скорости от работы выхода электрона в вакуум была экспериментально установлена ранее на примерах электровосстановления анионов [197] и фотоэмиссии электронов [9]. К таким же процессам должна принадлежать и катодная генерация электронов по первичному механизму.

Первоначально выбор между двумя вариантами пути генерации (первичным и вторичным) пытались сделать [189, 190], сопоставляя катодные поляризационные кривые в разбавленных растворах хлористого лития на медном и амальгамированном медном вращающемся дисковых электродах. На последнем электроде наблюдали четко выраженные диффузионно-миграционные токи образования амальгамы лития. После площадки предельного тока происходил подъем тока, связанный с началом генерации СЭ, сопровождающейся синим окрашиванием электродной поверхности.

На медном электроде, где происходит только генерация электронов, предельные токи в разбавленных растворах хлористого лития отсутствуют даже при значениях тока, существенно превышающих соответствующие величины для амальгамированного электрода. Первоначально этот факт считали аргументом в пользу неучастия катиона фона в катодном процессе, т. е. в пользу первичного пути генерации. Однако более детальное

рассмотрение вопроса показало, что такой вывод неоднозначен. В самом деле, если при разряде катиона фона образуется атом щелочного металла, быстро химически растворяющийся с диссоциацией на катион и СЭ, то катион регенерируется и обеднения приэлектродного слоя не происходит. Поэтому диффузионные ограничения по подводу разряжающегося катиона не будут иметь места. Таким образом, отсутствие предельных диффузионно-миграционных токов разряда катиона щелочного металла в гексаметилфосфортриамиде на твердых электродах не противоречит предположению о первичности процесса генерации в этой системе, но и не является его доказательством. Более того, могут наблюдаться предельные диффузионно-миграционные токи подвода катионов фона при катодной генерации СЭ. Такие токи действительно наблюдаются в растворах солей тетрааммиачного аммония в гексаметилфосфортриамиде [195]. Наличие предельных токов можно объяснить химической устойчивостью растворителя по отношению к СЭ, в то время как катионы тетрааммиачного аммония реагируют с последними, давая электрически нейтральные образования, что приводит к обеднению приэлектродного слоя носителями тока. Таким образом, наличие или отсутствие предельных токов разряда катионов фона не может служить критерием первичности катодной генерации СЭ. Может, вообще говоря, наблюдаться предельный ток разряда катионов фона при первичной генерации СЭ, и такой ток может отсутствовать при вторичном механизме образования СЭ. При трактовке предельных диффузионно-миграционных токов следует принимать во внимание химическую стабильность компонентов системы по отношению к СЭ.

Как отмечено выше, основным критерием первичности генерации СЭ может служить только независимость скорости процесса в условиях активационного контроля от природы катиона фоновой соли и материала катода. Систематическое исследование влияния этих факторов было проведено в гексаметилфосфортриамиде [14—17]. В ходе этих исследований выяснилось, что процесс генерации в гексаметилфосфортриамиде сильно осложнен пассивацией, обусловленной покрытием электродов экранной пленкой. Более подробное явление пассивации рассмотрено ниже. Здесь только необходимо отметить, что сравнение можно производить для электродов одинаковой степени пассивации.

На рис. 11 (кривая 1, 2) показаны кривые, полученные в растворах различного состава в гексаметилфосфортриамиде на пассивных электродах. Одинаковая степень пассивации обеспечивалась предварительной одинаково интенсивной катодной поляризацией электрода. В условиях отсутствия влияния перемешивания наблюдается практическая независимость скорости генерации от состава раствора, в частности, имеет место совпадение потенциалов в растворах солей лития и натрия для равных токов (кривая 1). Механизм, предполагающий электро-

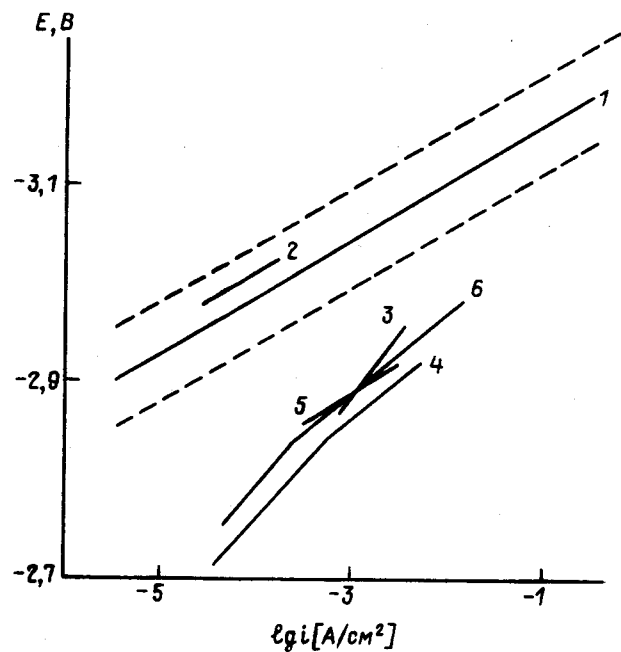


Рис. 11. Зависимость потенциала от плотности тока для электродов в гексаметилфосфортриамиде (1—3, 6) и диметилсульфоксиде (4, 5):

1 — медный, платиновый, кадмиевый пассивные электроды в растворах LiCl, NaBr, LiCl с HCl при 25°С (пунктир — разброс экспериментальных данных); 2 — медный пассивный электрод в растворе LiCl, содержащем СЭ, при 5,5°С; 3 — медный активный электрод в растворе LiCl, содержащем СЭ, при 5,5°С; 4 — медный и амальгамированный медный активные электроды в растворах солей тетрабутиламмония при 25°С; 5 — верхний участок кривой 4 после введения в значения токов поправок на токи, отвечающие экстраполированным значениям нижней ветви этой кривой; 6 — медный активный электрод в растворах солей тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония при 25°С [17]

осаждение щелочных металлов с образованием отдельной фазы, требует значительно большего различия в потенциалах — около 0,3 В (см. табл. 11), чем это отвечает отмеченному пунктирными прямыми разбросу экспериментальных данных, относящихся к растворам хлористого лития и бромистого натрия.

На незапассивированных электродах влияние природы катиона фона на скорость генерации было изучено на примере солей тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония в гексаметилфосфортриамиде [195] (кривая 6, рис. 11). Скорость процесса в этом случае не зависит от длины цепи алкильного радикала. Близкие к скорости генерации в солях тетраалкиламмония скорости генерации были получены в растворах солей лития в гексаметилфосфортриамиде на медном электроде, специально активированном анодной обработкой [15, 192] (ср. кривые 3 и 6). Близость токов в этих системах свидетельствует против участия адатомов в качестве промежуточных частиц.

Как отмечено выше, другим доказательством первичности электрохимической генерации СЭ должна служить независимость скорости процесса от природы металла электрода. Действительно, как видно из рис. 11, при заданном потенциале токи совпадают для медного, платинового и кадмиевого электродов (кривая 1). Однако отмеченное выше влияние пассивации на скорость генерации делает эти данные недостаточными. Возникло опасение, что совпадение может быть связано с покрытием электродов пассивирующей пленкой, а отсутствие влияния перемешивания на пассивных электродах обусловлено диффузией в узких порах, раствор в которых не перемешивается.

Наиболее удобной системой для проверки влияния материала электрода оказались растворы солей тетрабутиламмония в диметилсульфоксиде [195]. Поверхность медного и амальгамированного медного электродов в этом растворе свободна от пассивирующих слоев. Хотя в диметилсульфоксиде СЭ химически неустойчивы, но тем не менее катодную их генерацию можно осуществить. Было показано [195] (кривая 4, рис. 11), что скорость процесса практически не зависит от материала электрода (медь и амальгама меди). На ртутном и галлиевом электродах в растворе тетрафторбората тетрабутиламмония в диметилсульфоксиде катодная генерация также идет в той же области потенциалов [195].

Независимость скорости генерации СЭ от материала электрода в условиях отсутствия пассивации исключает появление СЭ через промежуточную стадию образования адатомов щелочных металлов или адсорбированных радикалов тетразамещенного аммония и четко указывает на первичность генерации электронов в гексаметилфосфортриамиде и диметилсульфоксиде.

Еще одна прямая экспериментальная проверка первичности генерации СЭ в гексаметилфосфортриамиде была осуществлена проведением этого процесса в растворах, вообще не содержащих ионов металлов [193]. В разбавленных растворах кислот на различных катодах после предельного диффузионно-миграционного тока разряда донора протона наблюдали новый подъем тока, причем потенциалы нового процесса совпадали с потенциалами генерации СЭ на непассивированных поверхностях в растворах солей.

Таким образом, можно однозначно утверждать, что в целом ряде случаев катодная генерация СЭ происходит в результате прямого выхода электрона из электрода в раствор, то есть, является первичным процессом.

### 7.3. Механизмы электрохимической генерации сольватированных электронов

В последние годы рядом авторов развиты представления о возможных механизмах первичной катодной генерации электро-



нов. Среди них два наиболее вероятных — это термоэлектронная эмиссия и «электрохимическое растворение электронов».

Механизм термоэмиссии электронов в раствор был рассмотрен Бродским и Фрумкинским [198], а затем в работах [22, 195, 196]. Этот механизм не имеет аналога среди других электродных процессов. В термоэмиссии участвуют электроны металла термически возбужденные так, что их энергия оказывается выше уровня энергии электрона вне металла (рис. 12). Они туннели-

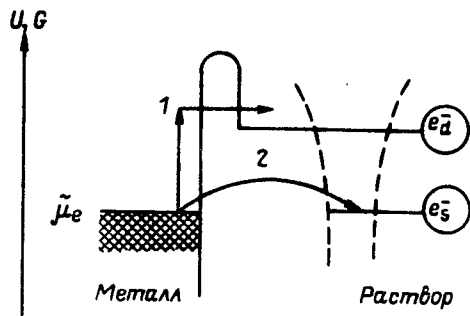


Рис. 12. Энергетическая схема выхода электронов из электрода в раствор при электрохимической генерации:

1 — термоэмиссия; 2 — растворение электронов;  $e_d^-$  — делокализованный электрон;  $e_s^-$  — сольватированный электрон;  $\mu_e$  — уровень Ферми в металле. Пунктиром показана потенциальная яма СЭ в растворе

руют через поверхностный барьер и выходят в раствор. Существенно, что в конечном состоянии этого процесса электрон вне металла остается делокализованным и распространяется в растворе, как плоская волна. Термоэмиссия хорошо известна для границы металл—вакуум, где она обычно протекает с заметной скоростью при достаточно высоких температурах. При эмиссии в раствор уровень электрона вне металла снижен по сравнению с уровнем его в вакууме благодаря взаимодействию с растворителем (точнее, с его электронной поляризацией), см. разд. 2. Разница энергий электрона в металле и в растворе (работа выхода) уменьшается также приложением к электроду отрицательного потенциала. Именно, работа выхода линейно зависит от потенциала электрода с коэффициентом пропорциональности, равным единице. Действие этих двух факторов может быть достаточно сильным для того, чтобы наблюдать термоэмиссию в раствор уже при комнатной температуре. Как отмечалось в разд. 1, уровень энергии непосредственного продукта эмиссионного процесса, то есть делокализованного электрона в растворе определяется только его взаимодействием с электронной по-

ляризацией среды. Ориентационная часть поляризации играет второстепенную роль, поскольку «медленные» диполи не успевают подстроиться под «быструю» подсистему — электрон. Однако при движении электрона все же происходит слабое взаимодействие с диполями, особенно с подходящими флуктуациями ориентационной поляризации; это приводит, в конце концов, к локализации электрона. Таким образом, при катодной генерации по механизму термоэмиссии образуется СЭ (через промежуточную стадию делокализованного электрона). Термоэмиссионная стадия и определяет кинетику процесса генерации, которая описывается уравнением Ричардсона—Зоммерфельда:

$$i = AT^2 e^{-\frac{\omega^{MS+FE}}{RT}}, \quad (9)$$

постоянная  $A$  в этом уравнении равна  $120 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$ ;  $\omega^{MS}$  — работа выхода электрона из металла в раствор при  $E=0$ .

Второй механизм катодной генерации СЭ предложен в целом ряде работ [15, 20, 21, 192, 198] по генерации электронов. Принятый для его обозначения термин «электрохимическое растворение электронов» подчеркивает аналогию этого процесса с обычными электродными реакциями. Известно, что прямое катодное восстановление представляет собой переход электрона металла непосредственно на акцептор, находящийся в растворе. На акцепторе электрон локализован на определенной орбитали. Изменение заряда частицы при ее восстановлении связано с изменением ориентации окружающих ее диполей, то есть с реорганизацией растворителя. Энергия последнего процесса и определяет, в основном, энергию активации электродной реакции. Ориентация диполей растворителя претерпевает непрерывные изменения из-за тепловых флуктуаций. В тот момент, когда возникает такая конфигурация диполей, которая обеспечивает равенство энергетических уровней начального состояния (электрон на уровне Ферми в металле) и конечного состояния (электрон на акцепторе), становится возможным туннельный переход из начального в конечное состояние при фиксированном положении диполей.

Электрохимическое растворение электронов происходит совершенно так же. Роль акцептора играет полость в растворителе, зародыш которой возникает при благоприятной ориентации диполей благодаря тепловому движению молекул растворителя. Электрон туннелирует в тот момент, когда энергетический уровень электрона в полости (которая не является равновесной) равен уровню Ферми в металле. После образования СЭ окружающий его растворитель релаксирует в равновесное состояние.

Переход электрона из металла непосредственно в локализо-

ванное состояние описывается обычным уравнением электрохимической кинетики:

$$i = ke \frac{v^\ddagger + \alpha FE}{RT}, \quad (10)$$

в котором  $v^\ddagger$  — энергия активации при  $E=0$ , а  $\alpha$  — коэффициент переноса (обычно близкий к 0,5).

Третьим механизмом перехода электрона в раствор в принципе могла бы быть автоэлектронная эмиссия или эмиссия под действием поля. При автоэмиссии электронов из металла в вакуум электрическое поле вне металла простирается на макроскопические расстояния и существенно изменяет форму потенциального барьера, в частности его ширину, но для границы металл—раствор ширина потенциального барьера, как правило, мало зависит от потенциала и определяется структурой двойного электрического слоя. Поэтому в электрохимических системах прямой аналог автоэмиссии маловероятен. Кроме того, в случае автоэмиссии зависимость тока от потенциала является степенной, что не согласуется с экспериментальными данными по электрохимической генерации СЭ (см. табл. 14 и рис. 11).

Электрохимическое растворение электронов и термоэмиссию электронов можно рассматривать как два параллельных независимых процесса. Из рис. 12 видно, что электрохимическое растворение предпочтительнее с термодинамической точки зрения, поскольку электроны переходят на более низкий уровень. Механизм процесса определяется, однако, не только термодинамическим фактором, а преимущественно энергией активации для того или иного пути реакции. Для электрохимического растворения требуется реорганизация растворителя, тогда как термоэмиссия не связана с реорганизацией среды. Из табл. 14 и рис. 11 следует, что процесс электрохимического растворения наблюдается в целом ряде растворов в жидком аммиаке и гексаметилфосфортриамиде (с коэффициентом переноса  $\alpha = 0,5-0,75$ ).

При сдвиге потенциала в отрицательную сторону энергия активации электрохимического растворения электронов, как и любой другой электродной реакции, уменьшается на величину  $\alpha F \Delta E$ . Для процесса термоэмиссии работа выхода снижается с ростом отрицательного потенциала быстрее, чем энергия активации растворения (ср. уравнения (9) и (10)). Поэтому при достаточно отрицательных потенциалах скорость термоэмиссии должна превзойти скорость электрохимического растворения, и процесс термоэмиссии станет преобладающим, что и было установлено экспериментально: кривые 4 и 6, рис. 11, состоят из участков с наклоном 120—140 и 60 мВ.

Это рассуждение справедливо только в том случае, когда определяющую роль играет энергия активации, а именно, когда

вероятность туннелирования велика и предэкспоненциальные множители для обоих обсуждаемых процессов близки, что реализуется на чистой поверхности электрода.

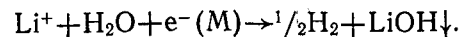
Наличие пассивной пленки эквивалентно увеличению толщины барьера. Для более низкого уровня — уровня СЭ — высота барьера больше, чем для делокализованного электрона (см. рис. 12). Поэтому увеличение толщины барьера сильнее уменьшит вероятность туннелирования при непосредственном образовании локализованных (сольватированных) электронов, чем при термоэмиссии. Можно ожидать, что при достаточной толщине барьера определяющую роль будет играть не энергия активации, а вероятность туннелирования. Это приведет к тому, что термоэмиссия станет преобладающим процессом и при относительно низких поляризациях (см. рис. 11, кривые 1, 2). Действительно, во всей области потенциалов кинетика генерации описывается прямыми с наклоном 60 мВ.

#### 7.4. Влияние пассивации электрода на генерацию электронов

В настоящее время образование пассивных пленок на электродах в процессе генерации СЭ можно считать доказанным. Именно разной степенью пассивации электродов объясняется то обстоятельство, что разные авторы при исследовании электрохимической генерации СЭ получали качественно и количественно различные результаты (диффузионный и активационный режимы; разные величины токов обмена; разные значения  $\alpha$  — см. табл. 14).

Наиболее полно изучена пассивация катодов в гексаметилфосфортриамиде. Измерения двойнослойной емкости показали [199], что катодная поляризация электродов в растворах солей щелочных металлов или создание объемной концентрации СЭ в этих растворах ведет к пассивации, которая вызывает снижение емкости и падение скорости катодной генерации СЭ. Анодная же поляризация, особенно в растворах, содержащих СЭ, приводит к активации поверхности. Поляромикротрибометрически установлено [200], что в условиях генерации СЭ в растворе перхлората лития в гексаметилфосфортриамиде пассивирующая пленка образуется на катодах из разных металлов. В этом растворителе возможно несколько причин пассивации. Спектральными методами было показано [177, 201], что в зависимости от степени чистоты раствора и потенциала электрода могут образовываться пленки разного состава.

Во-первых, катодное восстановление следов воды приводит к выпадению слоя гидроксида лития:



Согласно [103], произведение растворимости гидроксидов в гексаметилфосфортриамиде увеличивается в ряду катионов: литий < натрий < тетраэтиламмоний < тетрабутиламмоний. В этом же ряду падает склонность к пассивации.

Второй причиной образования пассивирующих слоев может быть полимеризация самого растворителя под действием СЭ в приэлектродном слое раствора. Полимеризация особенно характерна для соединений со связями фосфор—хлор [202], которые могут присутствовать в гексаметилфосфортриамиде как примеси.

Третьей причиной пассивации является деструкция растворителя непосредственно на поверхности электрода. Такой механизм характерен для каталитически активного металла — платины. При катодной поляризации платинового электрода в растворе перхлората лития в хорошо очищенном гексаметилфосфортриамиде образуется органическая пленка, содержащая азот, фосфор, углерод и кислород [201], т. е. элементы, входящие в состав молекулы растворителя. В плохо очищенном растворителе в растворе перхлората натрия в пленку входят натрий, хлор, кислород, углерод, причем толщина пленки может превышать 20—30 Å.

Образование пассивной пленки в системах, где возможна катодная генерация СЭ, по мере увеличения пассивации и при росте толщины пленки может вызывать различные эффекты:

1) увеличение толщины барьера при туннелировании, что может привести к снижению скорости генерации и к смене ее механизма, этот эффект обсуждался выше (на рис. 11 — переход от кривых 5, 6 к кривой 1);

2) экранирование поверхности и выключение ее отдельных участков из процесса катодной генерации;

3) полное подавление генерации СЭ, приводящее к изменению природы катодного процесса, когда вместо генерации происходит, например, электроосаждение щелочного металла. В ряде апротонных растворителей можно осуществить практически обратимый литиевый электрод (см., например, [203, 204]). Потенциал такого электрода отрицательнее потенциала генерации СЭ. Однако последний процесс на таких электродах не протекает. Дело в том, что литиевый электрод в таких системах покрыт пассивной пленкой, состоящей из гидроксида и основных солей лития и проводящей по иону  $Li^+$ . Эта пленка не препятствует катодному осаждению и анодному растворению лития, но тормозит химическое растворение лития и генерацию СЭ. Интересно, что даже в таких растворителях, как гексаметилфосфортриамид и жидкий аммиак, в которых можно генерировать СЭ как катодно, так и при растворении всех щелочных металлов, модифицируя поверхность электрода, можно подавить катодную генерацию, несмотря на достаточно отрицательные потенциалы. Действительно, как было показано в

работе [20], литиевый электрод в насыщенном растворе хлористого лития в гексаметилфосфортриамиде химически стабилен и, вероятно, обратим по отношению к ионам лития. На таком электроде генерация электронов не происходит, хотя его потенциал отрицательнее потенциалов генерации СЭ. Очевидно, что электрохимическая генерация СЭ подавляется возникновением пленки, образованию которой способствует высокая концентрация ионов лития в растворе.

Потенциалы генерации электронов в растворе солей натрия в жидком аммиаке также положительнее обратимого потенциала натриевого электрода [160], но и в этой системе удалось осуществить [205, 206] обратимый натриевый электрод, представляющий собой металлический натрий, покрытый слоем бета-алюмината, проводящего по ионам натрия.

Таким образом, рассмотрение путей влияния пассивной пленки на процесс катодной генерации электронов (тонкие пленки — снижение вероятности туннелирования, толстые пленки — полное подавление генерации) показывает, что изменение состояния поверхности электрода может не только изменять скорость и механизм процесса генерации, но и приводить к ее полному подавлению и изменению природы катодного процесса.

Материал разд. 7 показывает, что такая область электрохимии СЭ, как изучение катодной генерации СЭ, находится в стадии становления. Если принципиальная проблема первичности генерации решена однозначно, то этого нельзя сказать о количественном исследовании конкретных механизмов генерации. Особые сложности связаны с учетом возможного влияния пассиваций электродов. Так, при определении коэффициента переноса из зависимости равновесного потенциала «электронного» электрода от тока обмена остается неясным, сохраняется ли неизменным состояние поверхности при переходе от одного потенциала к другому. При импедансных измерениях в гексаметилфосфортриамиде [164] на электродах с поверхностью средней степени активности удается измерить дифференциальное сопротивление межфазного переноса заряда; но определение объемной концентрации СЭ по составляющим импеданса Варбурга давало заниженные значения, что связано с неоднородностью поверхности. В жидком аммиаке с заданной концентрацией СЭ также было получено [169] заниженное значение коэффициента диффузии при заданной величине концентрации СЭ. Для объяснения этого явления авторы [169] ввели эффективную концентрацию ловушек, т. е. полостей в растворителе, диффундирующих к электроду; однако, правильнее было бы связать завышенные значения «диффузионных сопротивлений» с пассивацией электродной поверхности, приводящей к выключению части ее из процесса.

На более активной и однородной поверхности в ряде работ

удалось наблюдать только чисто диффузионную кинетику (см. табл. 14).

В одной из последних работ [170] было обращено особое внимание на сложности, вызванные пассивацией, и предпринята наиболее успешная попытка их преодоления. Перед каждой серией опытов рабочий платиновый сферический электрод оплавливали в восстановительном пламени кислородной горелки, работающей на каменноугольном газе, и для предотвращения пассивации погружали в раствор иодистого калия в жидком аммиаке после удаления примесей с помощью СЭ, генерированных растворением металлического калия. Используя такую методику подготовки поверхности, авторы [170] методом гальваностатического двойного импульса получили результаты, лишенные внутренних противоречий. По наклонам кривых  $\eta-t^{1/2}$  им удалось в микросекундном масштабе получить для СЭ неискаженные значения произведения  $cD^{1/2}$ , совпадающие с таковыми, полученными методом потенциодинамики (временной масштаб — секунды). Это показывает высокую степень однородности поверхности. В той же работе найдена хорошая линейная зависимость в координатах  $\lg i_0 - \lg c_0$  (рис. 13). Как видно,

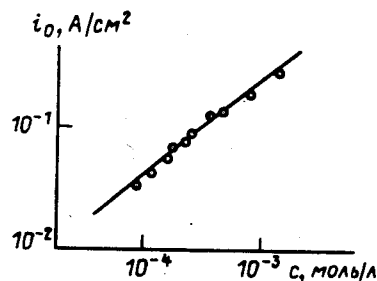


Рис. 13. Зависимость плотности тока обмена на платиновом электроде от концентрации СЭ (в билигарифмических координатах) в 0,5 М КJ в жидком аммиаке при  $-40^\circ\text{C}$  [170]

ток обмена составляет 200 мА/см<sup>2</sup> при концентрации СЭ  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Такой же ток обмена получен в жидком метиламине [207]. Для растворов в гексаметилфосфортриамиде для наиболее активированного медного электрода, на котором удалось промерить  $i-E$ -кривую (исправленную на концентрационную поляризацию), при тех же концентрациях  $i_0 \approx 1$  мА/см<sup>2</sup> (см. рис. 11, кривая 3). Близкие величины токов в той же области потенциалов наблюдаются и в растворах солей тетраалкиламмония, в которых можно ожидать сравнительно слабую пассивацию электрода.

Сопоставим теперь экспериментальные данные о кинетике

генерации СЭ с некоторыми теоретическими оценками скорости этого процесса. Плотность тока реакции рассчитаем по уравнению из работы [208]:

$$i = \frac{ekT}{h} \kappa N e^{-\frac{(\lambda_e + \Delta \bar{G}_c)^2}{4\lambda_e kT}} \quad (11)$$

Здесь  $\kappa$  — трансмиссионный коэффициент,  $N$  — число реакционных центров на единице поверхности,  $\lambda_e$  — энергия реорганизации для электродной реакции,  $\Delta \bar{G}_c$  — электрохимическая свободная энергия элементарного акта.

В разд. 2 дана оценка энергии реорганизации  $\lambda_s$  для изолированного СЭ (фактически речь шла об энергии реорганизации для процесса удаления электрона из его сольватной оболочки на бесконечность). В случае электродной реакции эта величина уменьшается на энергию поляризации растворителя полем изображения заряда в электроде (см. сноску на стр. 10). Расстояние до электрода  $R'$  обычно близко к радиусу иона, но в данном случае, поскольку СЭ нельзя себе представить без окружающих молекул растворителя, принято  $R' = R + d$ , где  $d$  — диаметр молекулы растворителя. Для гексаметилфосфортриамида  $d \approx 7 \text{ \AA}$ , откуда рассчитывается вклад в энергию реорганизации — 0,15 эВ. Итого получается  $\lambda_e = 1,16 \text{ эВ}$ .

Свободная энергия элементарного акта представляет собой конфигурационную свободную энергию, т. е. она учитывает все энтропийные составляющие кроме перестановочного вклада, непосредственно зависящего от концентрации [208]. При равновесном потенциале  $\Delta G = 0$ . Конфигурационная свободная энергия  $\Delta \bar{G}_c$  отличается от нее на величину, соответствующую изменению свободной энергии при формальном переходе от раствора с заданной концентрацией к гипотетическому состоянию чистого растворенного вещества (в последнем случае исчезает перестановочный вклад в энергию). Для гексаметилфосфортриамида концентрация растворителя составляет 5,8 моль/л, эта величина должна быть принята в качестве предела для концентрации растворенного вещества. Переход от концентрации СЭ  $10^{-3}$  моль/л к 5,8 моль/л дает прирост  $\Delta G = 0,21 \text{ эВ}$ . Это и будет значением  $\Delta \bar{G}_c$  при потенциале электрода, находящегося в равновесии с  $10^{-3}$  М раствором СЭ.

Число реакционных центров на поверхности можно определить, исходя из проекции площади одного СЭ  $\approx 30 \text{ \AA}^2$ , т. е.  $N \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ . Подставляя значения универсальных постоянных и принимая  $\kappa = 1$ , можно найти плотность тока обмена для  $10^{-3}$  М раствора СЭ равной  $\sim 50 \text{ А/см}^2$ . Эта величина на  $> 4,5$  порядка выше экспериментальной. Аналогичная оценка для СЭ в жидком аммиаке дает ток обмена, равный  $10 \text{ А/см}^2$  ( $-40^\circ\text{C}$ ), что также превышает экспериментальные

данные ( $200 \text{ мА/см}^2$ ) [170], хотя и не так значительно, как в случае гексаметилфосфортриамида.

Следует подчеркнуть, что если бы при расчете тока исходить из экспериментальной оценки  $\lambda_s$ , даже ее верхнего предела (см. разд. 2), то расхождение расчета с экспериментом усилилось бы еще на 2 порядка. Таким образом, речь идет не просто о недостаточной точности теоретического расчета  $\lambda_s$  — создается впечатление, что экспериментальные данные по энергетике СЭ плохо согласуются с экспериментальными же данными по кинетике его катодной генерации.

Кажется естественным объяснить расхождение теории и эксперимента в первую очередь заниженными значениями экспериментальных токов из-за влияния пассивации. Так, можно думать, что для жидкого аммиака заниженность экспериментальных значений токов вызвана наличием тонкой и очень однородной пленки на поверхности электрода. Нет, однако, уверенности в том, что влияние пассивации, несомненно имеющее место, полностью объясняет наблюдаемое расхождение. Вполне вероятно, что теоретическая модель недостаточно хорошо описывает процесс электрохимического растворения электронов. Ясно, что эта проблема требует дальнейших как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Что касается механизма термоэмиссии, то для него влияние пассивирующей пленки должно быть, как указано выше, менее сильным. Логично предположить, что для малопассивных поверхностей, уже доступных кинетическому исследованию, тормозящий эффект тонких пленок весьма мал. Если определить работу выхода электрона в гексаметилфосфортриамид из фотоэмиссионных измерений, которые проводятся в области потенциалов, далекой от области пассивации электрода, то можно пересчитать ее к любому электродному потенциалу, например, к  $E = -2,88 \text{ В}$  (этот потенциал соответствует равновесной концентрации СЭ, равной  $\sim 10^{-3}$  моль/л, т. е. тот же потенциал, при котором выше сопоставлялись величины для реакции электрохимического растворения электронов). Соответствующая величина равна  $0,62 \text{ эВ}$ . По формуле Ричардсона—Зоммерфельда (уравнение (9)) ей соответствует ток  $10^{-4.7} \text{ А/см}^2$ . Экспериментальная величина (см. рис. 11, кривая 6, исправленная на вклад параллельного процесса) составляет  $10^{-3.3} \text{ А/см}^2$ . Она оказалась даже несколько больше расчетной. Но это различие вряд ли существенно превышает возможные ошибки опыта, особенно учитывая далекую экстраполяцию значения работы выхода. Возможно, что определенный вклад в превышение экспериментальной величины над расчетной вносит некоторая размытость дна зоны проводимости в жидкости, не учитываемая при экстраполяции фотоэмиссионных токов к условному порогу, но играющая определенную роль при термоэмиссии.

## 8. ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В «ОБЫЧНЫХ» ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

После открытия гидратированного электрона в области радиационной химии был накоплен обширный экспериментальный материал, показавший, что сольватированный электрон выступает в качестве универсального первичного восстановителя в процессах, протекающих в объеме жидкостей под действием ионизирующего излучения. Это обстоятельство стимулировало интерес исследователей к роли СЭ и в других физико-химических — в частности, в электрохимических процессах.

Так, было высказано [11, 12, 209—214] предположение о том, что электрохимические реакции катодного восстановления и процессы самопроизвольного растворения металлов в водных средах идут через промежуточную стадию образования гидратированного электрона в результате выхода электронов из электрода в раствор; затем гидратированный электрон реагирует в объеме раствора, восстанавливая, например, донор протонов. Теоретическая и экспериментальная аргументация этих авторов, как и сама возможность такого механизма, оспаривалась другими исследователями [13, 198, 215—219].

Наиболее известным аргументом в пользу гидратированного электрона как промежуточной частицы в реакции выделения водорода при катодном восстановлении молекул воды является утверждение Уокера [212] о том, что ему удалось наблюдать появление оптического поглощения, обусловленного гидратированным электроном, в приэлектродном слое раствора при электролизе водного раствора на полированном серебряном катоде. Однако позже было показано [215, 219], что надежные доказательства образования гидратированного электрона при электролизе водных растворов в условиях опытов [212] отсутствуют, а наблюдавшийся оптический эффект был связан с изменением отражательной способности поверхности электрода при его катодной поляризации.

В качестве второго аргумента в пользу образования гидратированного электрона как промежуточной частицы рассматривались данные Хиллза и Киннибру [210] о молярном объеме активации реакции катодного выделения водорода на ртути из водного раствора соляной кислоты. Определенная ими по зависимости плотности тока от давления величина была отрицательной. Это, по мнению авторов [210], свидетельствовало об участии гидратированных электронов в элементарном акте, определяющем скорость процесса (введение дополнительного заряда в раствор должно приводить к сжатию системы из-за электрострикции, а удаление иона гидроксония должно было давать расширение). Однако Парсонс [216] и один из авторов настоящей работы [217] показали, что изменение объема,

найденное в работе [210], не характеризует истинное изменение объема в ходе элементарного акта, поскольку оно определено при постоянном перенапряжении, а не при постоянном потенциале. Оцененный в работе [217] истинный объем активации оказался положительным, что сделало излишним привлечение гипотезы о промежуточном образовании гидратированных электронов в реакции катодного выделения водорода в области обычных, не слишком отрицательных потенциалов.

Оценки Бродского и Фрумкина [198] возможных скоростей термоэмиссии электронов из электродов в водные растворы (по уравнению Ричардсона — Зоммерфельда с использованием величины работы выхода в воду для делокализованного электрона из фотоэмиссионных измерений) показали, что в области потенциалов, обычных для катодных реакций в водных растворах, скорости эмиссии должны быть очень малы и не могут обеспечить катодное выделение водорода через стадию термоэмиссии — образования гидратированных электронов.

Важен термодинамический аспект проблемы участия СЭ в электрохимических процессах. Значения стандартных потенциалов «электронного» электрода составляют (см. разд. 5) для воды —2,85 (н. в. э. в воде), для жидкого аммиака —1,85 ÷ —1,95 В (н. в. э. в аммиаке), для гексаметилфосфортриамида —3,02 ÷ —3,05 В (нас. к. э. в воде), для жидкого метиламина —2,90 В ( $Ag/Ag^+$ , 0,02 моль/л, в метиламине). Очевидно, что при обычных для катодных реакций потенциалах — намного бо-

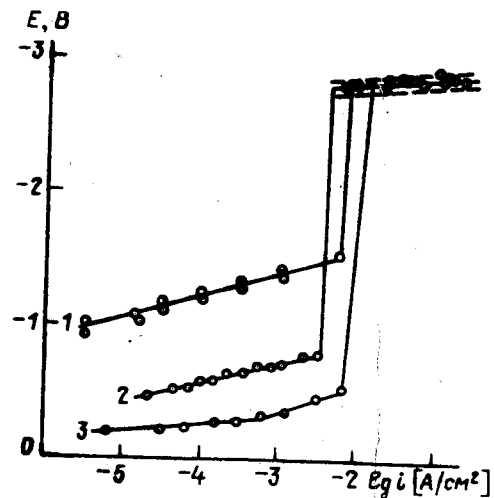


Рис. 14. Зависимость потенциала (н. в. э.) от логарифма плотности тока при 25°C в 0,2 M LiCl в гексаметилфосфортриамиде с добавками HCl:

1 — 0,17; 2 — 0,20; 3 — 0,20 моль/л. Материал катода: 1 — кадмий, 2 — медь, 3 — платина [17, 191, 220, 221]. Пунктир — разброс экспериментальных данных

лее положительных по сравнению с этими значениями — в данных растворителях маловероятно протекание процессов, идущих в заметной степени через стадию образования СЭ. Однако существование изложенной выше противоположной точки зрения сделало необходимым прямое экспериментальное сравнение двух механизмов: непосредственного восстановления вещества на катоде и его реакции с СЭ, генерированными на том же катоде. На рис. 14 приведены катодные поляризационные кривые, полученные в растворах хлористого лития с добавками хлористого водорода в гексаметилфосфортриамиде. Форма кривых свидетельствует о наличии двух различных процессов, из которых один сменяется другим при увеличении катодной поляризации. Именно, тафелевские участки при низких плотностях тока отвечают процессу катодного выделения водорода; тафелевские участки при высоких плотностях — электрохимической генерации СЭ. При потенциалах генерации у поверхности электрода тонкий слой раствора окрашивается в синий цвет. Интенсивность окраски этого слоя в присутствии доноров протонов значительно меньше, чем в их отсутствие. Слабая синяя окраска, с одной стороны, качественно доказывает сам факт генерации, а с другой, указывает на реакцию СЭ с донорами протонов в объеме раствора.

Участки кривых, описывающие выделение водорода, имеют тафелевские наклоны 60 и 140 мВ для платины, 120—140 мВ для меди и 150 мВ для кадмия. Скорость реакции зависит от природы катода и концентрации кислоты. Перенапряжение выделения водорода на медном электроде при плотности тока  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> и рН 4 составляет 0,5 В. Это значение несколько меньше, но близко к значению перенапряжения в воде (0,7 В [222]), особенно если учесть ошибку, связанную с пересчетом шкалы потенциалов. Эту ошибку можно исключить, если сравнивать не перенапряжения, а их разности (для разных металлов). Эта разность для медного и платинового электродов (в той области, где наклон практически одинаков) равна 0,4 В, а для меди и кадмия 0,6 В, что близко к соответствующим величинам для водных растворов ( $0,5 \pm 0,1$  и  $0,63 \pm 0,05$  В [222]).

Как следует из рис. 14, в гексаметилфосфортриамиде потенциалы генерации СЭ на 1,2—2,0 В отрицательнее потенциалов выделения водорода. Кроме того, генерация электронов и выделение водорода подчиняются существенно различным закономерностям: различна взаимосвязь скорости процесса с природой электрода и составом раствора (в отличие от скорости выделения водорода, скорость генерации не зависит от материала электрода и природы фонового электролита) и различны наклоны поляризационных кривых.

Отсюда можно сделать однозначный вывод о том, что катодное выделение водорода на металлах, включая металлы с высоким перенапряжением, представляет собой прямой разряд до-

норов протонов на электроде, а не связано с промежуточным образованием СЭ и их последующей химической реакцией в объеме раствора с донорами протонов.

Хотя этот вывод сделан на примере кислых растворов в гексаметилфосфортриамиде, он справедлив для широкого круга систем. При переходе к растворам с более высокими значениями рН или при переходе к другим растворителям, конечно, возможно изменение энергетики электронов и доноров протонов, но эти изменения, как правило, не превышают 1 эВ и, следовательно, не перекрывают указанный выше интервал потенциалов.

В табл. 15 приведены величины стандартных потенциалов щелочных металлов и их амальгам в воде.

Таблица 15

Стандартные потенциалы щелочных металлов  $E_0^0$  и их амальгам  $E_0^0(\text{ам})$  в водных растворах [223, 224]

Система	$E_0^0$ , В (н. в. э)	$E_0^0(\text{ам})$ В (н. в. э)
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045	-2,178
Na/Na <sup>+</sup>	-2,714	-1,956
K/K <sup>+</sup>	-2,924	-1,974
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2,925	-1,968
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923	-1,947

Из данных таблицы видно, что при саморастворении щелочных металлов в воде, в принципе, возможен процесс с участием СЭ (протекающий, конечно, одновременно с процессами по другим механизмам). Действительно, еще в 1934 г. сообщалось [225], что на поверхности металлического калия при его реакции с водой одновременно появлялось синее окрашивание. Окраска могла быть обусловлена гидратированными электронами, стабилизированными в пленке гидроксида калия, покрывающей металл [6]. Согласно другой работе [226], при реакции щелочного металла со льдом при  $-196^\circ\text{C}$  образовывался темно-голубой продукт, спектр ЭПР которого содержал узкую одиночную линию, характерную для стабилизированного электрона.

Из данных табл. 15 также следует, что предположение об участии СЭ в реакциях амальгам щелочных металлов [209, 212] является маловероятным.

Интересно сопоставить данные по выделению водорода из водных и жидкоаммиачных растворов. Как отмечено выше, разность стандартных потенциалов «электронного» и водородного электродов в жидкоаммиачном растворе на целый вольт мень-

ше, чем в воде ( $-1,90$  и  $-2,85$  В соответственно). По отношению к потенциалу рубидиевого электрода, слабо зависящему от природы растворителя [227], стандартные потенциалы «электронного» электрода практически не различаются ( $0,15$  и  $0,08$  В; см. разд. 5), особенно если учесть, что точность определения этих значений не превышает  $\pm 0,05$  В. Следовательно, уменьшение разности стандартных потенциалов в жидком аммиаке обусловлено сдвигом в отрицательную сторону потенциала н. в. э., то есть высокой энергией сольватации протона, иными словами — энергией образования иона аммония по сравнению с энергией образования иона гидроксония в воде.

Выделение водорода из кислых растворов в жидком аммиаке даже на таком металле с высоким перенапряжением, как свинец, хотя и требует перенапряжения, по-видимому, более высокого, чем в воде (примерные значения перенапряжения  $1,1$ — $1,2$  В при плотностях тока  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> в  $0,1$  М растворе хлористого аммония [227, 228]), но все же происходит при потенциалах существенно ниже обратимого потенциала «электронного» электрода в этом растворителе.

Иная ситуация может наблюдаться в щелочных растворах в жидком аммиаке (т. е. в растворах, содержащих  $\text{NH}_2^-$ ). Как было отмечено в разд. 3, при давлении водорода  $100$  кг/см<sup>2</sup> и концентрации амидного иона  $1$  моль/л водородный электрод будет находиться в равновесии с СЭ в концентрации  $10^{-5}$  моль/л [81]. Это показывает, что при выделении водорода из щелочных растворов в жидком аммиаке следует считаться с возможностью участия СЭ в этом процессе.

Таким образом, из материала этого раздела ясно, что в области обычных, то есть не очень высоких отрицательных потенциалов, катодная реакция выделения водорода представляет собой прямой разряд доноров протонов без участия СЭ как промежуточных частиц. Такой механизм справедлив не только для выделения водорода, но и для большинства катодных процессов в различных растворителях. Исключениями могут быть лишь немногие частные случаи, когда благодаря особым условиям эксперимента удается достичь очень отрицательных потенциалов, достаточных для генерации СЭ. Однако и в таких условиях электрохимическую генерацию следует рассматривать лишь как процесс, протекающий параллельно реакциям прямого катодного восстановления.

#### 9. ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, ГЕНЕРИРОВАННЫХ КАТОДНО, ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как следует из значений стандартных потенциалов «электронного» электрода в различных средах (см. разд. 5), СЭ являются сильными восстановительными агентами. Они облада-

ют практически такой же восстановительной способностью, как и щелочные металлы.

СЭ, полученные растворением щелочных металлов в жидком аммиаке и подобных растворителях, уже широко используются для восстановления органических соединений (реакция Бёрча) [229]. Применение для этой цели СЭ, полученных электрохимически, позволяет избежать неудобств и опасностей, связанных с использованием щелочных металлов, и легко получать восстановитель в строго дозированных количествах.

Рис. 14 иллюстрирует на примере донора протонов общую ситуацию, которая имеет место при добавлении вещества, способного восстанавливаться, в системы, где может происходить катодная генерация СЭ. В области низких плотностей тока и не очень отрицательных потенциалов происходит прямое восстановление добавки на электроде. При достижении некоторой плотности тока дальнейший рост скорости этого процесса прекращается, что приводит к резкому сдвигу потенциала до потенциалов генерации СЭ. Предельный ток прямого электродного восстановления добавки может быть диффузионным (по подводу вещества) или пассивационным. Пассивация часто бывает связана с изменением состояния поверхности из-за образования гидроксидов или других основных соединений катионов фоновых солей, а также из-за осмоления органических соединений. При потенциалах генерации СЭ добавка восстанавливается по двум параллельным путям: непосредственно на электроде со скоростью, отвечающей предельному току, и в объеме раствора по химической реакции с СЭ. При увеличении тока генерации доля прямого восстановления снижается, поскольку его скорость не зависит от потенциала. На опыте довольно часто оказывается, что электродное восстановление органических соединений затруднено по кинетическим причинам, и потому основная часть вещества восстанавливается по реакции с СЭ.

Восстановление органических соединений с помощью СЭ,

Таблица 16

Коэффициенты диффузии СЭ  $D$  в жидком аммиаке, воде и гексаметилфосфортриамиде

Растворитель	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /с	$D\eta \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> ·сП/с	$D(\text{СЭ})/D(\text{Na}^+)$	Литература
Жидкий аммиак (-36° С)	1,74	4,45	6,7	[157, 230]
Вода (комнатная температура)	0,49	4,90	3,7	[6]
ГМФА (комнатная температура)	0,14	4,59	10	[132, 146]

полученных электрохимически, имеет ряд характерных особенностей.

1. **Возможность использовать большие плотности тока, чем при прямом катодном восстановлении.** Это преимущество рассматриваемого способа восстановления имеет одной из причин высокое значение коэффициента диффузии СЭ. Соответствующие величины представлены в табл. 16. Как видно, СЭ в несколько раз подвижнее обычных ионов. Это, вероятно, связано с перескоковым механизмом движения СЭ. Произведение коэффициента диффузии на вязкость растворителя (произведение Вальдена) примерно постоянно для трех растворителей. Правило Вальдена, которое в случае СЭ выполняется для широкого круга полярных растворителей [231], можно использовать для приближенной оценки коэффициента диффузии СЭ в растворителях, в которых эта величина еще не измерена.

Вторым фактором, обеспечивающим высокую плотность тока, является быстрый отвод СЭ от электрода вследствие интенсивной конвекции в растворе, обусловленной уменьшением его плотности у поверхности катода. Это явление связано с увеличением объема раствора при введении в него электронов. В отличие от электрострикции, сопровождающей сольватацию обычных ионов, образование СЭ дает увеличение объема 65—95 мл/моль для жидкого аммиака [81] и около 80 мл/моль для гексаметилфосфортриамида [42, 69]. В результате, как считают Авака и Бевик [232], плотности тока генерации СЭ могут в 2500 раз и более превышать скорости массопереноса органических соединений к электроду.

2. **Восстановление трудновосстанавливаемых соединений и селективность.** Характерной особенностью СЭ является их способность реагировать с такими соединениями, которые вообще не восстанавливаются на катоде или восстанавливаются с большим трудом.

Например, одним из наиболее трудновосстанавливаемых соединений является бензол. Он не активен полярографически [233] и не подвергается прямому электродному восстановлению в жидком аммиаке [234]. Бензол не реагирует с СЭ, полученными растворением щелочных металлов в жидком аммиаке в отсутствие доноров протонов [5, 229, 235]. Однако в присутствии доноров протонов происходит гидрирование бензола под действием СЭ (табл. 17).

Приведенные в табл. 17 данные иллюстрируют восстановление бензола в средах, типичных для электрохимической генерации СЭ. Высокие выходы по току для некоторых случаев показывают, что доля побочных процессов (в частности, восстановление растворителя) может быть мала. Это согласуется с результатами работы [239], в которой показано, что СЭ, полученные лазерным фотолизом в смеси аммиака с водой, содержащей бензол, реагируют не с компонентами растворителя, а



Таблица 17

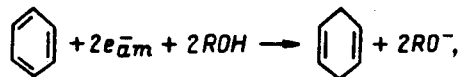
Восстановление бензола сольватированными электронами, генерированными катодно [17, 236—238]

Система	Донор протонов	Продукт	Состав продукта, %	Выход по току, %
Жидкий аммиак; NaCl, Pt, —33° C	Спирт	Циклогексадиен-1,4	98	25—40
ГМФА LiCl	Метиловый спирт	Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3 Гексен Гексан	53 2 21 24	—
ГМФА LiCl, Al, 28° C	Этиловый спирт	Циклогексадиен Циклогексен Циклогексан	20 9 71	95
ГМФА LiClO <sub>4</sub> , Pt	Вода	Циклогексадиен-1,3	—	—
Метиламин LiCl, Pt, —70° C	Растворитель	Циклогексен Циклогексадиен-1,4 Циклогексан	100* 95** 4	49 49
Этилендиамин LiCl, Pt, 25—27° C	Растворитель	Циклогексадиен Циклогексен Циклогексан	17* 70 13	—
Этилендиамин LiCl, углерод, 33° C	Растворитель	Циклогексадиен-1,4 Циклогексан	38** (по току) 14 (по току)	52

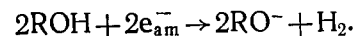
\* С диафрагмой.

\*\* Без диафрагмы.

именно с бензолом, восстанавливая его. Однако в данных разных авторов о реакции гидрирования бензола под действием СЭ имеются определенные противоречия. Как было предложено Бёрчем [240] и подтверждено другими авторами [241], гидрирование бензола протекает по реакции:



где R=H или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, а e<sub>ам</sub><sup>-</sup> — СЭ в аммиаке. Однако позже было показано [235, 242], что с этим процессом может конкурировать процесс выделения водорода. В работах [235, 242] было высказано предположение, что как в случае воды, так и в случае спирта водород выделяется по необратимой реакции электрона с донором протонов:



Соотношение в продуктах реакции между водородом и циклогексадиеном-1,4 (дигидробензолом) зависит от условий ее про-

Таблица 18

Восстановление бензола в протонных средах [17, 243, 244]

Система	Продукт	Состав продукта, %	Выход по току, %	Условия
Диглим — вода; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr; Hg; 25—30° C	Циклогексадиен-1,4 Циклогексен	96 4	71	Диафрагма, избыток бензола
Этилендиамин — вода; NH <sub>4</sub> Cl, (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> NBr; графит	Циклогексадиен-1,4 Циклогексан	50 2	52 (по веществу)	—
Сульфолан — вода; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr; Hg; 40° C	Циклогексадиен-1,4	99	71	Диафрагма, превращение бензола 33%
Диэтиленгликоль; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr; Hg; 40° C	Циклогексадиен-1,4	91	68	Диафрагма, превращение бензола 37%
Изобутиловый спирт; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr; Hg; 40° C	Циклогексадиен-1,4	91	49	Диафрагма, превращение бензола 32%
Вода; [(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH; Hg; 65° C	Циклогексадиен-1,4 Циклогексен	87 13	77	Катионообменная мембрана, избыток бензола
Вода; (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH (pH > 11)	Циклогексадиен-1,4	—	> 50	Без диафрагмы

ведения. Накопление алкоксидного иона повышает долю водорода, а проведение опытов специально без применения высокого вакуума, обычно используемого на предварительных стадиях работы с металлоаммиачными растворами, способствует увеличению выхода дигидробензола. Следует, конечно, принимать во внимание, что при использовании воды водород также может появляться по реакции СЭ с ионами  $\text{NH}_4^+$  [235].

Среды, представленные в табл. 17, как правило, содержат протонный компонент в небольшом количестве. Однако содержание донора протонов можно существенно увеличить, и гидрирование бензола может быть осуществлено в смесях воды с апротонными растворителями (таким, как диглим, этилендиамин, сульфолан, табл. 18). Более того, бензол можно восстановить не только в смеси апротонного и протонного растворителей, но и в чисто протонных средах. Для этого оказались пригодны одноосновные и двухосновные спирты, а также вода (см. табл. 18). Хотя наличие катионов тетрабутиламмония способствует некоторому растворению бензола в водной фазе, однако обычно в воде образуется эмульсия. Бензольная фаза содержит некоторое количество донора протонов, и возможно, что восстановление проходит именно в этой фазе.

Аналогично бензолу ведет себя толуол. Полярнографически он также инертен, не реагирует с СЭ, полученными растворением щелочных металлов в жидком аммиаке [229], но может быть восстановлен СЭ в присутствии доноров протонов (табл. 19).

Толуол также можно восстановить, используя для генерации СЭ ртутный катод в растворах бромидов тетрабутиламмония в

Таблица 19

Восстановление толуола сольватированными электронами, генерированными катодно [237, 245—247]

Система	Донор протонов	Продукт	Состав продукта, %
ГМФА; $\text{LiClO}_4$ или $\text{NaClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	1-Метилциклогексадиен-1,4	—
ГМФА; $\text{LiCl}$ ; Pt	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Метилциклогексан	45
Метиламин; $-70^\circ\text{C}$	LiCl, Pt, Растворитель	Метилциклогексадиен Метилциклогексен Метилциклогексан	94* 5 86**

\* Без диафрагмы.  
\*\* С диафрагмой.

смеси диглим—вода [248], а также в диэтиленгликоле [249], изобутиловом спирте [250] и воде [244].

Как бензол и толуол, тетралин (тетрагидронафталин) не восстанавливается непосредственно на электроде, например, на ртутном, в этилендиаминае однако хорошо гидрируется с участием СЭ в этом растворителе (табл. 20), а также в гексаметилфосфортриамиде [251]. В работе [251] показано, что в растворах как полярнографически инертных бензола и тетралина, так и способного к прямому электродному восстановлению нафталина потенциалы катодных процессов совпадают, что также является характерным признаком восстановления органических веществ с помощью СЭ, генерированных катодно. Скорость процесса практически не зависит от природы органического соединения.

Таблица 20

Восстановление тетралина при электролизе в этилендиаминае [236]

Фон	Температура, $^\circ\text{C}$	Электрод	Продукты (выход по току, %)	
			Гексалин	Окталин
Хлористый литий	33	Платина	41,6	7,5
		Графит	55,4	11,6
		Углерод	67,3	9,5
Иодистый тетрабутиламмоний	28	Углерод	13,0	1,8
Хлористый аммоний	20	Углерод	0	1

Как видно из приведенных примеров, а также из обзора, посвященного препаративному восстановлению органических соединений с помощью СЭ [252], в большинстве случаев процессы представляют собой гидрирование. Возможность проведения таких реакций тесно связана с характерной для СЭ избирательностью их действия. Так, гидрируя трудновосстанавливаемые соединения, СЭ вместе с тем лишь очень медленно восстанавливают целый ряд веществ, содержащих активный водород. Именно медленность восстановления воды и алифатических спиртов с помощью СЭ позволяет использовать эти вещества в качестве доноров протонов при восстановлении органических соединений. Согласно [237], вода в растворах перхлоратов натрия и лития в гексаметилфосфортриамиде не реагирует с СЭ до её концентрации 0,1 моль/л. Алифатические спирты в жидком аммиаке можно восстановить СЭ, полученными растворением щелочных металлов, с выделением водорода и образованием алкоколятов, однако реакция идет медленно и неполно. Так, этиловый спирт не реагирует нацело с раствором натрия в жидком аммиаке, а образует комплекс  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [253].

Таблица 21

## Константы скорости реакций сольватированных электронов с водой и спиртами

Среда	Акцептор электрона	k, л/(моль·с)	Литература
Вода	H <sub>2</sub> O	16	[5]
Этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4,7·10 <sup>3</sup>	[254]
Этилендиамин	H <sub>2</sub> O	24,7	[255]
Тяжелая вода	D <sub>2</sub> O	1,25	[5]
Вода	CH <sub>3</sub> OH	10 <sup>3</sup>	[6]
Вода	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20	[6]

В табл. 21 приведены константы скорости реакции СЭ с водой и спиртами в различных средах. Видно, что процессы восстановления доноров протонов действительно протекают довольно медленно. Медленно также реагирует вода с растворами цезия и натрия в метиламине [256].

**3. Стереоспецифичность.** При восстановлении органических соединений с помощью СЭ проявляется еще одна характерная особенность этого процесса — его стереоспецифичность. Наиболее подробно это явление было исследовано на примере восстановления алкилциклогексанонов и алкилциклопентанонов в гексаметилфосфортриамиде. Алифатические кетоны требуют для своего восстановления потенциалов отрицательнее —2,0 В (нас. к. э. в воде). Продуктами восстановления алкилциклогексанонов и алкилциклопентанонов являются спирты, существующие в виде двух (цис- и транс-) стереоизомеров. Результаты препаративного получения спиртов представлены в табл. 22.

Из табл. 22 следует, что материал катода и способ восстановления не влияют на изомерный состав спирта, в то время как при прямом электродном восстановлении получают смесь транс- и цис-изомеров, соотношение между которыми сильно зависит от условий электролиза [257]. Это указывает на то, что во всех случаях, представленных в табл. 22, кетоны восстанавливаются через посредство СЭ. Как видно из табл. 22, такое восстановление обеспечивает преобладание транс-формы.

**4. Хемилюминесценция.** Реакции СЭ, генерированных катодно, с органическими веществами в ряде случаев сопровождаются хемилюминесценцией. При снятии циклических вольт-амперных кривых свечение возникает одновременно с достижением потенциалов генерации СЭ.

Можно выделить две группы реакций, сопровождающихся испусканием света. Первую группу составляют реакции СЭ с катион-радикалами с образованием нейтральных радикалов или молекул.

Таблица 22

## Восстановление алкилциклопентанонов и алкилциклогексанонов с помощью сольватированных электронов, генерированных катодно в гексаметилфосфортриамиде

Кетон	Кетон:донор протонов*	Электрод	Выход по току, %	Выход транс-изомера, %	Метод**	Литература
2-Метилциклопентанон	1 : 2	Медь	84	90	2	[257]
	1 : 2	Медь	88	91	1	
	1 : 4,5	Платина	56	86	2	
	1 : 4,5	Медь	79	94	2	
2-Этилциклопентанон	1 : 2	Медь	72	93	2	
	1 : 2	Медь	85	89	1	
2-Метилциклопентанон	1 : 1	Медь	Полимер		2	
4-трет-Бутилциклогексанон	4 мол. % донора	Платина	87	95	1	[258]
3,3,5-Триметилциклогексанон	10 мол. % донора	Платина	50	91	1	

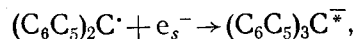
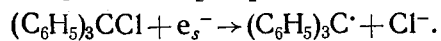
\*Донор протонов во всех случаях — этиловый спирт.

\*\*1-й метод: все количество восстанавливаемого вещества и донора протонов вводили в катодит и проводили электролиз до появления устойчивого окрашивания СЭ; 2-й метод в катодит с предварительно генерированными СЭ добавляли исходное вещество и донор в таком количестве, чтобы остался небольшой избыток СЭ

Аминопроизводные, катион-радикалы которых устойчивы, например N,N,N',N'-тетраметил-п-фенилендиамин, при циклической развертке потенциала можно окислить в растворе перхлората натрия в гексаметилфосфортриамиде до катион-радикала во время анодного полуцикла. Этот катион-радикал реагирует в объеме раствора с СЭ, генерированными во время катодного полуцикла, давая возбужденную молекулу исходного вещества. Такая молекула переходит в основное состояние с испусканием кванта света [180, 259, 260].

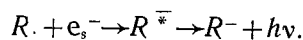
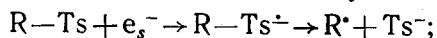
Аналогично при гальваностатическом импульсном электролизе растворов различных солей в гексаметилфосфортриамиде без разделения катодита и анолита возникает свечение. Авторы [261] считают, что на аноде возникает катион [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>3</sub>P<sup>+</sup>OY, где Y=иод, тозил (Ts, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>—) или мезил (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>—). Производное иода образовывалось при реакции с растворителем иода, выделившегося в растворе иодистого калия на аноде, а два других соединения получали при добавлении в раствор хлористых тозила и мезила соответственно [261].

Ко второй группе процессов, сопровождающихся испусканием света, относятся реакции восстановления в гексаметилфосфортриамиде незаряженных молекул, которое сопровождается распадом [260]:



Возбужденная частица дезактивируется с испусканием света. К этому типу относятся реакции восстановления в гексаметилфосфортриамиде N-тозилкарбазола, 9-хлорфлуорена, бензилхлорида и дифенилметилхлорида [180, 259].

Хемилюминесценцию под влиянием СЭ, генерированных катодно, также наблюдали в смеси аммиака с тетрагидрофураном [160, 262]. При их объемном соотношении 2:1 система в основном ведет себя, как чистый аммиак, причем тетрагидрофуран обеспечивает растворимость органических соединений. В такой смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолтозилаты, а также N-тозилкарбазол (R—Ts) реагируют с СЭ, испуская свет:



Интересно сравнить прямое катодное восстановление с восстановлением этого же вещества с помощью СЭ. Так, фосфониевые катионы, образующиеся в растворах в гексаметилфосфортриамиде иода, хлористых тозила и мезила (см. выше), а также N-тозилкарбазол при прямом катодном восстановлении, потенциал которого положительнее потенциала генерации СЭ на 2,5 и 0,8 В соответственно, в отличие от реакции с СЭ дают возбужденные частицы и хемилюминесценция отсутствует [180, 261]. Таким образом, исследование хемилюминесценции является полезным методом изучения механизма восстановления органических соединений с помощью СЭ.

Приведенный в этом разделе материал, хотя и иллюстративного характера, свидетельствует вместе с тем, что синтезы с помощью СЭ, генерированных на катоде электрохимической ячейки, в целом ряде случаев имеют важные преимущества перед другими типами восстановительных процессов и потому становятся все более распространенными. С восстановлением различных классов органических соединений с помощью СЭ можно более подробно ознакомиться по обзору Лунда [252].

## 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние два десятилетия благодаря работам ученых Англии, СССР, США, Японии и других стран сольватированный электрон сделался важным объектом электрохимических исследований. Он получен в целом ряде растворителей, во

многих он достаточно устойчив. Характерный набор его химических, физических и оптических свойств хорошо установлен. Найдены фундаментальные закономерности электрохимической и фотоэлектрохимической генерации сольватированных электронов. Как видно из материала настоящей работы, сольватированный электрон ведет себя, как индивидуальный химический реагент, в частности, он вступает в электрохимические реакции на электродах, имеет свой равновесный потенциал и т. д.

Таким образом, можно констатировать возникновение нового раздела теоретической электрохимии — электрохимии сольватированного электрона. Существенно, что реакции на «электронном» электроде с точки зрения исследователя имеют важное преимущество перед остальными электрохимическими реакциями. Именно, они представляют собой простейший тип электродного процесса, поскольку в этих реакциях, помимо электрона, участвуют лишь молекулы растворителя. Поэтому они особенно интересны для выяснения фундаментальных вопросов электрохимии в целом. С другой стороны, в последние годы намечается и практическое применение растворов сольватированных электронов.

Вместе с тем, картину электрохимического поведения сольватированных или, в более общей форме, избыточных электронов (включая и делокализованные состояния) ни в коей мере нельзя считать завершенной. К числу наиболее важных подлежащих решению проблем можно отнести следующие: развитие количественных методов определения энергетических характеристик сольватированного электрона; экспериментальное исследование кинетики электродных реакций сольватированного электрона на электродах, полностью свободных от пассивирующих пленок, и количественное сопоставление их с теорией; дальнейшее развитие теории электродных реакций сольватированного электрона, связывающей кинетику процессов с его структурными и энергетическими характеристиками; продолжение изучения природы пассивации электродов в области высоких катодных потенциалов и ее влияния на процесс катодной генерации сольватированных электронов.

Несомненно, дальнейшее продвижение к решению этих вопросов неотделимо от проблемы детального физико-химического описания структуры сольватированного электрона и, в более широком смысле, от развития наших представлений о взаимодействии полярной жидкости с введенными в нее заряженными частицами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards P. P. «Adv. Inorg. Chem. Radiochem.», 1982, 25, 135—185.
2. Weyl W. «Poggendorffs Ann.», 1864, 121, 601—612.
3. Kraus C. A. «J. Amer. Chem. Soc.» 1908, 30, 1197—1219.
4. Kraus C. A. «J. Amer. Chem. Soc.» 1921, 43, 749—770.

5. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969, 457 с.
6. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., Атомиздат, 1973, 208 с.
7. Томпсон Дж. Электроны в жидком аммиаке. М., Мир, 1979, 324 с.
8. The sixth international conference on excess electrons and metal-ammonia solutions. Colloque Weyl VI. June 26—July 1, 1983. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, 3699—3913.
9. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М., Наука, 1974, 167 с.
10. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Итоги науки и техники, Сер. «Радиационная химия. Фотохимия». Т. 1. М., ВИНТИ, 1978, с. 3—200.
11. Антропов Л. И. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия», Т. 6. М., ВИНТИ, 1971, с. 5—64.
12. Kenney I. A., Walker D. C. In: «Electroanalytical Chemistry». V. 5. Ed. A. J. Bard. New York, M. Dekker, 1971, p. 1—66.
13. Conway B. E. In: «Modern Aspects of Electrochemistry». V. 7. Ed. V. E. Conway, J. O'M. Bockris. New York, Plenum, 1972, p. 83—142.
14. Алпатова Н. М., Кесслер Ю. М., Кришталик Л. И., Овсянникова Е. В., Фомичева М. Г. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Т. 10. М., ВИНТИ, 1975, с. 45—105.
15. Krystalik L. I., Alpatova N. M. «J. Electroanal. Chem.», 1975, 65, 219—229.
16. Кришталик Л. И., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1976, 12, 163—193.
17. Алпатова Н. М., Кришталик Л. И. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Т. 15. М., ВИНТИ, 1979, с. 132—178.
18. Cady H. P. «J. Phys. Chem.», 1896—1897, 1, 707—713.
19. Laitinen H. A., Nyman C. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, 70, 3002—3008.
20. Avaka L. A., Bewick A. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 41, 395—403.
21. Kanzaki Y., Aoyagi S. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 36, 297—310.
22. Кришталик Л. И., Алпатова Н. М., Фомичева М. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1393.
23. Landau L. D. «Phys. Z. Sowjetunion», 1933, 3, 664—673.
24. Пекар С. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1946, 16, 341—346.
25. Давыдов А. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1948, 18, 913—919.
26. Webster B. C., Howat G. «Radiation Res. Rev.», 1972, 4, 259—300.
27. Pleskov Yu. V., Rotenberg Z. A. In: «Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering». V. 11. Ed. H. Gerischer, C. Tobias, 1978, p. 3—124.
28. Догондзе Р. Р., Кришталик Л. И., Плесков Ю. В. «Электрохимия», 1974, 10, 507—514.
29. Парсонс Р. В. кн.: Некоторые проблемы современной электрохимии. М., Изд-во ин. лит., 1958, с. 125—208.
30. Trasatti S. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 139, 1—14.
31. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. «Электрохимия», 1982, 18, 1477—1483.
32. Бонч-Бруевич В. Л. «Успехи физ. наук», 1983, 140, 583—638.
33. Gerischer H. In: «Physical Chemistry». V. 9. Ed. H. Eyring. New York, Acad. Press, 1970, p. 463—542.
34. Jortner J., Noyes R. M. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 770—776.
35. Schindewolf U. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, 3820—3826.
36. Barker G. C., Gardner A. W., Sammon D. C. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1182—1197.
37. Aldrich J. E., Bronskill M. J., Wolff R. K., Hunt J. W. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, 530—539.
38. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я. Теория электронной эмиссии из металлов. М., Наука, 1973, 256 с.
39. Krohn C. E., Antoniewicz P. R., Thompson J. C. «Surface Sci.», 1980, 101, 241—250.
40. Sass J. K., Gerischer H. In: «Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces». Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis. Wiley, 1978, p. 469—500.
41. Delahay P. «Acc. Chem. Res.», 1982, 15, 40—45.
42. Gremmo N., Randles J. E. B. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1974, 70, Pt 1, 1478—1487.
43. Плесков Ю. В. «Химия высоких энергий», 1978, 12, 296—300.
44. Pleskov Yu. V. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 105, 227—235.
45. Елецкий В. В., Плесков Ю. В. «Электрохимия», 1977, 13, 1376—1378.
46. Коклашвили Р. Г., Елецкий В. В., Плесков Ю. В. «Электрохимия», 1984, 20, 1075—1080.
47. Коклашвили Р. Г., Елецкий В. В., Плесков Ю. В., Джапаридзе Дж. И. «Электрохимия», 1981, 17, 262—265.
48. Itaya K., Malpas R. E., Bard A. J. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, 411—415.
49. Ротенберг З. А., Громова Н. В. «Электрохимия», 1986, 22, 152—157.
50. Lange P., Sass J. K., Unwin R., Tench D. M. «J. Electroanal. Chem.», 1981, 122, 387—392.
51. Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М. «Электрохимия», 1968, 4, 867—871.
52. Дамаскин Б. Б., Каганович Р. И. «Электрохимия», 1977, 13, 293—296.
53. Case B., Parsons R. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, 1224—1239.
54. Parsons R., Rubin B. T. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1974, 70, pt. 1, 1636—1648.
55. Parsons R., de Valera E. «Nouv. j. chim.», 1978, 2, 111—113.
56. Randles J. E. B. «Trans. Farad. Soc.», 1956, 52, 1573—1581.
57. Gomer R., Tryson G. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, 4413—4424.
58. Farrell J. R., Mc Tighe P. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 139, 37—56.
59. Антропов Л. И., Герасименко М. А., Хирх-Ялан И. Ф., Школьная Е. Ф. «Электрохимия», 1984, 20, 1357—1361.
60. Фрумкин А. Н., Иофа Э. А., Герович М. А. «Ж. физ. химии», 1956, 30, 1455—1468.
61. Trasatti S. In: «Modern Aspects of Electrochemistry and Electrochemical Engineering». V. 13. Ed. B. Conway, J. O'M. Bockris. New York, Plenum Press, 1979, p. 81—206.
62. Case B., Hush N. S., Parsons R., Peover M. E. «J. Electroanal. Chem.», 1965, 10, 360—370.
63. Lepoutre G., Jortner J. «J. Phys. Chem.», 1973, 76, 683—687.
64. Holroyd K. A., Tames S., Kennedy A. «J. Phys. Chem.», 1975, 79, 2857—2861.
65. Ротенберг З. А. «Электрохимия», 1972, 8, 1198—1199.
66. Pleskov Yu. V., Rotenberg Z. A. «J. Electroanal. Chem.», 1969, 20, 1—12.
67. Brodsky A. M., Tsarevsky A. V. «Adv. Chem. Phys.», 1980, 44, 483—543.
68. Aulich A., Nemeč L., Delahay P. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, 4235—4241.
69. Gremmo N., Randles J. E. B. «J. Chem. Soc. Farad. Trans.», 1974, Pt 1, 1488—1497.
70. German E. D. «Rev. Inorgan. Chem.», 1984, 5, 123—184.
71. Barthel J. Ionen in nichtwäßrigen Lösungen. Fortschritte der physikalischen Chemie. Bd. 10. Ed. W. Jost. Darmstadt, Dr. D. Steinkoff Verlag, 1976.
72. Мальцев Е. И., Алпатова Н. М., Ванников А. В. «Электрохимия», 1977, 13, 263—266.
73. Baron B., Delahay P., Lugo R. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, 4180—4187.
74. Алпатова Н. М., Мальцев Е. И., Ванников А. В., Забусова С. Е. «Электрохимия», 1973, 9, 1034—1037.
75. Shaede E. A., Dorfman L. M., Flynn G. J., Walker D. C. «Canad. J. Chem.», 1973, 51, 3905—3913.

76. Copeland D. A., Kestner N. B., Jortner J. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, 1189—1216.
77. Мальцев Е. И., Голованов В. В., Золотаревский В. И., Ванников А. В. «Хим. высоких энергий», 1977, 11, 97—98.
78. Алпатова Н. М., Гришина А. Д. «Электрохимия», 1973, 9, 1375—1378.
79. Logan S. H. «J. Chem. Educ.», 1967, 44, 344—349.
80. Rabani J. In: «Solvated Electrons». Washington, Amer. Chem. Soc., 1965, p. 242—252.
81. Schindewolf U. «Chemie in unserer Zeit», 1970, 4, 37—43.
82. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов М., Изд-во МГУ, 1952, 319 с.
83. Belloni J., Saito E. «Nucl. Sci. Abstrs», 1973, 28, 150—152.
84. Saito E. In: «Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia solutions». Eds J. Jortner, N. R. Kestner. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973, p. 139—144.
85. Belloni J., Saito E. In: «Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia solutions». Ed. J. Jortner, N. R. Kestner. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973, p. 71—75.
86. Баксендейл Дж. Г. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1966, 11, 168—178.
87. Jolly W. «J. Chem. Educ.», 1956, 33, 512—517.
88. Putnam G. L., Kobe K. A. «Trans. Electrochem. Soc.», 1938, 74, 609—624.
89. Makishima S. «J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ.», 1938, 21, 115—168.
90. Антропов Л. И. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Т. 21. М., ВИНИТИ, 1984, с. 125.
91. McElroy A. D., Kleinberg J., Davidson A. W. «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, 72, 5178—5180.
92. Quinn R. K., Lagowski J. J. «Inorg. Chem.», 1970, 9, 414—415.
93. Harima Y., Kurihara H., Aoyagui S. «J. Electroanal. Chem.», 1981, 124, 103—112.
94. Dainton F. S., Wiles D. M., Wright A. N. «J. Chem. Soc.», 1960, 4283—4289.
95. Cafasso F. A., Sundheim B. R. «J. Chem. Phys.», 1959, 31, 809—813.
96. Glarum S. H., Marshall J. H. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, 5555—5565.
97. Morijiri M., Itaya K., Toshima S. «Rev. Polarography», 1976, 22, 107.
98. Strong J., Tuttle T. R. «J. Phys. Chem.», 1973, 77, 533—539.
99. Down J. L., Lewis J., Moore B., Wilkinson G. «J. Chem. Soc.», 1959, 3767—3773.
100. Mei Tak Lok, Tehan F. J., Dye J. L. «J. Phys. Chem.», 1972, 76, 2975—2981.
101. Seddon W. A., Fletcher J. W., Sopchysyn F. C., Selkirc E. B. «Canad. J. Chem.», 1979, 57, 1792—1800.
102. Dubois J. E., Lacaze P. C., de Fiquelmont A. M. «C. r. Acad. sci.», 1966, Ser. C, 262, 181—182.
103. Gal J. Y., Yvernauld T. «Bull. Soc. chim. France», 1971, 2770—2777.
104. Gal J. Y., Yvernauld T. «C. r. Acad. sci.», 1971, Ser. C, 272, 42—44.
105. Izutsu K., Sakura S., Fujinaga T. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1972, 45, 445—450.
106. Dubois J. E., Monvernay A., Lacaze P. C. «Electrochim. acta», 1970, 15, 315—323.
107. Catterall R. In: «Solutions métal-ammoniac. Propriétés physicochimiques». Ed. G. Lepoutre, M. Sienko. New York, Benjamin, 1964, p. 41—66.
108. Nakamura Y., Yamamoto M., Shimokava S. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1971, 44, 3212.
109. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., Мир, 1971, 230 с.
110. Mayer U., Gutmann V., Gerger W. «Monatsh. Chem.», 1975, 106, 1235—1257.
111. Gutmann V. «Electrochim. acta», 1976, 21, 661—670.
112. Diggle J. W., Bogsányi D. «J. Phys. Chem.», 1974, 78, 1018—1020.
113. Tehan F. J., Barnett B. L., Dye J. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1974, 96, 7203—7208.
114. Dye J. L., Andrews C. W., Ceraso J. M. «J. Phys. Chem.», 1975, 79, 3076—3079.
115. Dye J. L. In: «Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia solutions». Ed. J. Jortner, N. R. Kestner. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973, p. 78—95.
116. Dye J. L. «Sci. Amer.», 1977, 237, 92—105.
117. Dinh Le L., Issa D., Van Eck B., Dye J. L. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, 7—9.
118. Ceraso J. M., Dye J. L. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, 1585—1587.
119. Dye J. L., De Bastier M., Nicely V. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, 5226—5228.
120. Peter F., Gross M. In: «International Society of Electrochemistry. 27<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts». Zurich, 1976, No. 240.
121. Espinola A., Jordan J. In: «Charact. Solutes Nonaqueous Solvents. Proc. Symp. Spectrosc. Electrochem. Charact. Solute Species Nonaqueous Solvents, 1976». Ed. G. Mamantov. New York, Plenum, 1978, p. 311—318.
122. Исаева Л. И., Поляков П. В., Михалев Ю. Г., Дубова Г. Ф. Тез. докл. VIII Всес. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Т. 2. Л., 1983, с. 88—89.
123. Solutions métal-ammoniac. Propriétés physico-chimiques. Colloque Weyl (I). Juin 1963. Ed. G. Lepoutre, M. J. Sienko. New York, Benjamin, 1964, 320 p.
124. Metal-ammonia solutions. Colloque Weyl II. June 1969. Ed. J. J. Lagowski, M. Sienko. London: Butterworths, 1970, 493 p.
125. Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia solutions. Colloque Weyl III. June 1972. Ed. J. Jortner, N. R. Kestner. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973, 493 pp.
126. Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia solutions. Colloque Weyl IV. June 30—July 3 1975. «J. Phys. Chem.», 1975, 79, 2789—3079.
127. The fifth international conference on excess electrons and metal-ammonia solutions. Colloque Weyl V. June 1979. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 1065—1298.
128. Хайкин Г. И., Жигунов В. А., Долин П. И. «Химия высоких энергий», 1971, 5, 54—56.
129. Quinn R. K., Lagowski J. J. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, 1374—1378.
130. Quinn R. K., Lagowski J. J. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 2326—2329.
131. Doughty K. C., Dye J. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, 4472—4478.
132. Mal'tsev E. I., Vannikov A. V. «Radiation Effects», 1973, 20, 197—205.
133. Brooks J. M., Dewald R. R. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, 2655—2659.
134. Алпатова Н. М., Гришина А. Д. «Электрохимия», 1971, 7, 853—859.
135. Алпатова Н. М., Гришина А. Д., Фомичева М. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 253—256.
136. Гришина А. Д., Ванников А. В., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1976, 12, 1507—1514.
137. Grishina A. D., Vannikov A. V., Alpatova N. M. «Radiat. Phys. and Chem.», 1978, 11, 289—294.
138. Ахманов С. А., Аслаян Л. С., Бункин А. Ф., Журавлева Т. С., Ванников А. В. «Химия высоких энергий», 1980, 14, 417—421.
139. Журавлева Т. С., Кессених А. В. «Хим. физика», 1982, 1464—1471.
140. Павлов Ю. В., Фомичева М. Г., Мишустин А. И., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1973, 9, 541—543.
141. Кесслер Ю. М., Емелин В. П., Мишустин А. И., Ястремский П. С., Верстаков Е. С., Алпатова Н. М., Фомичева М. Г., Куреев К. В., Груба В. Д., Братишко Р. Х. «Ж. структ. химии», 1975, 16, 797—807.
142. Lagowski J. J. In: «Electrons in fluids. The nature of metal-ammonia

- solutions». Ed. J. Jortner, N. R. Kestner. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1973, 29—38.
143. Schindewolf U., Werner M. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 1123—1127.
  144. Harris R. L., Lagowski J. J. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 1091—1096.
  145. Мальцев Е. И., Ванников А. В. «Докл. АН СССР», 1971, 200, 379—382.
  146. Mal'tsev E. I., Vannikov A. V., Bach N. A. «Radiation Effects», 1971, 11, 79—84.
  147. Ванников А. В., Алпатова Н. М., Мальцев Е. И., Кришталик Л. И. «Электрохимия», 1974, 10, 830—834.
  148. Ванников А. В., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1975, 11, 996—999.
  149. Mal'tsev E. I., Vannikov A. V. «Radiat. Phys. and Chem.», 1977, 10, 99—105.
  150. Harima Y., Kurihara H., Nishiki Y., Aoyagui S., Tokuda K., Matsuda H. «Canad. J. Chem.», 1982, 60, 445—455.
  151. Алпатова Н. М., Овсянникова Е. В., Забусова С. Е. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Т. 23. М., ВИНТИ, 1986, 266—262.
  152. Rubinstein G., Tuttle T. R., Golden S. «J. Phys. Chem.», 1973, 77, 2872—2877.
  153. Евтушенко Н. Е., Карасевский А. И. «Укр. физ. ж.», 1982, 27, 1325—1332.
  154. Bratsch S. G., Lagowski J. J. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, 1086—1089.
  155. Kraus C. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1914, 36, 864—877.
  156. Russel J. B., Stenko M. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, 4051—4054.
  157. Dye J. L. In: «Solutions métal-ammoniac. Propriétés physicochimiques». Ed. G. Lepoutre, M. J. Sienko. New York, Benjamin, 1964, p. 137—145.
  158. Harima Y., Aoyagui S. «Israel J. Chem.», 1979, 18, 81—88.
  159. Teherani T., Itaya K., Bard A. J. «Nouv. J. Chim.», 1979, 2, 481—487.
  160. Bard A. J., Itaya K., Malpas R. E., Teherani T. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 1262—1266.
  161. Lagowski J. J. «Pure and Appl. Chem.», 1971, 25, 429—456.
  162. Ahrens M., Heusler K. E. «Electrochim. acta», 1982, 27, 239—243.
  163. Алпатова Н. М., Кришталик Л. И., Овсянникова Е. В., Забусова С. Е. «Электрохимия», 1973, 9, 884—888.
  164. Овсянникова Е. В., Кришталик Л. И., Новицкий С. П., Буренков И. И., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1982, 18, 867—873.
  165. Овсянникова Е. В., Кришталик Л. И., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1976, 12, 1032—1037.
  166. Овсянникова Е. В., Алпатова Н. М., Кришталик Л. И. Электрохимия. М., 1977, 13 с.
  167. Kanzaki Y., Aoyagui S. «J. Electroanal. Chem.», 1974, 51, 19—24.
  168. De Baitisti A., Trassati S. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 79, 251—258.
  169. Gross W., Schindewolf U. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 1266—1268.
  170. Harima Y., Aoyagui S. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 137, 171—174.
  171. Gordon R. P., Sundheim B. R. «J. Phys. Chem.», 1964, 68, 3347—3352.
  172. Harima Y., Aoyagui S. «Rev. Polarograph.», 1977, 36, 47.
  173. Uribe F. A., Sharp P. R., Bard A. J. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 152, 173—182.
  174. Wilhelm S. M. «J. Electrochem. Soc.», 1979, 126, 207C—209C.
  175. Van Amerongen G., Guyotard G., Heindl R., Herlem M., Sculfort J.-L. «J. Electrochem. Soc.», 1982, 129, 1998—2003.
  176. Harima Y., Kurihara H., Aoyagui S. «Canad. J. Chem.», 1980, 58, 1151—1153.
  177. Martin G. W., Murray R. W. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 38, 149—157.
  178. Kanzaki Y., Aoyagui S. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 47, 109—114.
  179. Kanzaki Y., Aoyagui S. In: Japan—USSR Seminar of Electrochemistry, Extended Abstracts, Tokyo, 1974, p. 155—160.
  180. Itaya K., Kawai M., Toshima S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, 5996—6002.
  181. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972, 344 с.
  182. Worley G., Lagowski J. J. 179th ACS Nat. Meet. Houston, Tex. 1980, Abstr. Pap. Washington, D. C. s. a., 571.
  183. Teherani T. H., Peer W. J., Lagowski J. J., Bard A. J. «J. Electrochem. Soc.», 1978, 125, 1717—1718.
  184. Peer W. J., Lagowski J. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, 6260—6261.
  185. Teherani T. H., Peer W. J., Bard A. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, 7768—7770.
  186. Bennet J., Harney D., Mitchell T. In: «18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Energy Marketplace, Orlando, Fla., Aug. 21—26, 1983». Proc. Vol. 4. New York, 1983, p. 1665—1669.
  187. Bernard L., Demortier A., Lelieur J. P., Lepoutre G., l'Kint de Roodenbeke F., Le Mehaute A. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, 3833—3837.
  188. Le Mehaute A. «J. Power Sources», 1983, 9, 167—183.
  189. Алпатова Н. М., Кришталик Л. И., Фомичева М. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 535—538.
  190. Krishthalik L. I., Alpatova N. M., Fomicheva M. G. «Groat. chem. acta», 1972, 44, 1—5.
  191. Алпатова Н. М., Фомичева М. Г., Овсянникова Е. В., Кришталик Л. И. «Электрохимия», 1973, 9, 1234—1235.
  192. Кришталик Л. И., Алпатова Н. М., Овсянникова Е. В. «Электрохимия», 1976, 12, 1493—1498.
  193. Забусова С. Е., Фомичева М. Г., Кришталик Л. И., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1975, 11, 1888—1890.
  194. Алпатова Н. М., Забусова С. Е., Кришталик Л. И. «Электрохимия», 1976, 12, 625—627.
  195. Забусова С. Е., Фомичева М. Г., Алпатова Н. М., Кришталик Л. И. «Электрохимия», 1978, 14, 1619—1624.
  196. Krishthalik L. I. «Electrochim. acta», 1976, 21, 693—699.
  197. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В. «Докл. АН СССР», 1962, 147, 878—881.
  198. Бродский А. М., Фрумкин А. Н. «Электрохимия», 1970, 6, 658—661.
  199. Фомичева М. Г., Алпатова Н. М., Забусова С. Е. «Электрохимия», 1977, 13, 216—220.
  200. Dubois J. E., Monvernaux A., Lacaze P. C. «J. chim. phys.», 1973, 70, 39—41.
  201. Massignon D., Le Gresus C., Dubois J.-E. In: «International Society of Electrochemistry. 29th Meeting. Extended Abstracts» Pt. 1, Budapest, 1978, p. 447—448.
  202. Pizanka M., Owen B. D. «J. Appl. Chem.», 1955, 5, 525—535.
  203. Кузнецова Т. В., Кедринский И. А., Иванов Е. Г., Потапова Г. П. «Электрохимия», 1976, 12, 1453—1454.
  204. Кедринский И. А., Кузнецова Т. В., Морозов С. В., Иванов Е. Г., Грудянов И. И. «Электрохимия», 1976, 12, 1458—1460.
  205. Ichikawa K., Thompson J. C. In: «Electrons in fluids. Nature of metal-ammonia solutions». Ed. J. Jortner, N. R. Kestner, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973, p. 231—238.
  206. Ichikawa K., Thompson J. C. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 1680—1692.
  207. Sato H., Harima Y., Aoyagui S. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 144, 449—453.
  208. Кришталик Л. И., Кузнецов А. М. «Электрохимия», 1986, 22, 246—253.
  209. Huges G., Roach R. J. «Chem. Commun.», 1965, 600—601.
  210. Hills G. J., Kinnibrugh D. K. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1111—1117.
  211. Walker D. C. «Canad. J. Chem.», 1966, 44, 2226—2229.
  212. Walker D. C. «Canad. J. Chem.», 1967, 45, 807—810.
  213. Pyle T., Roberts C. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 247—250.
  214. Jansta J., Dousek F. P., Riga J. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 44, 263—273.

215. Postl D., Schindewolf U. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1971, 75, 662—665.
216. Parsons R. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1118.
217. Krishtalik L. I. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1117—1118.
218. Conway B. E., Mc Kinnon D. J. «J. Phys. Chem.», 1970, 74, 3663—3670.
219. Bewick A., Conway B. E., Tuxford A. M. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 42, Appl., 11—15.
220. Кристаллик Л. И., Фомичева М. Г., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1972, 8, 629—632.
221. Krishtalik L. I., Alpatova N. M., Fomicheva M. G. In: «International Society of Electrochemistry», 22<sup>nd</sup> Meeting. Extended Abstracts. Dubrovnik, 1971, p. 113—114.
222. Krishtalik L. I. In: «Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering» V. 7. Ed. P. Delahay, New York, Interscience, 1970, p. 283—339.
223. Коршунов В. Н. Современные проблемы полярографии с накоплением. Томск, 1975, с. 27—64.
224. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник. М., Химия, 1977, 376 с.
225. Wolthorn H. J., Fernellus W. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1934, 56, 1551.
226. Bennett J. E., Mile B., Thomas A. «Nature», 1964, 201, 919—920.
227. Плесков В. А. «Успехи химии», 1947, 16, 254—278.
228. Плесков В. А. «Ж. физ. химии», 1939, 13, 1449—1453.
229. Smith H. In: «Chemie in Nonaqueous Ionizing Solvents». V. I, Pt. 2. New York, London, Interscience Publishers, 1963.
230. Dye J. L., Sankuer R. F., Smith G. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, 4797—4803.
231. Ванников А. В. «Успехи химии», 1975, 44, 1931—1941.
232. Аваса Л. А., Bewick A. «J. Appl. Electrochem.», 1972, 2, 349—351.
233. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959, 772 с.
234. Demortier A., Bard A. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1973, 95, 3495—3500.
235. Dewald R. R., Jones S. R., Schwartz B. S. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, 3272—3273.
236. Sternberg W., Markby R., Wender I. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, 425—429.
237. Dubois J. E., Dodin G. «Tetrahedron Letters», 1969, 2325—2328.
238. Asahara S., Senoo M. Пат. Японии 7240786 (1972).
239. Schindewolf U., Neumann B. «J. Phys. Chem.», 1979, 83, 423—424.
240. Birch A. J., Smith H. «Q. Rev.» (Chem. Soc.), 1958, 12, 17—33.
241. Krapcho A. P., Bothner-By A. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1959, 81, 3658—3666.
242. Fastham J. F., Keenan C. W., Secor H. V. «J. Amer. Chem. Soc.», 1959, 81, 6523.
243. Hataiyama T., Hamano Y., Yamamoto T. Пат. США 3700572 (1972)
244. Wagenknecht J. H., Coleman J. P. Extended Abstracts, Electrochem. Soc., 1980, 80—1, Abstr. No. 434, p. 1075.
245. Misra R. A., Yadav A. R. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1982, 55, 347—348.
246. Benkeser R., Kaiser E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, 2858—2859.
247. Benkeser R., Kaiser E., Lambert R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, 86, 5272—5276.
248. Misono A., Osa T., Yamagishi T., Kadama T. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 266—267.
249. Moritake M., Fujii M., Okazaki T. Заявка Японии 7379843 (1973).
250. Fujii M., Moritake M., Okazaki T. Заявка Японии 7379844 (1973).
251. Sternberg H. W., Markby R. E., Wender J., Mohilner D. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, 186—187.
252. Lund H. In: «Organic Electrochemistry», 2<sup>nd</sup> Ed. Eds. M. M. Baizer, H. Lund. New York, Marcel Dekker, 1983, 873—885.
253. White G. F., Morrison A. B., Anderson E. G. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1924, 46, 961—968.
254. Bolton G. L., Robinson M. G., Freeman G. R. «Canad. J. Chem.», 1976, 54, 1177—1188.
255. Dewald R. R., Dye J. L., Eigen M., Le Maeyer L. «J. Chem. Phys.», 1963, 39, 2388—2389.
256. Dewald R. R., Bezirjian O. H. «J. Phys. Chem.», 1970, 74, 4155—4157.
257. Забусова С. Е., Томилов А. П., Филимонова Л. Ф., Алпатова Н. М. «Электрохимия», 1980, 16, 970—974.
258. Coleman J. P., Kobylecky R. J., Uiley J. H. P. «Chem. Commun», 1971, 104—105.
259. Itaya K., Kawai M., Toshima S. «Chem. Phys. Letters», 1976, 42, 179—183.
260. Itaya K., Toshima S. «Rev. Polarography», 1976, 22, 40.
261. Doblhofer K., Gerischer H. «Electrochim. acta», 1975, 20, 215—219.
262. Itaya K., Bard A. J. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, 1358—1365.



## ЭЛЕКТРОХИМИЯ АДАТОМНЫХ СЛОЕВ

О. А. Петрий, А. С. Лана

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые возможность образования слоя адсорбированных атомов (адатомов) при потенциалах, превышающих равновесный потенциал системы  $M/M^{z+}$ , предположил, по-видимому, Гайсинский [1] при проведении опытов по осаждению радиоактивных металлических ионов из разбавленных растворов. В [2] для объяснения этого результата, а также данных по осаждению микроколичеств серебра на металлы группы платины и золото [3] было высказано предположение, что энергия связи  $S-M$ , где  $S$  — металл-субстрат,  $M$  — металл-адсорбат, больше энергии связи  $M-M$  и что активность металла в субмонослое или монослое отличается от активности объемного металла и зависит от природы субстрата и от степени заполнения его поверхности осадком. Эти и последующие [4—9] работы, выполненные в пятидесятые годы, преследовали электроаналитические цели; систематического изучения свойств адатомных слоев не проводилось. Все же в [3—9] было показано, что адатомы равномерно распределяются по поверхности субстрата и что структура монослоя в значительной степени определяется структурой субстрата. Было отмечено также сильное влияние природы электролита фона и присутствия комплексообразователей на процесс образования субмонослоев.

Интерес к электрохимическим свойствам металлических адатомных слоев\* резко возрос в конце шестидесятых годов, что вызвано целым рядом причин. Так, было обнаружено, что модификация поверхности адатомами изменяет ее электрокаталитические свойства и может использоваться при осуществлении различных электрохимических процессов для повышения их скорости и селективности. Покрытие субмонослоями оказалось эффективным способом при защите от коррозии. Исследования свойств адатомных слоев позволяют познать природу первичных стадий электрокристаллизации. Такие исследования представляют уникальные возможности для углубления и развития представлений о механизме адсорбции, явлениях переноса заряда, поверхностной диффузии и роста зародышей, о факторах, определяющих строение двойного электрического слоя.

\* В английской литературе для явления образования адатомных слоев используется термин «underpotential deposition». В русском языке эквивалент слову underpotential отсутствует. В [10] было предложено использовать для краткости термин «недонапряжение».

Поскольку поведение адатомов оказалось чрезвычайно чувствительной функцией тонкой структуры поверхности, то появилась надежда на разработку на базе этого явления нового метода тестирования поверхностей. Изучение свойств адатомов необходимо при развитии электроаналитических методов определения ультрамалых количеств веществ, создании сенсоров, управляющих систем и т. д. Таким образом, исследование адатомных слоев обогащает электрохимическую науку и расширяет сферу ее практических приложений. За последнее время появился ряд зарубежных обзоров по рассматриваемой проблеме [11—14].

Следует подчеркнуть, что по своей сущности явление образования металлических субмонослоев полностью аналогично явлению адсорбции водорода и кислорода на платиновых металлах, которое также возникает в области недонапряжения, начало исследованиям которого было положено А. Н. Фрумкин с сотрудниками [15, 16].

Одним из центральных в электрохимии адатомных слоев является вопрос о состоянии адсорбированных частиц на поверхности электрода, т. е. о степени переноса заряда адсорбированных ионов (адионов) на поверхность металла, и о возможности провести границу между адионами и адатомами. В тот период, когда еще не получили должного развития оптические методы изучения *in situ* поверхности электродов, Фрумкин с сотрудниками [17] был предложен критерий, позволяющий судить о состоянии адионов на основе адсорбционных данных. Критерий базировался на том, что специфическая адсорбция без переноса заряда должна сопровождаться значительной адсорбцией противоионов. В то же время при наличии переноса заряда адсорбция противоионов не может быть большой.

Электрохимия адатомных слоев включает целый ряд как термодинамических, так и кинетических аспектов, которые и послужили предметом данной работы.

За последние годы накоплен значительный материал о влиянии адатомов на электрокаталитическую активность электродов в реакциях с участием органических и неорганических веществ. Этот материал может составить основу специального обзора и ниже не рассматривается. Не рассматривается также адсорбция водорода и кислорода на металлах, а основное внимание уделяется адатомным слоям металлов.

### 2. ПОВЕДЕНИЕ СУБМОНОСЛОЕВ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТАХ В ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время в литературе описаны более пятидесяти систем поликристаллический субстрат/адатомы металла:  $Pt/Cu^{2+}$  [18—24, 26, 45, 83, 94, 107, 108, 112—116, 124, 132,

162], Pt/Ag<sup>+</sup> [25, 26, 61, 83, 112, 113, 115—117, 122, 123, 132], Pt/Pb<sup>2+</sup> [30, 65, 116, 128], Pt/Bi<sup>3+</sup> [27, 50, 118], Pt/Tl<sup>+</sup> [16, 105, 119, 120, 125, 126], Pt/Sn<sup>2+</sup>, Sn (IV) [29—35, 111], Pt/Cd<sup>2+</sup> [42, 43, 105], Pt/Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> [47, 64, 121], Pt/In<sup>3+</sup> [106], Pt/Zn<sup>2+</sup> [41, 105], Pt/Ge (IV) [49], Pt/As (V) [48], Pt/Au (III) [163, 164], Au/Cu<sup>2+</sup> [93, 97, 109, 133, 138, 147], Au/Ag<sup>+</sup> [28, 71, 92, 98, 122, 123, 133, 141, 145, 146, 161], Au/Pb<sup>2+</sup> [69, 90, 91, 93, 97, 99—102, 109, 110, 144, 161], Au/Bi<sup>3+</sup> [135—137], Au/Tl<sup>+</sup> [69, 97, 98, 131, 133, 134], Au/Sn<sup>2+</sup> [129], Au/Cd<sup>2+</sup> [63, 90, 93], Au/Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> [123, 127, 139, 140, 142, 143], Au/Se (VI) [130], Au/Sb (V) [137], Au/Pt (IV) [163], Ag/Pb<sup>2+</sup> [68—70, 72, 134, 144, 150, 154], Ag/Bi<sup>3+</sup> [134], Ag/Tl<sup>+</sup> [69, 134, 148—150, 154], Ag/Sn<sup>2+</sup> [62], Ag/Cd<sup>2+</sup> [66], Ag/Zn<sup>2+</sup> [153], Rh/Cu<sup>2+</sup> [53, 54, 156], Rh/Ag<sup>+</sup> [59], Rh/Pb<sup>2+</sup> [51, 155], Rh/Tl<sup>+</sup> [105, 119], Rh/Sn<sup>2+</sup> [37], Rh/Cd<sup>2+</sup> [105, 155], Rh/Hg<sup>2+</sup> [47], Rh/Zn<sup>2+</sup> [41, 52, 105], Pd/Ag<sup>+</sup> [57, 58, 151, 152], Pd/Pb<sup>2+</sup> [51], Pd/Sn<sup>2+</sup> [38], Ir/Ag<sup>+</sup> [60], Ir/Pb<sup>2+</sup> [51], Ir/Sn<sup>2+</sup> [36], Ir/Hg<sup>2+</sup> [47], Ir/Zn<sup>2+</sup> [41], Ir/Ti<sup>4+</sup> [37], Ru/Cu<sup>2+</sup> [56], Cu/Pb<sup>2+</sup> [134], Cu/Tl<sup>+</sup> [134], Bi/Sn<sup>2+</sup> [134], Bi/Cd<sup>2+</sup> [134], Pb/Cd<sup>2+</sup> [134], Sn/Tl<sup>+</sup> [134], Sn/Cd<sup>2+</sup> [134], C/Cu<sup>2+</sup> [158], C/Ag<sup>+</sup> [159], C/Pb<sup>2+</sup> [157], C/Hg<sup>2+</sup> [157, 159, 160] и другие.

### 2.1. Кривые адсорбции — десорбции адатомов в потенциодинамических условиях

Наиболее широко было изучено поведение субмонослоев потенциодинамическим методом, который дает хорошо воспроизводимые и богатые информацией результаты. Одной из первых работ, выполненных с помощью этого метода, явилась работа [18], в которой было подробно изучено поведение осадков меди на Pt-электроде. Автор обнаружил, что в присутствии меди на анодной ветви потенциодинамической кривой Pt-электрода вблизи равновесного потенциала меди наблюдается пик растворения фазового осадка меди, а при более положительных потенциалах — еще два пика сложной формы, которые он приписал десорбции адатомов меди с поверхности платины (рис. 1). Первый пик растет по мере дальнейшего осаждения меди, тогда как другие остаются неизменными. Максимальная адсорбция адатомов меди, рассчитанная по заряду, затрачиваемому на десорбцию адатомов Cu, несколько превысила 400 мкКл/см<sup>2</sup>, что указывало на образование монослоя адатомов.

Возникновение монослоя адатомов не является правилом. Так, сообщалось об образовании двух монослоев адатомов Cu [22—24], Ag [25, 26] и Bi [27] на платине и более трех монослоев при адсорбции Ag на золоте [28]. Это означает, что влияние субстрата может сказываться на поведении нескольких первых слоев адсорбата. С другой стороны, в [29] отмечалось, что максимальное заполнение поверхности Pt адатомами

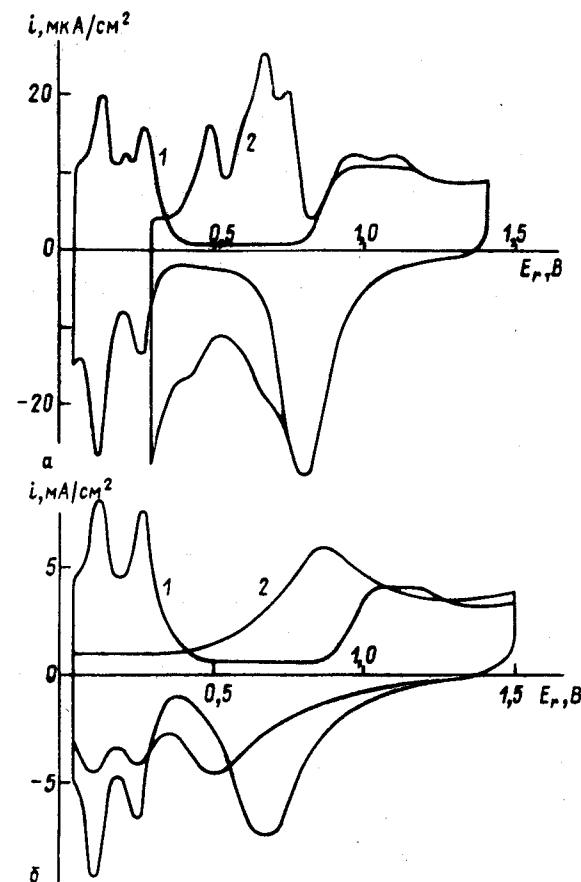


Рис. 1. Потенциодинамические кривые Pt-электрода:  
а) — 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10<sup>-2</sup> M CuSO<sub>4</sub> (2),  $v=20$  мВ/с [108];  
б) 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10<sup>-2</sup> M Sn (IV) (2),  $v=10$  В/с [38]

олова не превышает 0,6 монослоя. Аналогичный вывод получен при адсорбции олова на иридии [36], родии [37], палладии [38] и титана на иридии [39]. Однако, согласно [30—35], адатомы олова образуют монослой на поверхности платины. Причины расхождений не были выяснены так же, как и причины небольших заполнений поверхности адатомами в [36—39].

Форма кривых десорбции адатомов в потенциодинамических условиях в большой степени зависит от природы металла — адсорбата и субстрата. Так, например, если при адсорбции меди наблюдается несколько характерных пиков десорбции, то при адсорбции олова на Pt наблюдается только один широкий пик (см. рис. 1). Высказывалось предположение о том, что если радиус адатома меньше или приблизительно такой же, как и

радиус атома металла-субстрата, то на кривой десорбции имеется несколько четко выраженных пиков. Если радиус адатома существенно больше радиуса атома металла-субстрата, то на кривой десорбции появляется один размытый пик. Авторы работ [57—61], которые на примере адсорбции серебра на металлах платиновой группы провели систематическое исследование влияния природы субстрата на электрохимические свойства адатомов, обнаружили, что на платине и палладии серебро адсорбируется в двух формах, а на родии и иридии — только в одной (рис. 2). Потенциал пика десорбции прочно связанного серебра возрастает в ряду  $\text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . По-видимому, причины адсорбции адатомов в одной или нескольких формах не могут быть выяснены без проведения измерений на гранях монокристаллов.

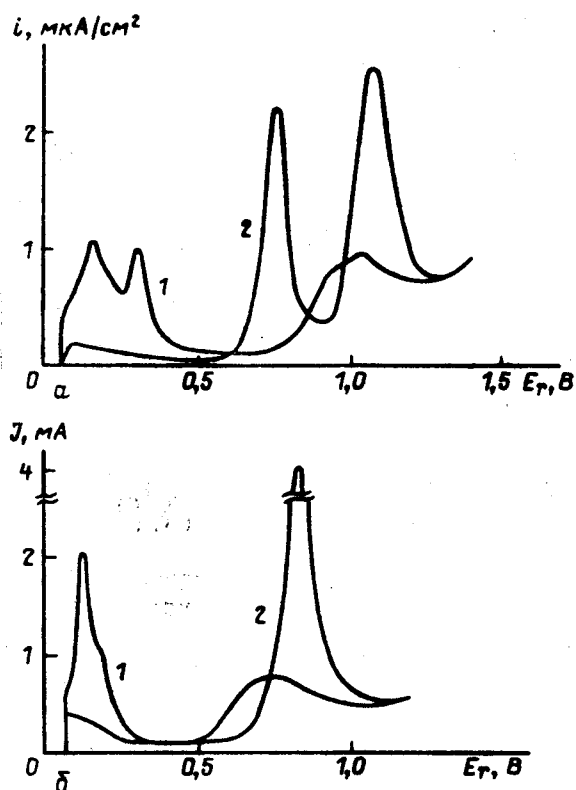


Рис. 2. Потенциодинамические кривые десорбции адатомов серебра:

а) платинированный платиновый электрод,  $v=0,2$  В/мин [61]; б) родированный платиновый электрод,  $v=0,2$  В/мин [59];  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$  (1);  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4}\text{M Ag}_2\text{SO}_4$  (2)

Потенциодинамический метод позволяет сделать вывод об обратимости процесса адсорбции адатомов на электроде. Одним из критериев обратимости служит сопоставление потенциалов пиков десорбции при анодной развертке и пиков адсорбции при катодной развертке. Для некоторых систем образование и растворение субмонослоев протекают практически обратимо [18—24]. Однако, например, адатомы олова [33, 34], германия, свинца и мышьяка [30, 48, 49] адсорбируются на платине необратимо.

## 2.2. Влияние адатомов на адсорбцию водорода и кислорода

При адсорбции адатомов на платиновых металлах происходит изменение условий для адсорбции водорода и кислорода. Поэтому в литературе было уделено значительное внимание влиянию адатомов на адсорбцию водорода и кислорода, что может быть выяснено с помощью потенциодинамического метода.

Согласно [19], адатомы меди снижают адсорбцию водорода, причем стехиометрия замещения равна 1:1, т. е. один атом меди вытесняет с поверхности платины один атом адсорбированного водорода. Эти данные указывают на то, что адатомы меди образуют эпитаксиальный осадок на Pt. Аналогичные результаты были получены в [26, 44, 45]. Однако в работах [20, 46] было найдено несколько другое значение стехиометрии замещения (1,16:1).

Адатомы меди по-разному влияют на адсорбцию двух форм атомарного водорода на платине. При небольших значениях  $\theta_{\text{Cu}}$ , где  $\theta_{\text{Cu}}$  — степень заполнения поверхности электрода адатомами меди, адатомы меди преимущественно уменьшают адсорбцию прочно связанного водорода [26]. Такое же поведение наблюдалось и для адатомов серебра [26], олова [29] и ртути [47]. В то же время в ряде работ отмечалось, что большие адатомы (Bi, Pb, As), атомный радиус которых значительно превышает радиус атома платины, в одинаковой мере уменьшают адсорбцию обеих форм водорода на Pt [26, 27, 30, 48].

В области малых и средних заполнений адатомами степень заполнения поверхности платины адсорбированным водородом линейно уменьшается с ростом  $\theta_{\text{M}}$ . Для ряда адатомов при  $\theta_{\text{M}} \rightarrow 1$  наблюдались отклонения от линейности соотношения  $\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{M}}$  [26, 30, 44, 48, 49], а в некоторых случаях атомарный водород не десорбировался полностью с поверхности платины даже при  $\theta_{\text{M}} \gg 1$  [30, 48, 49]. Следует отметить, однако, что адсорбция водорода при этом невелика ( $\theta_{\text{H}} < 0,1$ ) и лежит в пределах точности измерений. В [46] предполагалось, что количество адсорбционных мест, занимаемых на платине адатомами Cu, Cd, Sn, Tl и Bi, равно квадрату отношения атомных

Таблица 1

Количество адсорбционных мест, занимаемых различными адатомами на поверхности платины [44]

Металл-адсорбат (М)	Атомный радиус металла, $r_M, \text{Å}$	$(r_{Pt}/r_M)^*$	Количество адсорбционных мест, занимаемых адатомом	Количество электронов, принимающих участие в процессе десорбции адатома
Cu	1,28	1,162	1,0	2
Ag	1,44	0,918	1,12	1
Cd	1,52	0,824	2,0	2
Hg	1,55	0,793	2,0	2
In	1,57	0,773	2,0	3
Tl	1,71	0,651	3,0	3
Ge	1,39	0,986	2,0	4
Sn	1,58	0,763	2,0	4
Pb	1,75	0,622	2,0	4
As	1,48	0,869	2,5	2
Sb	1,61	0,735	2,5	5
Bi	1,82	0,575	3,0	5
Se	1,6	0,744	2,5	3
Te/Pt	1,7/1,38	0,659	2,4	4

радиусов адсорбата и платины. Более поздние работы не подтвердили этот вывод. Наиболее надежной представляется следующая корреляция: небольшие адатомы ( $r_M \leq r_{Pt}$ ) замещают адсорбированный водород в соотношении 1:1 [19, 26, 44, 45], в случае больших адатомов ( $r_M > r_{Pt}$ ) один адатом вытесняет два или более атомов водорода [26, 30, 44, 48—50]. Этот вывод иллюстрирует табл. 1.

Уменьшение адсорбции водорода при образовании субмонослойных осадков наблюдалось также и для других металлов платиновой группы [36—39, 41, 47, 51—56], причем при адсорбции меди на родии [53—55] и иридии [55, 56] стехиометрия замещения адсорбированного водорода равна 1:1. Таким образом, с помощью адатомов меди можно определять истинную поверхность электродов из металлов платиновой группы, причем этот метод более предпочтителен, чем метод, основанный на измерении адсорбции водорода, так как для большинства субстратов адатомы меди образуют строго монослойный осадок, а для адсорбированного водорода это не всегда выполняется. Кроме того, субмонослойные осадки меди менее чувствительны к загрязнению, чем адсорбированный водород. Важным является также то обстоятельство, что адатомы меди легко удаляются с поверхности металлов группы платины.

Адатома оказывают влияние не только на адсорбцию водорода на металлах группы платины, но также и на адсорбцию кислорода. В присутствии адатомов серебра адсорбция кислорода на поверхности платины [25], палладия [57, 58], родия [59]

и иридия [60] начинается при больших положительных потенциалах, чем в растворе фона. Аналогичный эффект наблюдается и для субмонослойных осадков ртути на платине, иридии и родии [47]. В то же время осаждения Ag и Hg на этих металлах не происходит до начала десорбции кислорода. Отмечалось, что адатомы серебра на родии и иридии [59, 60] частично вытесняют адсорбированный кислород.

### 2.3. Образование поверхностных сплавов при осаждении адатомов

В области недонапряжения может в принципе происходить образование сплава субстрата с адсорбатом. Существуют по крайней мере два критерия, позволяющие отличить образование сплава от осаждения монослоя:

образование сплава — медленный процесс, лимитируемый диффузией в твердой фазе, тогда как осаждение адатомов протекает сравнительно быстро;

количество адатомов, осажденных при недонапряжении, ограничено одним монослоем и в редких случаях двумя и тремя монослоями, тогда как при образовании сплава подобное ограничение отсутствует [62, 63].

Наиболее подробно изучено образование сплава в системе Au/Cd<sup>2+</sup> [63]. При низких температурах, небольших временах адсорбции, достаточно больших анодных потенциалах преобладающим является образование адатомов кадмия. Однако в области потенциалов, близких к равновесному потенциалу системы Cd/Cd<sup>2+</sup>, при повышенной температуре и длительных временах происходит образование поверхностного сплава золота с кадмием. Скорость роста сплава при внедрении первых 10 монослоев подчиняется параболическому закону, причем константа скорости значительно уменьшается при увеличении потенциала электрода. Такой эффект может быть связан как со снижением концентрации адатомов кадмия на поверхности золота, так и с изменением состава сплава [63].

В [33] методом резистометрии было обнаружено, что адатомы олова образуют поверхностный сплав при адсорбции на платине. В дальнейшем этот вывод был подтвержден классическими электрохимическими методами [34]. В работе [64] с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом изучили систему Pt/Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. При осаждении более одного монослоя ртути наблюдалось образование различных сплавов. При длительных временах адсорбции вблизи равновесного потенциала системы Pb/Pb<sup>2+</sup> также происходило образование сплава, идентифицированного как PtPb<sub>4</sub> [65].

Кроме образования монослоя адатомов, в системах Ag/Sn<sup>2+</sup> [62] и Ag/Cd<sup>2+</sup> [66] при небольших отклонениях от равновесного потенциала наблюдалось образование сплавов.

Сообщалось об образовании сплавов при недонапряжении в неводных электролитах для систем  $\text{Sb}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Bi}/\text{Li}^+$  [67] и  $\text{Cd}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Sn}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Au}/\text{Li}^+$  [11]. В последнем случае процесс протекал с очень высокой скоростью.

#### 2.4. Влияние адсорбции анионов на свойства субмонослойных осадков

Адсорбция анионов оказывает сильное влияние на свойства субмонослоев металлов. В присутствии специфически адсорбирующихся анионов наблюдаются следующие эффекты:

пик десорбции адатомов смещается в отрицательную сторону, что свидетельствует об уменьшении прочности связи между адатомами и субстратом;

площадь под пиком десорбции монослоя адатомов увеличивается (рис. 3). Последнее связано с тем, что одновременно с десорбцией адатомов металла происходит адсорбция специфически адсорбирующихся ионов, причем обоим процессам соответствует ток одной полярности [68].

Для серебряного электрода вышеуказанные эффекты возрастали в ряду  $\text{ClO}_4^- < \text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{J}^-$ , параллельно росту специфической адсорбируемости анионов. В некоторых случаях влияние анионов было более сложным. Так, например, для осадков таллия на серебре в растворах, содержащих анионы иода, при увеличении концентрации  $\text{J}^-$  пик десорбции, характерный для поверхностно-неактивных электролитов, исчезает, а при больших отрицательных потенциалах появляется новый пик [69].

В [70, 71] с точки зрения конкурентной адсорбции обсуждалось влияние галоид-ионов на образование субмонослойных осадков  $\text{Pb}$  на  $\text{Ag}$  и  $\text{Ag}$  на  $\text{Au}$ . Измерения адсорбции анионов  $\text{Cl}^-$  на серебре и золоте методом тонкослойной ячейки показали, что при положительных потенциалах степень заполнения поверхности электродов хлорид-ионами превышает 50%. Это, очевидно, свидетельствует об образовании поверхностного соединения анионов с субстратом, так как при электростатической адсорбции поверхностный избыток ионов существенно меньше. Образование поверхностного галоидного соединения будет затруднять осаждение адатомов. Однако для систем  $\text{Ag}/\text{Tl}^+$ ,  $\text{Au}/\text{Tl}^+$  и  $\text{Au}/\text{Pb}^{2+}$  [69] концентрация галоид-ионов на поверхности субстрата в области потенциалов десорбции адатомов очень мала (заполнение составляет всего несколько процентов) и не может объяснить конкурентную адсорбцию анионов. Более вероятно, что специфически адсорбированные анионы изменяют свойства поверхности субстрата в целом. Для объяснения сдвига потенциалов пиков десорбции адатомов в отрицательную сто-

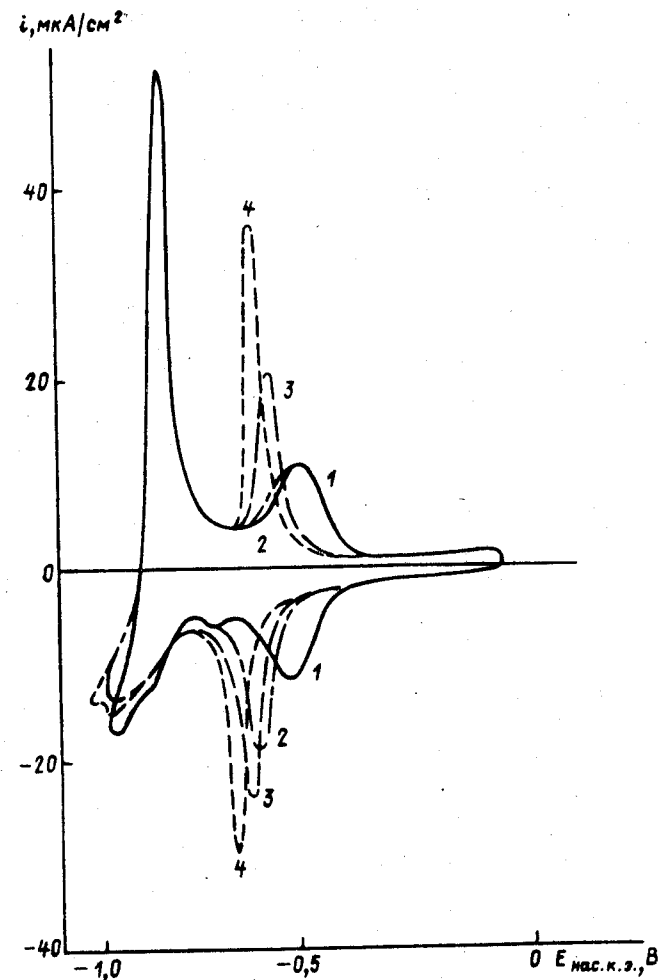


Рис. 3. Влияние анионов  $\text{Br}^-$  на адсорбцию  $\text{Tl}^+$  на поликристаллическом  $\text{Ag}$ -электроде в  $0,5 \text{ M NaClO}_4$ .  $v=20 \text{ мВ/с}$ ,  $[\text{Tl}^+]=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-]=0$  (1),  $10^{-5}$  (2),  $10^{-4}$  (3),  $10^{-2} \text{ M}$  (4) [69]

рону при адсорбции анионов авторы [69] высказали предположение, что взаимодействие анионов с субстратом сильнее, чем с адсорбатом.

#### 2.5. Совместная адсорбция адатомов

В [82] приведены результаты по совместной адсорбции адатомов висмута и свинца, а также свинца и таллия на серебряном электроде. Для первой системы ( $\text{Ag}/\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) вис-

мут (как более электроотрицательный металл) образует субмонослойные осадки на серебре при больших анодных потенциалах, чем свинец, причем области потенциалов адсорбции этих металлов не перекрываются. Адаомы висмута уменьшают адсорбцию свинца на Ag-электроде, однако потенциалы пиков десорбции адатомов свинца и висмута при этом не изменяются. Аналогичная картина наблюдается и для системы Ag/Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, а также при соосаждении серебра и меди на платине [83]. Отсюда следует, что электрохимические свойства адатомов M<sub>1ад</sub> не изменяются при совместной адсорбции адатомов M<sub>2ад</sub>, если в системе M<sub>2</sub>/M<sub>1</sub><sup>2+</sup> не происходит образования субмонослойных осадков. Если же для системы M<sub>2</sub>/M<sub>1</sub><sup>2+</sup> характерно образование субмонослойных осадков M<sub>1ад</sub>, то картина становится значительно сложнее. В [84] для системы Au/Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> было показано, что с ростом  $\theta_{Ag}$  пики десорбции адатомов свинца с золота уменьшаются и практически полностью исчезают при  $\theta_{Ag}=1$ . Одновременно с этим появляются пики десорбции свинца с поверхности серебра. Однако даже при  $\theta_{Ag}=1$  кривые десорбции свинца не совпадали с кривыми, характерными для Ag-электрода. Следует отметить, что при небольших  $\theta_{Ag}$  прочность связи Au—Pb уменьшалась, на что указывал сдвиг наиболее анодного пика десорбции свинца в катодную сторону. Такая же картина наблюдалась и для систем Au/Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> и Au/Cu<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup> [84].

Золото не образует субмонослоев на поверхности серебра и меди. В то же время при осаждении золота на серебро или медь, поверхность которых покрыта монослоем адатомов свинца, образуется равномерно распределенный монослойный осадок золота [84], причем адатомы золота вытесняют адатомы свинца с поверхности субстрата, а адатомы свинца адсорбируются на монослое золота. Следовательно, адатомы свинца, адсорбированные на адатомах золота, стабилизируют их на поверхности серебра и меди и препятствуют образованию ими трехмерных кластеров. При удалении свинца с поверхности модифицированных Ag- и Cu-электродов происходит перестройка монослоя золота с образованием трехмерных кластеров, как и в случае осаждения золота на чистую поверхность серебра и меди. Осаждение свинца на реконструированный осадок золота не приводит к восстановлению монослойной структуры.

### 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМОНОСЛОЕВ

В присутствии субмонослоев металлов спектры отражения субстратов изменяются, что указывает на изменение оптических свойств поверхностного слоя на границе металл—электролит. Наибольшее распространение для изучения этих эффектов при адсорбции адатомов получила дифференциальная

спектроскопия отражения. Этот метод основан на измерении нормализованного изменения коэффициента отражения при образовании субмонослойных осадков. В первых публикациях для анализа данных применялась трехслойная модель, подробное описание которой дано в обзорах [85] и [11]. Согласно этой модели, первый слой представляет собой оптически прозрачный в видимой части спектра раствор, если в нем отсутствуют окрашенные ионы, второй слой — монослойный или субмонослойный осадок адсорбата, третий слой — полубесконечный субстрат.

Строго говоря, такая модель применима только в том случае, когда толщина слоя адсорбированных частиц значительно превышает их диаметр (см. например, [86]). К тому же в общем случае диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_2$  переходного слоя, в который входят не только адсорбированные частицы, но и пограничные слои электрода и раствора, не является постоянной величиной. Однако для *s*-поляризованного света при описании оптических свойств границы электрод—раствор можно использовать усредненное по толщине переходного слоя значение  $\bar{\epsilon}_2 = \epsilon_2' - j\epsilon_2''$  (или тензор  $\bar{\epsilon}_2$ ) [86]. Эта величина связана с микрохарактеристиками адсорбированных на электроде частиц, что, в принципе, позволяет получить информацию об их природе. Микроскопическое рассмотрение отражения *s*-поляризованного света от поверхности металла [87, 88] приводит к тем же выражениям для  $(\Delta R/R)_s$ , что и трехслойная модель.

В то же время обработка экспериментальных данных для *p*-поляризованного света по уравнениям трехслойной модели приводит к ошибочным результатам [86]. Это связано с тем, что трехслойная модель дает неверное (даже в рамках макроскопического подхода) решение задачи взаимодействия переходного слоя с *p*-поляризованным светом. Трудность обработки этих данных заключается также в невозможности использования усредненного по толщине значения диэлектрической проницаемости для описания оптических свойств переходного слоя [86—88]. Это привело к тому, что, начиная с середины семидесятых годов, для изучения оптических свойств границы электрод—раствор в основном применяется *s*-поляризованный свет.

В работах [88, 89] был развит микроскопический подход для описания спектров отражения электродов в присутствии адатомов, связывающий положение максимумов спектра  $(\Delta R/R)_s$  с энергетическими характеристиками субстрата и адатомов.

Впервые возможность применения спектроскопических методов к изучению образования субмонослойных осадков металлов при недонапряжении была продемонстрирована авторами [90], которые исследовали адсорбцию свинца и кадмия на Au-электроде. Было показано, что кривые  $\Delta R/R-E$  при постоянной длине волны света имеют сходство с кривыми заряжения золота в

присутствии адатомов [91—93]. Величина и знак  $\Delta R/R$  сильно зависят от длины волны света. Для системы Pt/Cu<sup>2+</sup> измеренная величина  $\Delta R/R$  имеет знак, противоположный рассчитанному значению с использованием оптических постоянных объемной меди [94]. Вначале с ростом  $\theta_{Cu}$  величина  $\Delta R/R$  уменьшается, достигает минимума при  $\theta_{Cu}=1$ , а затем возрастает. Только при заполнениях, существенно превышающих монослойное, наклон кривой  $\Delta R/R-\theta$  становится равным теоретическому. Отсюда следует, что оптические свойства адатомов значительно отличаются от оптических свойств объемного металла и что влияние субстрата на свойства осадка распространяется за пределы первого монослоя.

В работе [21] было обнаружено, что для субмонослойных осадков меди на платине спектры  $\Delta R/R$  имеют четкую структуру, которая более выражена для низких значений  $\theta_{Cu}$ . Оптические свойства адатомов скачкообразно изменяются при  $\theta_{Cu} \approx 0,6$ , о чем свидетельствует резкое изменение  $\Delta R/R$  при этих значениях  $\theta_{Cu}$ . Такой эффект авторы [21] связывали с изменением структуры адсорбата. С помощью трехслойной модели были рассчитаны значения  $\epsilon_2'$  и  $\epsilon_2''$ . На основании спектра  $\epsilon_2''$  был сделан вывод, что взаимодействием между адатомами в адсорбированном слое можно пренебречь по сравнению с взаимодействием Pt—Cu. Величина  $\epsilon_2''$  зависела от угла падения света, что указывало на анизотропию оптических свойств переходного слоя, особенно в области высоких значений  $\theta_{Cu}$ .

Для некоторых систем зависимости  $\Delta R/R-\theta$  можно разбить на ряд участков, на каждом из которых они в первом приближении линейны, а при переходе от одного участка к другому тангенс угла наклона меняется мало [95]. Кривые такого типа характерны для адсорбции меди, свинца, висмута, таллия на золоте, таллия на серебре и кадмия на меди. По мнению авторов [95], рост адатомного слоя в этих системах протекает как бы ступенчато, что связано с образованием субструктур адатомов на поверхности субстрата. При адсорбции индия, олова на золоте, серебра, висмута, свинца, меди на платине и висмута на палладии зависимость  $\Delta R/R-\theta$  более сложная. Спектры отражения  $\Delta R/R$  при  $\theta=1$  определяются как природой субстрата, так и природой адсорбата. По трехслойной модели рассчитаны теоретические спектры  $\Delta R/R$ . Для систем первого типа экспериментальные и рассчитанные спектры  $\Delta R/R$  близки друг к другу, на основании чего авторы [95, 96] делают вывод о том, что оптические постоянные вышеприведенных адатомов близки к оптическим постоянным объемных металлов. Для систем второго типа экспериментальные и теоретические  $\Delta R/R$ ,  $\lambda$ -кривые значительно отличаются, т. е. отличаются и оптические постоянные адсорбированных слоев и объемных металлов [95, 96]. Как считают авторы [95], такое разграничение исследованных систем обусловлено полярностью связи субстрат—адсорбат, а сле-

довательно, и разностью работ выхода электрона субстрата и адсорбата.

В [97] методом дифференциальной спектроскопии отражения показано, что при адсорбции меди, таллия и свинца на золотом электроде спектры  $\Delta R/R$  в основном определяются не оптическими характеристиками монослоя адатомов, а изменением оптических постоянных поверхностного слоя золота в присутствии адатомов.

Авторы [98] методом эллипсометрии с модуляцией фазы и азимута показали, что для субмонослойных осадков таллия и серебра на золотом электроде при  $\theta \approx 0,5$  наблюдается структурный переход. В субмонослойной области происходит образование зародышей осаждаемого металла. Расчет поверхностной концентрации свободных электронов и времени релаксации по соотношениям Друде позволил определить, что частичный заряд на адатомах таллия равен 0,29, а для адатомов серебра он близок к нулю. С ростом  $\theta_{Ti}$  диффузность рассеяния электронов проводимости на поверхности электрода возрастает и при  $\theta_{Ti}=1$  проходит через максимум, тогда как для системы Au/Ag<sup>+</sup> зеркальность отражения электронов проводимости повышается при увеличении  $\theta_{Ag}$ .

Для системы Au/Pb<sup>2+</sup> методами эллипсометрии и спектроскопии отражения были определены оптические постоянные адатомов свинца при двух разных степенях заполнения [99, 100]. Было показано, что значения  $\epsilon_2'$  и  $\epsilon_2''$  адатомов Pb отличались от соответствующих величин для объемного металла, причем величина  $\epsilon_2''$  монослойного осадка была существенно выше, чем для слоя адатомов с  $\theta_{Pb}=0,5$ . Толщины же адатомных осадков оказались одинаковыми в обоих случаях. На основании полученных данных авторы [99, 100] пришли к выводу, что при  $\theta_{Pb}=0,5$  на поверхности золота образуется монослой ионов Pb<sup>+</sup>, который при больших отрицательных потенциалах превращается в монослой нейтральных адатомов. В то же время с помощью метода тонкослойной ячейки обнаружено, что образование субмонослойных осадков свинца на золоте протекает с полным переносом заряда при любых  $\theta_{Pb}$  [101, 102]. Такое противоречие, возможно, обусловлено тем, что обработка эллипсометрических данных по трехслойной модели приводит к ошибочным значениям оптических постоянных слоя адатомов.

#### 4. ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ

Изменение оптических свойств субстрата при образовании субмонослойных осадков металла сопровождается и изменением поверхностной проводимости. Этот эффект можно зафиксировать не только спектроскопическими методами, но и непосред-

ственно с помощью измерения сопротивления тонкопленочных электродов. Толщина последних должна быть того же порядка, что и длина свободного пробега электронов в металле, т. е.  $\sim 100\text{--}300 \text{ \AA}$ . Нижний предел связан с требованием сплошности и однородности пленки. Верхний предел обусловлен тем, что при увеличении толщины пленки вклад поверхности в проводимость уменьшается и затрудняется его экспериментальное определение.

Согласно классической теории свободных электронов, удельная электропроводность объемного металла  $\sigma$ :

$$\sigma = Ne_0^2 \tau / m^* \quad (1)$$

где  $N$  — количество свободных электронов в единице объема;  $e_0$  — заряд электрона;  $\tau$  — время между столкновениями электрона с кристаллической решеткой;  $m^*$  — эффективная масса электрона.

При изменении концентрации свободных электронов  $\Delta N$  в пленке

$$\Delta \sigma / \sigma = \Delta N / N \quad (2)$$

Это соотношение впервые было получено в [103]. Изменение концентрации свободных электронов может быть обусловлено изменением плотности свободного заряда при сдвиге потенциала электрода (эффект поля) и адсорбцией атомов и молекул на поверхности электрода. В последнем случае

$$\Delta \sigma / \sigma = \Delta N / N = \kappa \cdot n / N \quad (3)$$

где  $n$  — количество атомов или молекул, адсорбированных на единице поверхности;  $\kappa$  — коэффициент пропорциональности. Величина  $\kappa$  может быть как больше, так и меньше нуля, в зависимости от того, донорными или акцепторными свойствами обладает адсорбат. В то же время адсорбированные частицы могут приводить к изменению механизма отражения электронов проводимости от поверхности пленки, т. е. действовать как рассеивающие центры (эффект незеркального рассеивания электронов проводимости) [104]. В этом случае можно ожидать изменения проводимости тонкопленочного электрода и при отсутствии заметного переноса заряда между субстратом и адсорбатом. Аналогичным образом будут действовать и специфически адсорбированные ионы.

Авторами [104] показано, что как адсорбция  $J^-$ , так и адсорбция  $Cs^+$  уменьшают проводимость тонкопленочного золотого электрода. Уменьшение проводимости наблюдалось также при специфической адсорбции анионов  $Cl^-$ ,  $Vg^-$  и  $J^-$  на тонких пленках платины и родия [105], причем этот эффект возрастал в ряду  $Cl^- < Vg^- < J^-$ , что соответствует повышению специфической адсорбируемости анионов на Pt и Rh. Уменьшение  $\sigma$  трактовалось с точки зрения сдвига потенциала нулевого заряда (ПНЗ) платины и родия в отрицательную сторону при специ-

фической адсорбции анионов. Следует отметить, что между экспериментальными и рассчитанными на основании зависимости плотности свободного заряда от потенциала электрода  $\Delta \sigma / \sigma$   $E$ -кривыми наблюдалось полуколичественное соответствие. Это указывает на то, что при адсорбции слабо адсорбирующихся анионов на металлах платиновой группы основной вклад в изменение поверхностной проводимости вносит эффект поля. В присутствии катионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  величина  $\sigma$  тонкопленочных Pt- и Rh-электродов повышалась [105], однако катионы  $Tl^+$  приводили к снижению  $\sigma$ . Небольшой рост поверхностной проводимости платины при адсорбции  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , а также  $In^{3+}$  [106] связывался авторами с эффектом поля.

Адаомы меди приводят к значительному увеличению проводимости тонкопленочных платинового и родиевого электродов [53, 107, 108], что объяснялось переходом валентных электронов адатомов в зону проводимости субстрата. В области низких и средних заполнений зависимость  $\Delta \sigma / \sigma - \theta_{Cu}$  была линейной. При  $\theta_{Cu}$ , близких к единице, адатомы меди мало влияли на поверхностную проводимость субстрата. Увеличение  $\sigma$  происходило также при адсорбции меди на золоте [109], тогда как в присутствии адатомов свинца проводимость тонкопленочного Au-электрода уменьшалась при увеличении  $\theta_{Pb}$ , проходила через минимум, а затем возрастала [109, 110]. Такой характер изменения  $\sigma$  в зависимости от  $\theta_{Pb}$  был обусловлен, как считают авторы, тем, что при низких  $\theta_{Pb}$  основной вклад в  $\sigma$  вносит изменение механизма рассеяния электронов проводимости адатомами свинца на поверхности электрода. При высоких  $\theta_{Pb}$  этот эффект достигает насыщения и повышение проводимости определяется увеличением количества свободных электронов в пленке.

В «двойнослойной» области потенциалов адатомы олова несколько увеличивали проводимость тонкопленочного Pt-электрода, однако при больших катодных потенциалах величина  $\sigma$  уменьшалась даже после того, как заполнение поверхности субстрата адатомами достигало монослойного [33]. Изменение проводимости почти не зависело от концентрации Sn(IV) в растворе и для не слишком больших времен подчинялось параболическому закону, причем коэффициент пропорциональности уменьшался с ростом потенциала электрода. Такой эффект трактовался с точки зрения образования поверхностного сплава в системе Pt/Sn(IV) при потенциалах, близких к равновесному потенциалу системы Sn/Sn(IV) [33].

## 5. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СУБМОНОСЛОЕВ

Предполагая, что активность субмонослоя линейно зависит от степени заполнения поверхности адатомами  $\theta_M$ , авторы [2] получили следующее выражение, аналогичное уравнению Нерн-



ста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Mz^+} \cdot f_{Mz^+}}{f_M \cdot \theta_M} \quad (4)$$

При этом предполагалось, что образование адатомов протекает с полным переносом заряда:



В уравнении (4)  $E_0$  — стандартный потенциал системы  $M/M^{z+}$ ,  $f_{Mz^+}$  и  $c_{Mz^+}$  — коэффициент активности и концентрация ионов  $M^{z+}$  в растворе,  $f_M$  — коэффициент активности металла в субмонослое. Так как на разных субстратах область существования субмонослоев одного и того же металла различна, то коэффициент активности адатомов зависит от природы субстрата. Из уравнения (4) следует, что при изменении активности ионов  $M^{z+}$  в растворе на порядок изотермы адсорбции  $\theta_M - E$  при 25° С должны сдвигаться на  $58/z$  мВ. Если адсорбция протекает с частичным переносом заряда:



то, согласно [161],

$$E = E_0 + \frac{RT}{(z - \delta)F} \ln \frac{c_{Mz^+} \cdot f_{Mz^+}}{\theta_M^{\delta+} \cdot f_M} \quad (7)$$

Поскольку  $(z - \delta) < z$ , то в этом случае следует ожидать более значительного сдвига  $\theta_M - E$  изотерм адсорбции.

Экспериментальные данные для ряда систем показывают, что сдвиг изотерм адсорбции в пределах ошибки опыта равен  $58/z$  мВ [101, 133, 138, 161]. Это дает косвенное доказательство того, что при образовании субмонослоя происходит полный перенос заряда.

Согласно [165, 166], для описания зависимости активности адатомов от заполнения следует использовать соотношение:

$$a_M = a_{\infty} \cdot [1 - \exp(-\xi Q)] \quad (8)$$

т. к. в этом случае исключается разрыв производной  $\partial f_M / \partial E$  при равновесном потенциале системы  $M/M^{z+}$ . Здесь  $a_{\infty}$  — активность фазового осадка (в случае металлических осадков  $a_{\infty} = 1$ );  $Q$  — заряд, эквивалентный количеству образовавшегося осадка;  $\xi$  — постоянная, зависящая от природы субстрата и адсорбата. В [165, 166] эта зависимость не получила детального обоснования.

В общем случае, справедливо следующее термодинамическое соотношение [11]:

$$ze [E(\theta) - E_{M/M^{z+}}] = \mu_{ad}^{\delta+} - \mu_M \quad (9)$$

где  $\mu_{ad}^{\delta+}$  — химический потенциал адатомов,  $\mu_M$  — химический потенциал объемного металла. Таким образом, в теоретическом плане задача сводится к нахождению зависимости  $\mu_{ad}^{\delta+}$  от степени заполнения поверхности электрода адсорбатом.

## 6. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АДАТОМОВ

В потенциостатических условиях возникновение или удаление поверхностного избытка адатомов  $\Gamma_M$  сопровождается протеканием через электрод количества электричества  $q$  и может быть охарактеризовано формальным (или термодинамическим) коэффициентом переноса заряда [169—173]:

$$\gamma = \frac{1}{F} \cdot \left( \frac{\partial q}{\partial \Gamma_M} \right)_E = \frac{1}{F} \cdot \left( \frac{\partial \mu_{Mz^+}}{\partial E} \right)_{\Gamma_M} \quad (10)$$

В работах [169—171] величина  $\gamma$  была названа «валентностью электросорбции». В действительности, как было показано в [172, 173], использование этого термина может ввести в заблуждение, поскольку  $\gamma$  отражает не только истинный (или микроскопический) коэффициент переноса заряда при образовании адатома из иона, но и все остальные эффекты, вызванные введением адатома в поверхностный слой, в частности изменение структуры двойного электрического слоя. Так, например, адсорбция молекул органического вещества на поверхности электрода в потенциостатических условиях, как правило, требует пропускания некоторого количества электричества вследствие того, что приводит к изменению емкости двойного слоя, однако при этом истинный коэффициент переноса заряда может быть равен нулю. Термин «формальный коэффициент переноса заряда» был рекомендован для использования ИЮПАК.

В принципе для описания хемосорбционных процессов могут быть введены формальные коэффициенты переноса заряда, характеризующие образование адсорбированной частицы из окисленной формы ( $n_1$ ) и из восстановленной формы ( $n_2$ ) вещества в растворе:

$$n_1 = (\partial \Gamma_R / \partial \Gamma_{\Sigma})_E \quad (11)$$

$$n_2 = (\partial \Gamma_O / \partial \Gamma_{\Sigma})_E \quad (12)$$

где  $\Gamma_O$  и  $\Gamma_R$  — гиббсовские адсорбции окисленной и восстановленной форм,  $\Gamma_{\Sigma} = \Gamma_O + \Gamma_R$ .

На основании модельных представлений [169—171] было показано, что значение  $\gamma$  при ПНЗ ( $\gamma_N$ ) связано с частичным зарядом на адатомах следующим соотношением:

$$\gamma_N = gz - (z - \delta) \cdot (1 - g) + K_{ad} - v \cdot K_w \quad (13)$$

где  $g$  — геометрический фактор, определяемый проникновением адсорбата в двойной слой;  $\nu$  — количество молекул воды, вытесняемых адатомом с поверхности субстрата;  $K_{ад}$  и  $K_W$  — вклады диполей адатомов и молекул воды в скачок потенциала на границе электрод/раствор. Как считают авторы [170, 171], величиной  $K_{ад} \sim \nu \cdot K_W$  можно пренебречь, тогда

$$\gamma_N \approx gz - (z - \delta) \cdot (1 - g). \quad (14)$$

Оценив величину  $g$  из модельных представлений, по уравнению (14) можно рассчитать и  $\delta$ . Необходимо отметить один предельный случай. Если частичный заряд адатомов равен нулю (т. е. их можно отнести к металлической обкладке двойного слоя), то  $g = 1$  и  $\gamma_N = z$ .

Экспериментальные методы определения формальных коэффициентов переноса заряда основаны на одновременном изменении заряда, затрачиваемого на адсорбцию или десорбцию, и количества адсорбированных или десорбированных адатомов.

Наиболее надежные результаты позволяет получить метод тонкослойной ячейки, предложенный впервые в [174]. Основная часть ячейки состоит из двух плоскопараллельных электродов с независимой регулировкой потенциала. Электроды отстоят друг от друга на расстоянии около 50 мкм. Один электрод (генераторный) изготовлен из металла, адатомы которого осаждаются на втором электроде (рабочем). Генераторный электрод должен быть обратим по ионам  $M^{z+}$ . На рабочий электрод накладывается потенциал требуемой формы (как правило, используется линейная развертка потенциала), а потенциал генераторного электрода поддерживается постоянным для обеспечения одной и той же концентрации ионов  $M^{z+}$  в растворе в ходе процесса. Заряд  $q$ , затрачиваемый на адсорбцию  $\Gamma_M$  адатомов на рабочем электроде, определяется следующим образом:

$$q = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\nu} \int_{E_{\Gamma=0}}^E (I - I_{\phi}) dE, \quad (15)$$

где  $A$  — истинная поверхность рабочего электрода,  $E_{\Gamma=0}$  — потенциал, при котором  $\Gamma_M = 0$ ,  $I$  — ток, регистрируемый на рабочем электроде при образовании субмонослойного покрытия,  $I_{\phi}$  — ток на рабочем электроде в электролите фона,  $\nu$  — скорость, протекающему на генераторном электроде,  $I_{\Gamma}$  — скорость развертки потенциала. Величину  $\Gamma_M$  можно вычислить по

$$\Gamma_M(E) = \frac{1}{zF \cdot A} \cdot \frac{1}{\nu} \int_{E_{\Gamma=0}}^E I_{\Gamma} \cdot dE, \quad (16)$$

и при этом

$$\gamma = \frac{1}{F} \cdot \frac{q}{\Gamma_M}$$

Высокая точность и воспроизводимость этого метода обусловлена тем, что загрязнения не оказывают существенного влияния на получаемые результаты вследствие чрезвычайно малого объема электролита в рабочей части ячейки.

Этим методом было показано, что при адсорбции  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  на  $Ag$  [68, 134],  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  на  $Au$  [102, 134, 137, 138],  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  на  $Cu$  [134],  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  на  $Bi$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^+$  на  $Sn$  и  $Cd^{2+}$  на  $Pb$  [134] из растворов, не содержащих поверхностноактивных анионов,  $\gamma \approx z$ . Отсюда следует, что адатомы адсорбируются практически с полным переносом заряда. В растворах поверхностноактивных электролитов  $\gamma$  превышает  $z$  [70, 71, 154], что связывают с конкурентной адсорбцией адатомов и анионов.

Величину  $\gamma$  можно определить и методом вращающегося дискового электрода с кольцом. При этом на диске задается линейная развертка потенциала, а на кольце поддерживается постоянный потенциал, при котором происходит разряд ионов  $M^{z+}$  в режиме предельного тока. Протекающий на дисковом электроде ток позволяет найти заряд, затрачиваемый на десорбцию адатомов:

$$q = \frac{1}{A_d} \cdot \frac{1}{\nu} \int_E^{E_{\Gamma=0}} (I_d - I_d^{\phi}) dE, \quad (17)$$

где  $A_d$  — истинная поверхность дискового электрода,  $I_d$  — ток на диске в растворе, содержащем ионы  $M^{z+}$ ,  $I_d^{\phi}$  — ток на диске в электролите фона. Количество десорбированных адатомов можно определить по току на кольце при десорбции  $M_{ад}$  с поверхности дискового электрода:

$$\Gamma_M = \frac{1}{zF \cdot A_d} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{\nu} \int_E^{E_{\Gamma=0}} (I_k - I_k^0) dE, \quad (18)$$

где  $I_k$  — ток на кольце в рабочем растворе при десорбции адатомов на диске,  $I_k^0$  — ток на кольце в рабочем растворе, когда электродные реакции на диске не протекают,  $N$  — коэффициент, зависящий только от геометрии электрода.

Этот метод применим для разбавленных растворов. В [22] показано, что для адатомов  $Cu$  на  $Pt$   $\gamma = 1,8$ . Неожиданно низкое значение  $\gamma = 0,6$  при  $\theta_{Ag} < 0,5$  было получено для системы  $Au/Ag^+$  [28]. Величина  $\gamma$  достигала значения, равного единице, только при заполнениях, превышающих монослойное. Полученные низкие значения  $\gamma$ , особенно для системы  $Au/Ag^+$ , возмож-

но, обусловлены тем, что метод дискового электрода с кольцом в ряде случаев дает завышенные значения поверхностного избытка адатомов. Это может наблюдаться, например, в том случае, когда на адатомах  $M_{ад}$  происходит адсорбция ионов  $M^{z+}$ . Тогда при десорбции субмонослоя  $M_{ад}$  с дискового электрода в раствор будут переходить и адсорбированные катионы  $M^{z+}$ , что увеличит количество ионов  $M^{z+}$ , переносимых к кольцу, и приведет к получению завышенного значения  $\Gamma_M$ .

Для электродов с развитой поверхностью адсорбцию адатомов можно измерить аналитическими или радиохимическими методами. Однако и в этом случае, как и в методе вращающегося дискового электрода с кольцом, приходится ограничиваться разбавленными растворами. Методом радиоактивных индикаторов было показано, что при адсорбции  $Ag^+$  на Pd/Pt-электроде  $\gamma = 1$  [151, 152].

В литературе описан еще один метод определения  $\gamma$  для гладких электродов. Если скорость адсорбции  $M_{ад}$  лимитируется диффузией ионов  $M^{z+}$ , то в потенциостатическом режиме при условии выполнимости изотермы Генри и небольших временах количество адсорбированных адатомов линейно зависит от  $t^{1/2}$ . Следовательно, определяя зависимость заряда от времени, можно рассчитать  $\gamma$ . Этот метод, строго говоря, применим только для разбавленных растворов и небольших степеней заполнения. Однако на практике его распространяют и на средние заполнения. Метод требует доказательства того факта, что скорость процесса ограничена диффузией. Для этого поступают следующим образом. Экспериментально установлено, что для ряда систем адсорбат/адсорбент наблюдается линейная зависимость нормализованного изменения коэффициента отражения  $\Delta R/R$  или поверхностной проводимости  $\sigma$  от степени заполнения. В этом случае линейность зависимости  $\Delta R/R \sim t^{1/2}$  или  $\sigma \sim t^{1/2}$  свидетельствует о диффузионном характере процесса. В принципе можно воспользоваться и другими *in situ* физическими методами, для которых характерна аналогичная зависимость регистрируемого сигнала от  $\theta_M$ . Таким способом были определены величины  $\gamma$  при адсорбции анионов  $Cl^-$  [175] и  $Br^-$  [109, 176] на Au-электроде. Для системы Au/ $Bi^{3+}$  было получено значение  $\gamma = 2,6$ , которое не зависело от потенциала адсорбции [135].

При адсорбции Cu на Pt, согласно данным [162],  $\gamma$  уменьшается с ростом  $\theta_{Cu}$ . Это противоречит результатам, полученным для напыленных осадков металлов, частичный заряд адатомов которых наибольший для  $\theta_M \rightarrow 0$ , а при  $\theta_M = 1$  понижается до нуля.

Частичный перенос заряда с адсорбента на субстрат при образовании субмонослоя возможен вследствие разных значений электроотрицательностей адатомов и субстрата. Если электроотрицательность субстрата  $\chi_S$  выше электроотрицательности ад-

сорбата  $\chi_M$ , то происходит поляризация связи M—S и появление частичного заряда на адатомах.

В [167, 168] была сделана попытка связать  $\delta$  с разностью электроотрицательностей субстрата и адсорбата  $\Delta\chi = \chi_S - \chi_M$ . При этом предполагалось, что систему субмонослойный осадок — субстрат можно рассматривать как совокупность поверхностных молекул MS, состоящих из атома адсорбата и поверхностного атома субстрата. Если допустить, что и для таких поверхностных молекул справедливо эмпирическое уравнение Полинга, связывающее смещение электронного облака в двухатомной молекуле в газовой фазе с разностью электроотрицательностей атомов, то

$$1 - \delta/z = \exp[-b(\Delta\chi)^2], \quad (19)$$

где  $b$  — эмпирический коэффициент, равный для молекулы в газовой фазе 0,25.

В полярных средах величина  $b$  должна быть больше, так как гидратация (а в общем случае — сольватация) частично заряженных адатомов будет приводить к их стабилизации. В [167, 168] было показано, что в системах с  $|\Delta\chi| < 0,5$  следует ожидать адсорбцию с практически полным переносом заряда ( $\delta \approx 0$ ) и образованием ковалентной связи субстрат—адсорбат. При  $0,5 < |\Delta\chi| < 1,0$  должен происходить частичный перенос заряда ( $\delta > 0$ ) при адсорбции, а для  $|\Delta\chi| > 1,0$  катионы металлов будут адсорбироваться электростатически без переноса заряда ( $\delta = z$ ).

Особый интерес представляют пока еще немногочисленные попытки изучения адатомных слоев прямыми методами. В [111] методом мессбауэровской спектроскопии (*in situ*) обнаружили, что спектр субмонослойных и монослойных осадков олова на платине аналогичен спектру металлического олова. Этот результат был одним из первых непосредственных доказательств того, что адатомы, осажденные при недонапряжении, имеют металлический, а не ионный характер. Линия мессбауэровского резонансного поглощения атомов олова занимала промежуточное положение между соответствующими линиями металлического олова и сплава Pt—Sn. При переходе от субмонослойного осадка к монослойному, а затем к металлическому олову площадь под спектром уменьшалась. Это свидетельствует о том, что связь Sn—Pt прочнее, чем связь Sn—Sn, и что прочность связи Sn—Pt возрастает при уменьшении  $\theta_{Sn}$ . Из изменения химического сдвига при переходе от субмонослойных осадков к монослойным был сделан вывод, что при низких  $\theta_{Sn}$  адатомы расположены ближе к поверхности платины, чем в случае полного монослоя.

В то же время согласно данным [29] при увеличении потенциала Pt-электрода частичный заряд адатомов  $Sn^{2+}$  возрастает и достигает значения  $\delta = 1,4$  для  $E_r = 0,6$  В. Величина  $\delta$

определялась по заряду, затрачиваемому на десорбцию адатомов, и по адсорбции олова, найденной по уменьшению количества адсорбированного водорода. Такая разница обусловлена скорее всего тем, что при  $E_r > 0,4$  В на адатомах олова адсорбируется кислород. Окисление адатомов олова должно приводить к уменьшению заряда, идущего на их десорбцию, и получению завышенного значения  $\delta$ .

Для определения состояния адатомов меди и серебра на Pt-электроде в [112, 113] применили метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Сопоставляя значения энергий уровней  $2p_{3/2}$  Cu и  $3d_{5/2}$  Ag электрохимических и напыленных субмонослойных осадков этих металлов с соответствующими значениями для металлических меди и серебра, авторы пришли к выводу, что  $Cu^{2+}$  и  $Ag^+$  адсорбируются на платиновом электроде с полным переносом заряда. Спектры показали также наличие на поверхности платины адсорбированных молекул воды и сульфат-ионов и полное отсутствие катионов  $Cu^{2+}$  и  $Ag^+$ .

Методом полевой ионной микроскопии (ex situ) изучено распределение адатомов меди на поверхности поликристаллического платинового электрода [414]. При  $\theta_{Cu} \approx 1/3$  обнаружены отдельные хаотически распределенные адатомы меди и кластеры, состоящие в среднем из 20 атомов. Кластеры беспорядочно расположены по отношению к структуре субстрата. На поверхности платины присутствуют также хаотически распределенные кислородсодержащие частицы.

## 7. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ АДАТОМОВ

Зависимость степени заполнения поверхности субстрата адатомами от потенциала электрода определяется видом изотермы адсорбции. Для энергетически однородной поверхности субстрата при отсутствии взаимодействия в адсорбированном слое следует ожидать выполнения изотермы Лэнгмюра:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Bc, \quad (20)$$

где  $B$  — константа адсорбционного равновесия, зависящая от потенциала:

$$B = B_0 \cdot \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right).$$

При взаимодействии адатомов в адсорбированном слое их адсорбция должна подчиняться изотерме Фрумкина:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(-2a\theta) = Bc, \quad (21)$$

где  $a$  — аттракционная постоянная.

Для описания адсорбции адатомов можно использовать изотермы Генри, Фольмера, Гельфанда — Фриша — Лебовица, Парсонса, Флори—Хаггинса:

$$\theta = Bc, \quad (22)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = Bc, \quad (23)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] = Bc, \quad (24)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] \cdot \exp(-2a\theta) = Bc, \quad (25)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} \cdot \exp(-2a\theta) = Bc, \quad (26)$$

где  $x$  — отношение площадей, занимаемых на поверхности электрода адатомом и молекулой растворителя.

Наиболее распространенным методом исследования электрохимии субмонослойных осадков является, как уже указывалось, метод циклической вольтамперометрии. При достаточно низких скоростях развертки потенциала он позволяет получить практически равновесные кривые десорбции, которые с точностью до постоянного множителя совпадают с дифференциальными изотермами адсорбции  $d\theta/dE = E$ :

$$i = -Q_M \cdot v \cdot d\theta/dE, \quad (27)$$

где  $Q_M$  — заряд, затраченный на образование монослоя адатомов,  $v$  — скорость развертки потенциала.

Следует отметить, что дифференциальные изотермы адсорбции значительно информативнее интегральных изотерм. Наиболее важными характеристиками дифференциальных изотерм адсорбции являются потенциал пика десорбции  $E_p$ , полуширина пика  $\delta_{1/2}$  и его симметрия.

Выразить в явном виде зависимость  $d\theta/dE$  от потенциала можно только в случае наиболее простых изотерм Генри и Лэнгмюра, для других изотерм адсорбции это сделать не удается. Для них, однако, можно получить выражение  $d\theta/dE$  в виде функции от степени заполнения  $\theta$ . Так как вышеприведенные изотермы адсорбции имеют вид:

$$f(\theta) = B(E) \cdot c,$$

то

$$\frac{df}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dE} = c \cdot \frac{dB}{dE} = -\frac{zF}{RT} Bc = -\frac{zF}{RT} \cdot f(\theta)$$

и

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{f(\theta)}{df(\theta)/d\theta} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{1}{d \ln f(\theta)/d\theta}. \quad (28)$$

Дифференциальные изотермы адсорбции имеют следующий вид:

Изотермы:  
Лэнгмюра

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \theta(1-\theta) = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{B_0 c \cdot \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right)}{\left[1 + B_0 c \cdot \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right)\right]^2}, \quad (29)$$

Фрумкина

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)}, \quad (30)$$

Генри

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot B_0 c \cdot \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right), \quad (31)$$

Фольмера

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \theta(1-\theta)^2, \quad (32)$$

Гельфанда—Фриша—Лебовица

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)^2}{1+\theta}, \quad (33)$$

Парсонса

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)^2}{1+\theta-2a\theta(1-\theta)^2}, \quad (34)$$

Флори—Хаггинса

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{zF}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1+(x-1)\theta-2a\theta(1-\theta)}. \quad (35)$$

Зависимость  $d\theta/dE-E$  можно получить, вычисляя по уравнениям (29)—(35) величины  $d\theta/dE$ , а по уравнениям (20)—(26) соответствующие им значения потенциала  $E$  при заданных степенях заполнения  $\theta$ .

Как следует из уравнения (29), дифференциальной изотерме Лэнгмюра соответствует симметричный пик с полушириной  $\delta_{1/2} = 88/z$  мВ (рис. 4а). В случае изотермы Фрумкина притягательное взаимодействие между адатомами металла ( $a > 0$ ) стабилизирует субмонослойный осадок, что приводит к сдвигу пика десорбции в анодную сторону и уменьшает его полуширину, тогда как отталкивательное взаимодействие между адатомами ( $a < 0$ ) сдвигает пик в катодном направлении и увеличивает  $\delta_{1/2}$  (рис. 4а). Аттракционной постоянной  $a > 2$  соответствует фазовый переход первого порядка, проявляющийся в разрыве  $\theta, E$ -изотерм адсорбции и бесконечно большом пике десорбции с полушириной  $\delta_{1/2} \rightarrow 0$ .

В отличие от изотермы Лэнгмюра дифференциальные изотермы адсорбции Фольмера и Гельфанда—Фриша—Лебовица несим-

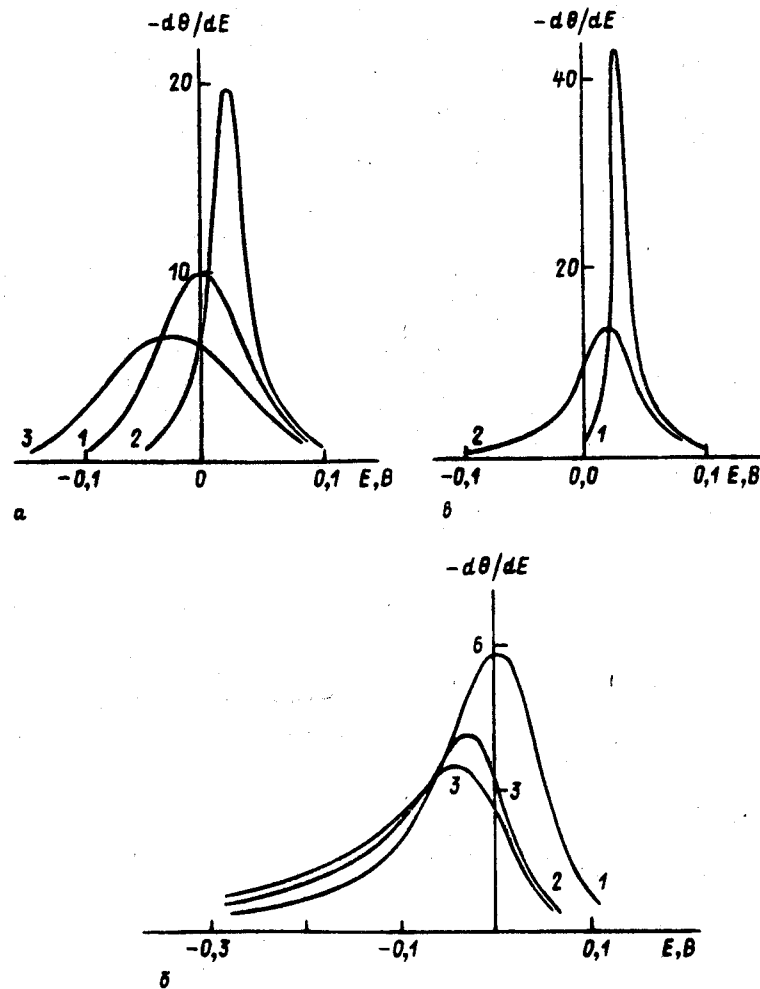


Рис. 4. Дифференциальные изотермы адсорбции:  
а) Лэнгмюра (1), Фрумкина  $a=1$  (2), Фрумкина  $a=-1$  (3); б) Фольмера (1), Гельфанда—Фриша—Лебовица (2), Парсонса  $a=1$  (3); в) Флори—Хаггинса  $a=1, x=0,5$  (1),  $a=1, x=1,5$  (2);  $B_0 c=1$

метричны с максимумами при  $\theta_p = 1/3$  и  $\theta_p = \frac{\sqrt{7}-2}{3}$ , соответственно (рис. 4б). Взаимодействие между адатомами влияет на положение и форму пика десорбции таким же образом, как и в случае изотермы Фрумкина, однако симметрия пика не меняется, т. е. значение степени заполнения  $\theta_p$ , при котором функция  $d\theta/dE$  имеет максимум, не зависит от взаимодействия между адатомами. Это положение справедливо для всех изотерм ад-

сорбции, в которых член, учитывающий взаимодействие в адсорбированном слое, имеет вид  $\exp(-2a\theta)$ . Симметрия пика дифференциальной изотермы Флори—Хэггинса зависит от величины  $x$ :  $\theta_p = \frac{1}{1+\sqrt{x}}$  (рис. 4в). Когда  $x > 1$   $\theta_p < 1/2$ , для  $x < 1$   $\theta_p > 1/2$ . Последний случай является уникальным для всех рассмотренных изотерм адсорбции, так как они дают или симметричный пик, или пик с более пологой катодной ветвью.

Все вышесказанное относится к адсорбции адатомов с полным переносом заряда. Если же адатомы имеют частичный заряд, т. е. их адсорбция описывается уравнением (6), то форма равновесных кривых десорбции изменяется. В [177, 178] показано, что даже, если пренебречь взаимодействием между частично заряженными адатомами (в этом случае для описания их адсорбции можно использовать изотерму Лэнгмюра), то полуширина пика десорбции увеличивается а величина тока в точке максимума уменьшается. Оба эти эффекта выражены сильнее для больших частичных зарядов адатомов.

Если взаимодействие между адатомами описывать в виде кулоновского взаимодействия их частичных зарядов, то величина электростатической энергии адсорбированного слоя с учетом сил отталкивания только между ближайшими соседями равна [178]:

$$G_{эл} = \frac{n}{2} \cdot \frac{(\delta e)^2}{r} \cdot \theta^{1/2}, \quad (36)$$

где  $n$  — координационное число двумерной решетки адсорбата,  $r$  — расстояние между адатомами в монослое. Интегральная и дифференциальная изотермы адсорбции будут иметь следующий вид [12]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left[\frac{n}{4} \cdot \frac{(\delta e)^2}{r \cdot kT} \cdot \theta^{-1/2}\right] = B_0 c \cdot \exp\left[-\frac{(z-\delta)FE}{RT}\right], \quad (37)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{(z-\delta)F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-g_1\theta^{-1/2}(1-\theta)}, \quad g_1 = \frac{n}{8} \cdot \frac{(\delta e)^2}{r \cdot kT}. \quad (38)$$

Если взаимодействие частично заряженных адатомов рассматривать как взаимодействие диполей, образованных зарядом на адатоме и зарядом-изображением, то электростатическая энергия адсорбированного слоя с учетом сил отталкивания только между ближайшими соседями составит [178]:

$$G_{эл} = \frac{n}{2} \cdot \frac{(\delta e)^2 \cdot 4l^2}{r^3} \cdot \theta^{3/2}, \quad (39)$$

где  $l$  — расстояние между центром заряда адатома и поверхностью электрода. Соответствующие этой энергии интегральная и диф-

ференциальная изотермы адсорбции имеют вид [12]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left[3n \cdot \frac{(\delta e)^2 \cdot l^2}{kT \cdot r^3} \cdot \theta^{1/2}\right] = B_0 c \cdot \exp\left[-\frac{(z-\delta)F \cdot E}{RT}\right], \quad (40)$$

$$\frac{d\theta}{dE} = -\frac{(z-\delta)F}{RT} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1+g_2\theta^{1/2}(1-\theta)}, \quad g_2 = 3n \cdot \frac{(\delta e)^2 \cdot l^2}{kT \cdot r^3}. \quad (41)$$

Дифференциальные изотермы адсорбции, полученные при численном решении уравнений (37), (38) и (40), (41), несимметричны, их максимум соответствует значениям  $\theta_p < 0,5$  (рис. 5). Полуширина пика десорбции значительно превышает 88/z мВ и увеличивается с ростом  $\delta$ , а значение  $d\theta/dE$  в точке максимума при этом уменьшается.

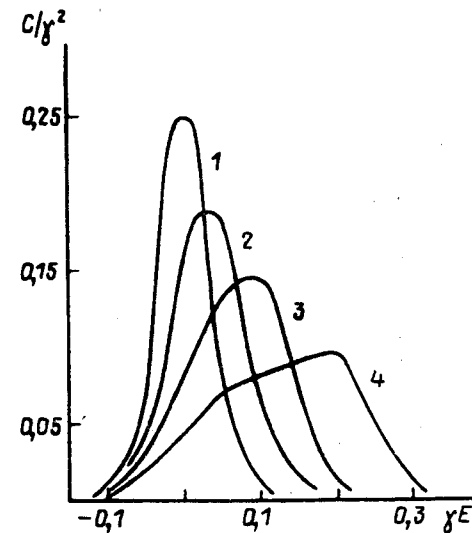


Рис. 5. Зависимость приведенной pseudоемкости  $C/\gamma^2$  от приведенного потенциала  $\gamma E$  при учете диполь-дипольного взаимодействия в адсорбированном слое:

1)  $g_2=0$ ; 2)  $g_2=1,33$ ; 3)  $g_2=2,07$ ; 4)  $g_2=6,67$  [178]

Для энергетически неоднородной поверхности электрода картина существенно усложняется. Если поверхность субстрата можно разделить на несколько участков, на каждом из которых энергию адсорбции можно считать постоянной, то изотерма адсорбции будет представлять собой суперпозицию нескольких изотерм Лэнгмюра, Фрумкина или других, а на равновесной кривой десорбции появится несколько пиков. В случае равномерно неоднородной поверхности электрода адсорбция адатомов должна подчиняться изотерме Темкина, которая в области

средних заполнений описывается следующим уравнением:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_{M^{z+}} - \frac{zF}{Q} \cdot E + \text{const}, \quad (42)$$

где  $Q$  — разность теплот адсорбции при  $\theta=0$  и  $\theta=1$ ,

$f = \frac{Q}{RT}$  — фактор неоднородности поверхности субстрата.

Характерной особенностью этой изотермы является линейность зависимости  $\theta-E$  в области средних заполнений. Следует отметить, что экспериментальные  $\theta, E$ -изотермы адсорбции практически для всех исследованных систем не являются строго линейными в области средних  $\theta$ . Линейность зависимости  $\theta - \lg c_{M^{z+}}$ , которая наблюдалась для отдельных систем [29, 53, 108, 161, 162], очевидно, не является однозначным критерием выполнимости изотермы Темкина, так как с достаточной степенью точности она может выполняться и для ограниченного количества адсорбционных состояний на поверхности субстрата. В пользу вышесказанного свидетельствуют и необычно высокие значения фактора неоднородности  $f$  при образовании субмонослойных осадков Cu на Pt [108], Pb и Ag на Au [161], несмотря на то, что адсорбированные частицы являются практически нейтральными.

В [179] рассмотрено влияние анионов на образование субмонослойных осадков. Адсорбция адатомов и анионов описывалась изотермой Фрумкина с учетом взаимодействия между этими частицами:

$$\frac{\theta_M}{1-\theta_M-\theta_A} \cdot \exp(-2a_{11}\theta_M - 2a_{12}\theta_A) = B_{0,M} \cdot c_{M^{z+}} \cdot \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right), \quad (43)$$

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_M-\theta_A} \cdot \exp(-2a_{22}\theta_A - 2a_{12}\theta_M) = B_{0,A} \cdot c_A \cdot \exp(bE), \quad (44)$$

где  $\theta_M$  и  $\theta_A$  — степени заполнения поверхности электрода адатомами металла и анионами,  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  и  $a_{12}$  — аттракционные постоянные взаимодействия между адатомами, анионами, адатомами и анионами, соответственно,  $c_A$  — концентрация анионов в растворе,  $b$  — постоянная. Рис. 6 иллюстрирует влияние адсорбционных параметров анионов и взаимодействия между адатомами и анионами на дифференциальную изотерму адсорбции. Так, при определенных сочетаниях адсорбционных параметров полуширина равновесного пика адсорбции становится очень низкой. Притягательное взаимодействие между адатомами и анионами стабилизирует субмонослой адатомов и приводит к увеличению полуширины дифференциальной изотермы адсорбции, которая к тому же становится несимметричной. При этом катодная ветвь более пологая, чем анодная. Отталкивательное взаимодействие между адатомами и анионами дестабилизирует субмонослой адатомов и уменьшает полуширину

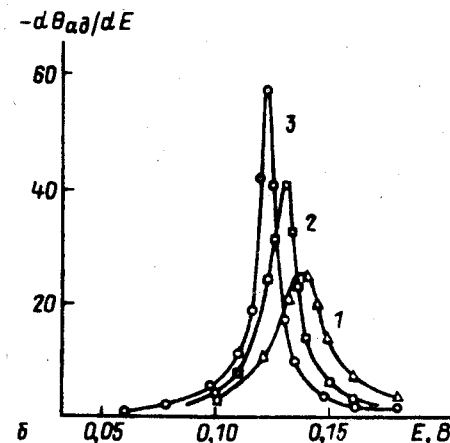
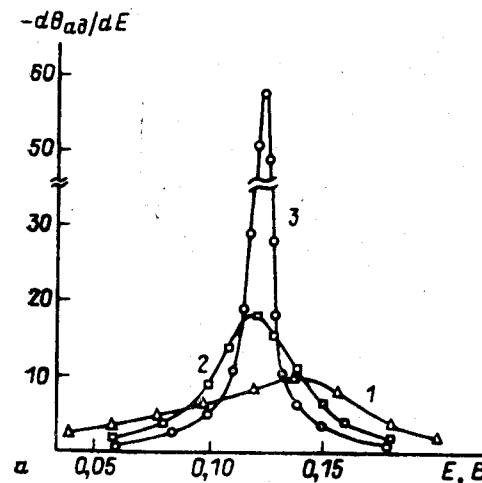


Рис. 6. Равновесные кривые десорбции адатомов: а) влияние взаимодействия между адатомами и анионами,  $B_{0,A}c_A=1$ ,  $a_{12}=1$  (1)  $a_{12}=0$  (2),  $a_{12}=-1$  (3); б) влияние  $B_{0,A}c_A$  на равновесные кривые десорбции адатомов  $a_{12}=-1$ ,  $B_{0,A}c_A=0,1$  (1),  $B_{0,A}c_A=0,5$  (2),  $B_{0,A}c_A=1$  (3),  $z=1$ ,  $B_{0,M}c_M=100$ ,  $a_{11}=1$ ,  $a_{22}=-1$  [179]

равновесного пика десорбции. Такое же влияние оказывает увеличение энергии адсорбции анионов и их концентрации в растворе, а также уменьшение отталкивательного взаимодействия между анионами. Полуширина дифференциальной изотермы адсорбции уменьшается с ростом производной  $d\theta_A/dE$  в области пика.

Адсорбция анионов мало влияет на потенциал равновесного пика десорбции адатомов, если константа адсорбционного рав-

новесия адатомов в присутствии анионов не изменяется [179]. Значительный сдвиг потенциалов пиков десорбции адатомов металлов при конкурентной адсорбции анионов, наблюдающийся для ряда систем, обусловлен, вероятно, уменьшением  $V_{0,м}$  вследствие изменения свойств поверхности субстрата при адсорбции анионов с переносом заряда.

В [180, 181] рассмотрена совместная адсорбция с полным переносом заряда двух катионов в предположении, что разноименные катионы адсорбируются на разных адсорбционных центрах и что адсорбция катионов обоих типов описывается изотермой Фрумкина с учетом взаимодействия между адатомами. В случае притягательного взаимодействия между разноименными адатомами ( $a_{12} > 0$ ) дифференциальная изотерма адсорбции катиона с наименьшей энергией адсорбции становится несимметричной с более пологой катодной ветвью. Для больших  $a_{12}$  равновесные пики десорбции могут слиться. Этот эффект наиболее отчетливо проявляется при отталкивании между одноименными адатомами. Отталкивательное взаимодействие между разноименными адатомами ( $a_{12} < 0$ ) приводит к увеличению разделения равновесных пиков десорбции. При  $a_{12} < 0$  и сильно отталкивательном взаимодействии более прочно адсорбированных катионов ( $a_{11} \leq -3$ ) дифференциальная изотерма адсорбции последних распадается на два пика [181].

## 8. МОДЕЛИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ

Прочность связи адатомов с субстратом зависит от природы последнего. В ряде работ была сделана попытка скоррелировать эту величину с работой выхода субстрата.

Авторы [182, 183] показали, что почти для тридцати систем выполняется следующая корреляция:

$$e \cdot \Delta E_p \approx 0,5 \cdot \Delta W_e, \quad (45)$$

где  $\Delta E_p$  — разность потенциалов пиков десорбции монослоя адатомов и фазового осадка металла. Если десорбции монослоя соответствует несколько пиков на потенциодинамической кривой, то выбирается наиболее анодный пик десорбции. Это соотношение достаточно хорошо выполняется для субмонослойных осадков на поликристаллических субстратах, однако при адсорбции адатомов на гранях монокристаллов наблюдаются значительные отклонения от уравнения (45).

В [182, 183] приводится следующее теоретическое обоснование полученного соотношения. Если предположить, что систему адсорбат—субстрат можно рассматривать как совокупность поверхностных молекул  $M_{ад}S$ , то энергия связи в таких молекулах должна равняться сумме ковалентного и ионного вкладов. В том случае, когда ковалентные составляющие энергий связи

$M_{ад}—S$  и  $M_{ад}—M$  незначительно отличаются друг от друга, разность энергий связи этих молекул будет определяться вкладом ионной связи молекулы  $M_{ад}S$ . Если за меру упрочения связи в  $M_{ад}S$  по сравнению с  $M_{ад}M$  выбрать величину  $\Delta E_p$ , то, поскольку в ряде случаев ионная составляющая энергии связи в двухатомных молекулах равна  $\Delta\chi$ ,

$$e \cdot \Delta E_p = \Delta\chi. \quad (46)$$

Эмпирически было показано, что электроотрицательность металлов и их работа выхода связаны между собой следующим соотношением [184, 185]:

$$\chi = 0,5 W_e - \text{const}. \quad (47)$$

Подстановка уравнения (47) в (46) приводит к выражению (45). Необходимо отметить, что равенство ковалентной составляющей энергии связи  $M_{ад}—S$  и  $M_{ад}—M$  следует ожидать только для *sp*-металлов, но вряд ли выполняется в случае образования сильной ковалентной связи вследствие перекрывания *d*-орбиталей.

Автор работы [186] предположил, что на анодной границе области потенциалов существования субмонослойных осадков связь между адатомами и субстратом ионная и, согласно циклу Левина—Гифтопулоса, разность энергий связи адатомов с субстратом  $M_{ад}^+—S$  и связи  $M_{ад}^+—M$  для фазового осадка металла адсорбата

$$U(M_{ад}^+—S) - U(M_{ад}^+—M) = e \cdot \Delta E_d = \Delta W_e, \quad (48)$$

где  $\Delta E_d$  — разность потенциала полной десорбции субмонослоя и равновесного потенциала системы  $M/M^{z+}$ . Для некоторых систем экспериментальные точки зависимости  $\Delta E_d - \Delta W_e$  довольно хорошо ложатся на прямую с единичным наклоном. Проверка этой корреляции затруднена тем обстоятельством, что надежно определить анодную границу области потенциалов адсорбции не всегда удается.

Брукенштейн с сотрудниками [164] получили следующее выражение для разности свободных энергий сублимации адатомов  $M_{ад}$  на инородном субстрате *S* и на фазовом осадке металла адсорбата *M*:

$$\Delta G_{суб}^{M_{ад}/S} - \Delta G_{суб}^{M_{ад}/M} = zF\Delta W_e - \Delta G_{к}^1 + \Delta G_{к} = \Delta G_{ад}^{\theta=0}, \quad (49)$$

где  $\Delta G_{к}^1$  и  $\Delta G_{к}$  — энергии конденсации ионов металла-адсорбата на субстрате *S* и фазовом осадке металла *M*, соответственно,  $\Delta G_{ад}^{\theta=0}$  — разность свободных энергий адатомов при  $\theta \rightarrow 0$  и системы  $M/M^{z+}$ . В уравнение (49) входят величины, которые нельзя определить экспериментально. Можно, однако, полагать, что  $\Delta G_{к}^1 \approx \Delta G_{к}$ , а величина  $\Delta G_{ад}^{\theta=0}$  пропорциональна  $\Delta E_d$ . Действительно, в [161] для ряда систем была получена линей-



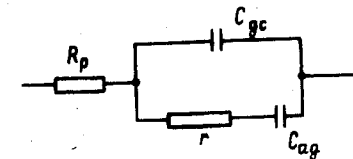
ная зависимость  $\Delta E_d - \Delta W_e$ , экстраполирующаяся в начало координат.

Были предприняты попытки создания квантово-механических моделей адсорбции адатомов с переносом заряда. В [187] рассмотрен закон изменения заряда изолированных адатомов, находящихся на поверхности простых металлов, в приближении самосогласованного поля при отсутствии внедрения адатомов в субстрат. В [188, 189] применялась модель Андерсона для описания электросорбции в предположении, что только одна орбиталь адатома взаимодействует с электронными уровнями субстрата. Учитывалось взаимодействие адатомов как с медленными, так и с быстрыми электронными модами растворителя. На основе этой модели проведен расчет переноса заряда при адсорбции ионов щелочных металлов, анионов галоидов и катионов металлов, образующих адатомные слои на инородных субстратах. Получено хорошее соответствие рассчитанных парциальных зарядов адсорбированных частиц и приведенных в литературе значений формальных коэффициентов переноса заряда. Основное влияние на перенос заряда оказывает величина энергии сольватации, вызывающая повышение парциального заряда. При кулоновском взаимодействии частично заряженных адсорбированных частиц увеличение степени заполнения приводит к уменьшению парциального заряда адатомов тем большему, чем ниже сольватирующая способность растворителя [189]. Кулоновское взаимодействие в адсорбированном слое, а следовательно, и деполаризация адатомов в значительной области малых и средних заполнений, а также низкой концентрации электролита фона мало зависит от структуры адсорбированного слоя [189]. Авторы работы [189] пришли к выводу, что коэффициент переноса заряда должен линейно возрастать с увеличением поверхностной концентрации адсорбата. В то же время, согласно [190], модифицированная модель Андерсона позволяет качественно объяснить и скачкообразное падение заряда адатомов до нуля при сдвиге потенциала в катодную сторону. Этот теоретический анализ относится к идеальным энергетически однородным поверхностям. При переходе к реальным поверхностям, особенно в случае равномерной неоднородности, закономерности переноса заряда становятся более сложными, что вытекает, в частности, из результатов дифференциальных изотопных методов [256].

### 9. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ОСАДКОВ

Для изучения кинетики образования субмонослоев применяются, главным образом, четыре метода: ступени тока, измерения импеданса, циклической вольтамперометрии и программируемых импульсов потенциала.

Метод ступени тока для изучения адсорбции адатомов впервые был применен авторами [191]. Он заключается в том, что на электрод, предварительно выдерживаемый при постоянном потенциале, накладывается импульс тока прямоугольной формы. Если адсорбция и десорбция адатомов лимитируется стадией переноса заряда, то в первом приближении процесс соответствует эквивалентной схеме Долина—Эршлера [192]:



где  $R_p$  — сопротивление раствора,  $r$  — сопротивление стадии переноса заряда,  $C_{dc}$  — емкость двойного электрического слоя,  $C_{ad}$  — адсорбционная емкость.

Такой эквивалентной схеме отвечают переходные  $\eta, \tau$ -кривые, приведенные на рис. 7. Перенапряжение процесса определяется следующим образом: «двойнослойный» (1) и «адсорб-

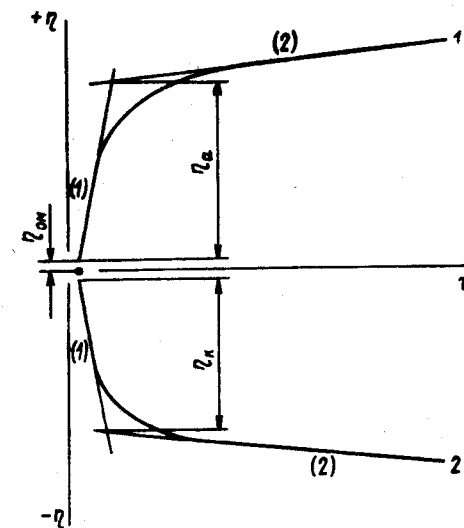


Рис. 7.  $\eta, \tau$ -Кривые десорбции (1) и адсорбции (2) адатомов меди на поликристаллическом рódioвом электроде [156]

ционный» (2) участки  $\eta, \tau$ -кривых экстраполируются до пересечения, из полученного значения перенапряжения вычитается омический скачок потенциала. Далее из tafelевских зависимостей  $\lg i - \eta$  можно найти ток обмена и коэффициенты переноса катодной и анодной реакций (рис. 8).

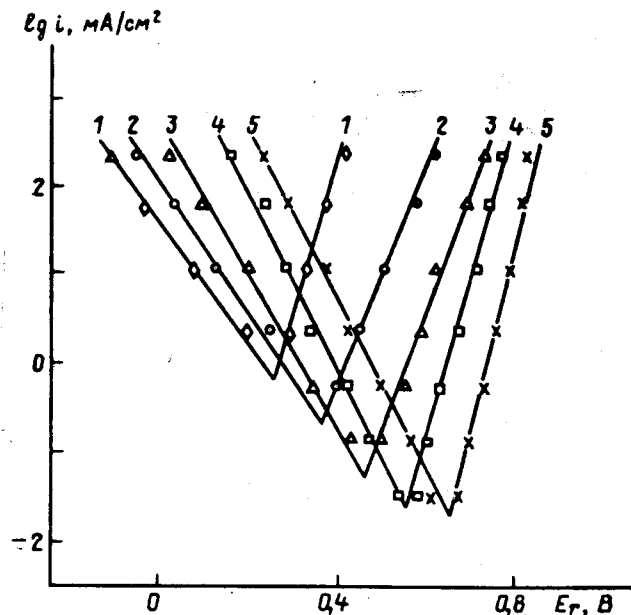


Рис. 8. Тафелевские зависимости адсорбции и десорбции адатомов меди на Pt-электроде,  $\theta_{Cu}=1,41$  (1); 1,22 (2); 0,91 (3); 0,62 (4); 0,32 (5) [162]

При использовании метода измерения импеданса наиболее информативными являются данные, относящиеся к низким частотам, так как токи обмена большинства адсорбционных процессов невелики. Полученные экспериментальные данные представляются в виде диаграмм Бодэ или Найквиста, на основании которых выбирается эквивалентная схема процесса. Наиболее простой эквивалентной схемой является схема Долина—Эршлера. Учет диффузии ионов  $M^{z+}$  в растворе приводит к появлению в нижней ветви схемы импеданса Варбурга. Поверхностная диффузия адатомов еще более усложняет эквивалентную схему.

В методе циклической вольтамперометрии регистрируются вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала. При достаточно низких  $v$ , когда десорбция адатомов протекает обратимо, потенциал пика десорбции  $E_p$  не зависит от  $v$ . В то же время при  $v > v_0$  ( $v_0$  — параметр обратимости [193]) с увеличением скорости развертки потенциала  $E_p$  сдвигается в анодную сторону, причем для  $v \gg v_0$ , если адсорбция адатомов описывается изотермой Ленгмюра,

$$E_p = E_p^{obr} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{\alpha F}{k_0 \cdot RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln v, \quad (50)$$

где  $E_p^{obr}$  — потенциал обратимого пика десорбции,  $\alpha$  — коэффициент переноса стадии разряда-ионизации,  $k_0$  — стандартная

константа скорости. Экспериментальные  $E_p$ ,  $\ln v$ -кривые приведены на рис. 9. Тангенс угла наклона зависимости  $E_p - \ln v$  позволяет определить коэффициент переноса  $\alpha$ . Ток обмена ( $i_0$ )

$$i_0 = C_{об} \cdot v_0, \quad v_0 = k_0 \cdot \frac{RT}{\alpha F},$$

где  $C_{об}$  — псевдоемкость адсорбционного процесса.

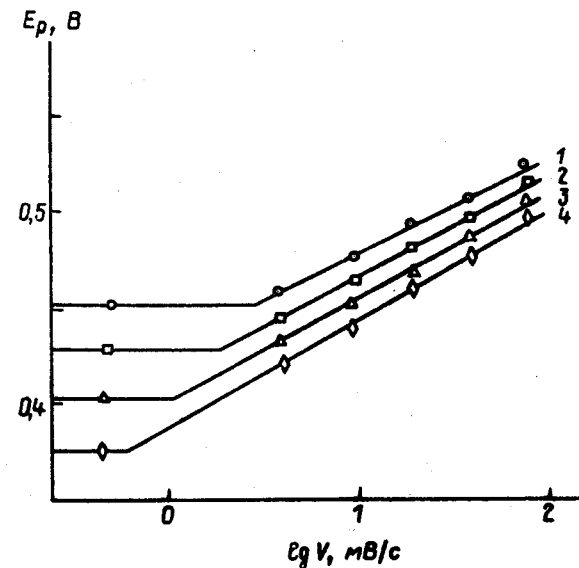


Рис. 9. Зависимость потенциала первого пика десорбции адатомов меди от скорости развертки потенциала Pt-электрода. Концентрация  $CuSO_4$ :

$1 \cdot 10^{-1}$  М (1);  $1 \cdot 10^{-2}$  М (2);  $1 \cdot 10^{-3}$  М (3);  $1 \cdot 10^{-4}$  М (4) [108]

В [193] рассмотрен случай взаимодействия адатомов в адсорбированном слое. Метод применим только для четко выраженных пиков на кривой десорбции и в том случае, когда изменение скорости развертки потенциала не приводит к перераспределению зарядов под пиками.

Метод программируемых импульсов потенциала, впервые предложенный для изучения адсорбции органических веществ и анионов, применялся для металлов группы платины и при исследовании кинетики образования субмонослоев. Вначале на электрод подается высокий анодный потенциал, при котором происходит полная десорбция адатомов и адсорбция кислорода. Затем задается короткий катодный импульс потенциала, в ходе которого протекает десорбция кислорода и может происходить адсорбция водорода, после чего устанавливается потенциал в

области образования субмонослоя. Так как десорбция адсорбированного водорода на металлах группы платины быстрая, то адсорбция адатомов протекает на «чистой» поверхности субстрата. В заключение на электрод накладывается линейная разветка потенциала с высотой  $v$ , в ходе которой происходит десорбция субмонослоя адатомов. Этот метод позволяет определить кинетические изотермы адсорбции  $\theta$ — $t$ . Он применим только для достаточно разбавленных растворов.

В общем случае образование субмонослойных осадков протекает через следующие стадии: 1) диффузия ионов  $M^{z+}$  в объеме раствора; 2) адсорбция ионов  $M^{z+}$  на поверхности электрода —  $M^{z+} \rightleftharpoons M_{ад}^{z+}$ ; 3) разряд адсорбированных катионов —  $M_{ад}^{z+} + ze \rightleftharpoons M_{ад}$ ; 4) диффузия адатомов  $M_{ад}$  по поверхности электрода. Реакция переноса заряда также, в свою очередь, может состоять из нескольких стадий. Адсорбция ионов  $M^{z+}$  может протекать одновременно с реакцией переноса заряда.

Кинетика образования субмонослойных осадков из разбавленных растворов определяется диффузией ионов  $M^{z+}$  из объема раствора [22, 25, 28, 162]. При более высоких концентрациях  $M^{z+}$  скорость осаждения адатомов подчиняется уравнениям смешанной кинетики. Так, например, для системы Au/Ag<sup>+</sup> [141, 145, 194] путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных  $i, t$ -кривых было показано, что стадии адсорбции, переноса заряда и конвективной диффузии протекают с близкими скоростями. Стадия адсорбции описывается уравнением Рогинского—Зельдовича, причем коэффициент переноса этой стадии  $\beta$  не зависит от потенциала адсорбции и близок к 0,6. В то же время коэффициент переноса стадии разряда-ионизации увеличивается с ростом  $E$  от 0,67 до 0,80. Ток обмена проходит через максимум при увеличении недонапряжения и обнаруживает тенденцию к уменьшению при снижении концентрации Ag<sup>+</sup> и постоянном значении  $\Delta E$ . Максимальное значение тока обмена адсорбции Ag<sup>+</sup> с переносом заряда существенно ниже тока обмена образования фазового осадка серебра.

Согласно данным работы [29], адсорбция Sn на Pt из растворов Sn<sup>2+</sup> подчиняется уравнению Рогинского—Зельдовича:

$$v_{ад} = k_{ад} \cdot C_{Sn^{2+}} \cdot \exp(-\beta f \theta_{Sn}), \quad (51)$$

где  $k_{ад}$  — константа скорости адсорбции, которая определяется потенциалом электрода. Аналогичная зависимость наблюдалась и в [34]. При сдвиге потенциала электрода в катодном направлении  $k_{ад}$  незначительно уменьшается, однако в водородной области Pt значение  $k_{ад}$  снижается более чем на порядок [29]. В [33] показано, что в области средних заполнений скорость адсорбции Sn на Pt из раствора Sn(IV) в 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также описывается уравнением Рогинского—Зельдовича. Скорость адсорбции проходит через максимум при  $E_r = 0,28$  В, где

$E_r$  — потенциал по обратимому водородному электроду в том же растворе, и значительно ниже скорости адсорбции олова из раствора Sn<sup>2+</sup>.

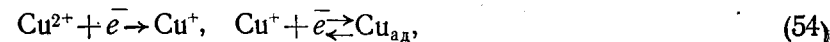
В [162] методом хронопотенциометрии было обнаружено, что кинетика образования и растворения субмонослойных осадков меди на Pt-электроде описывается следующими уравнениями:

$$i_{ад} = \gamma F k_{ад} \cdot C_{Cu^{2+}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{ад} z F E}{RT}\right) \cdot \exp(-\beta_{ад} f \theta_{Cu}), \quad (52)$$

$$i_{дес} = \gamma F k_{дес} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{дес} z F E}{RT}\right) \cdot \exp(\beta_{дес} f \theta_{Cu}). \quad (53)$$

Величины  $\alpha_{ад}$  и  $\alpha_{дес}$  зависят от потенциала электрода, причем их сумма близка к единице только при очень низких заполнениях поверхности Pt адатомами Cu. При более высоких  $\theta_{Cu}$  ( $\alpha_{ад} + \alpha_{дес}$ ) < 1 и убывает с ростом  $\theta_{Cu}$ . Отличие суммы коэффициентов переноса катодной и анодной реакций стадии разряда-ионизации от единицы рассматривалось автором [162] как свидетельство в пользу неполного переноса заряда при адсорбции меди. Величины  $\beta_{ад}$  и  $\beta_{дес}$  также изменяются в зависимости от потенциала электрода, однако их сумма равна единице во всей области потенциала адсорбции Cu. Ток обмена процесса увеличивается при сдвиге потенциала адсорбции в отрицательную сторону и значительно ниже тока обмена Cu-электрода.

В [156] методом ступени тока была изучена кинетика адсорбции меди на Rh-электрод. Скорости катодного и анодного процессов подчинялись уравнениям (52) и (53). Однако в отличие от [162] для данной системы коэффициенты переноса катодной и анодной реакций стадии разряда-ионизации не зависели от потенциала адсорбции и составляли  $\alpha_{ад} = 0,25$ ,  $\alpha_{дес} = 0,75$ . Такие значения коэффициентов переноса указывают, что разряд Cu<sup>2+</sup> протекает стадийно:



причем лимитирующей стадией является присоединение первого электрона, т. е. механизм адсорбции меди на родии аналогичен механизму образования фазового осадка меди. Сумма коэффициентов переноса ( $\beta_{ад} + \beta_{дес}$ ) > 1. Уменьшение перенапряжения анодного процесса по сравнению с тафелевской зависимостью при достаточно низких плотностях тока трактовалось авторами [156] с точки зрения поверхностной диффузии адатомов меди. Ток обмена адсорбции меди на родии понижался с увеличением потенциала электрода и по порядку величины был близок к токам обмена для субмонослойных осадков меди на платине.

Методом небольших прямоугольных импульсов тока изучена кинетика адсорбции Cu, Ag, Tl и Pb на Au-электрод [14, 195]. Обработка полученных данных проводилась следующим

образом. Предполагалось, что поверхность электрода состоит из гомогенных областей, отделенных друг от друга линиями раздела [196]. Скорость реакции переноса заряда в каждой точке внутри этих областей одинакова, а на их границе может иметь другое значение. В том случае, когда скорость разряда ионов  $M^{2+}$  на границах гомогенных областей выше, чем в самих областях, должна наблюдаться поверхностная диффузия адатомов. Для исследованных систем не удалось однозначно доказать, что поверхностная диффузия является одной из лимитирующих стадий процесса адсорбции. Однако полученные данные указывают на необходимость ее учета при изучении образования субмонослойных осадков. Токи обмена для систем  $Au/Ag^+$  и  $Au/Pb^{2+}$  значительно ниже, чем для  $Ag-$  и  $Pb-$  электродов, а при адсорбции  $Cu$  и  $Tl$  на  $Au$  они мало отличались от токов обмена объемных металлов. Потенциал электрода не оказывает существенного влияния на величину токов обмена. Значения  $i_0$  при адсорбции серебра на золоте почти на три порядка превышают величину, полученную в [141, 145, 194]. Коэффициент диффузии адатомов на поверхности  $Au$  для  $Ag$  и  $Tl$  значительно больше, чем для  $Pb$ .

В [100] с помощью спектроскопии отражения показано, что скорость адсорбции  $Pb$  на  $Au$ -электроде определяется стадией переноса заряда и диффузией  $Pb^{2+}$  в объеме раствора. Величина тока обмена хорошо согласуется с данными работы [195].

### 10. ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Адсорбция адатомов может приводить к сильному изменению структуры двойного электрического слоя. Как было показано в [257], при наличии переноса заряда возникает условность понятия ПНЗ, вызванная тем, что невозможно однозначно решить вопрос, к какой обкладке двойного слоя — ионной или металлической — следует отнести анион. Поэтому ПНЗ в присутствии прочно адсорбирующихся ионов было предложено называть потенциалом условного нулевого заряда (ПУНЗ). Эта проблема была проиллюстрирована на примере адсорбции  $J^-$  и  $Tl^+$  на  $Pt/Pt$ -электроде [257]. Результаты определения адсорбции анионов  $SO_4^{2-}$  и катионов  $Na^+$  на электроде, адсорбиравшем различные количества  $J^-$  или  $Tl^+$  (рис. 10), показывают, что при отнесении  $J^-$  или  $Tl^+$  к металлической обкладке двойного слоя меняются обычные представления о влиянии специфически адсорбирующихся ионов на ПНЗ:  $J^-$  сдвигает ПНЗ  $Pt$  в положительную сторону,  $Tl^+$  — в отрицательную. В [257] приведены зависимости ПУНЗ от степени заполнения поверхности  $J^-$  или  $Tl^+$ .

Согласно [72], кривые дифференциальной емкости модифицированного адатомами свинца  $Ag$ -электрода существенно от-

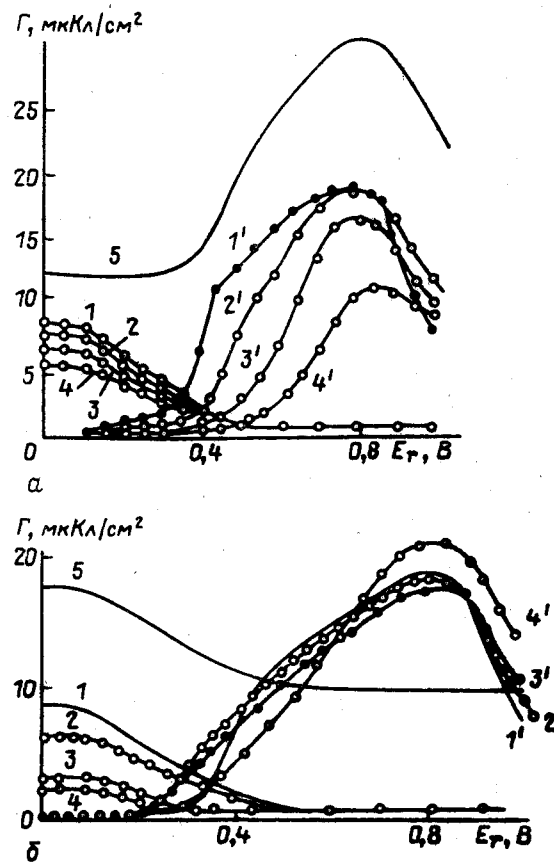


Рис. 10. Зависимости адсорбции ионов натрия (1—4) и сульфата (1'—4') от потенциала в растворе  $3 \cdot 10^{-3}$  н.  $Na_2SO_4 + 10^{-3}$  н.  $H_2SO_4$  на  $Pt/Pt$ -электроде, адсорбиравшем различные количества анионов иода (а) или катионов таллия (б). Адсорбция ионов иода равна (мкКл/см<sup>2</sup>):

0 (1, 1'); 12 (2, 2'); 26 (3, 3'); 38 (4, 4'). Адсорбция катионов таллия равна (мкКл/см<sup>2</sup>): 0 (1, 1'); 10 (2, 2'); 26 (3, 3'); 53 (4, 4'). Кривые 5 на рисунках отвечают зависимости  $\Gamma_{J^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}$  от потенциала при  $\Gamma_{J^-} = 12$  мкКл/см<sup>2</sup> и зависимости  $\Gamma_{Tl^+} + \Gamma_{Na^+}$  от потенциала

при  $\Gamma_{Tl^+} = 10$  мкКл/см<sup>2</sup> [257]

личаются от  $C, E$ -кривых серебра. При  $\theta_{Pb} = 1$   $C, E$ -кривые в поверхностно-неактивных электролитах аналогичны кривым дифференциальной емкости для свинцового электрода, однако не полностью совпадают с последними. Это различие проявляется и при степенях заполнения, больших 1. Сходство кривых дифференциальной емкости модифицированного адатомами свинца  $Ag$ -электрода и  $Pb$ -электрода наблюдается и в электролитах с поверхностноактивными анионами. Отсюда следует, что строение двойного электрического слоя определяется, в основном, составом первого атомного слоя электрода.

В [73—81] для ряда систем показано, что адсорбция анионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  возрастает в присутствии субмонослоев адатомов металлов. Авторы не проводили одновременного измерения адсорбции катионов, что не позволяет охарактеризовать влияние адатомов на ПНЗ и на емкость двойного слоя.

## 11. АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

До сих пор рассматривались, в основном, процессы адсорбции катионов, сопровождаемые переносом заряда. Аналогичное явление характерно и для адсорбции анионов (для обзора см. [10]). Можно привести целый ряд результатов, убедительно, хотя и косвенно свидетельствующих о переносе заряда анионов на поверхность платиновых металлов:

- 1) отсутствие эффекта Есина—Маркова при адсорбции анионов [258, 259];
- 2) несовпадение рядов возрастания адсорбируемости и сверхэквивалентной адсорбции анионов [260];
- 3) большие величины адсорбции ряда анионов [10];
- 4) одинаковый наклон изотерм адсорбции ряда анионов (например,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ) и изотерм адсорбции нейтральных частиц [261];
- 5) медленная кинетика адсорбции анионов [262].

Косвенное доказательство значительного переноса заряда ионов  $\text{J}^-$  и  $\text{Br}^-$  на платине представляют также данные по вытеснению адсорбированного водорода в кислых растворах с поверхности платины и родия. Для платины это явление было обнаружено в [263], а для родия — в [264]. Вытеснение водорода может быть охарактеризовано коэффициентом вытеснения:

$$k = \frac{\Delta A_{\text{H}}}{\Gamma_-}$$

где  $\Delta A_{\text{H}}$  — изменение количества адсорбированного водорода,  $\Gamma_-$  — адсорбция аниона [265, 266]. Этот коэффициент удобно определить, представив экспериментальные данные в координатах  $A_{\text{H}}' - \Gamma_-$ , где  $A_{\text{H}}'$  — количество адсорбированного водорода в присутствии адсорбированного аниона. Из рис. 11 видно, что при разных  $E_r$  в широком диапазоне  $\Gamma_-$  выполняется соотношение:

$$A_{\text{H}}' = A_{\text{H}} - k\Gamma_-, \quad (55)$$

где  $A_{\text{H}}$  — количество адсорбированного водорода при  $\Gamma_- = 0$ . Величины  $k$  при адсорбции  $\text{J}^-$  оказываются максимальными и близкими к 2,6—2,8 при  $E_r = 0$  для Pt и Rh, т. е. один адсорбированный ион иода вытесняет около трех атомов водорода. Близость коэффициентов вытеснения для Pt и Rh, которые об-

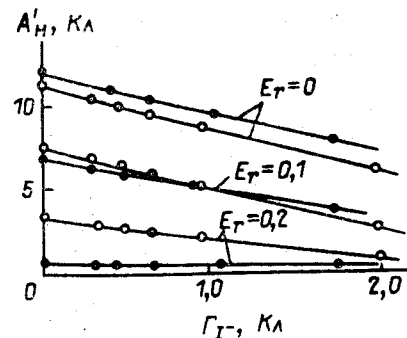


Рис. 11. Зависимости количества адсорбированного водорода от величины адсорбции ионов иода на платиновом (—○—) и родиевом (—□—) электродах в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при различных потенциалах [266]

ладают существенно разными свойствами и различной по величине полярностью связи  $\text{M}-\text{H}_{\text{ад}}$ , свидетельствует о том, что эффект вытеснения обусловлен, главным образом, стерическими факторами, т. е.  $\text{J}^-$  практически теряет свой заряд при адсорбции.

Доказательства переноса заряда при адсорбции анионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$  на пленках золота были получены методом поверхностной проводимости [267].

## 12. ОБРАЗОВАНИЕ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ОСАДКОВ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

Электрохимические свойства адатомов зависят не только от природы адсорбата и субстрата, но и от кристаллографической ориентации последнего. Так, например, вольтамперограммы и изотермы адсорбции  $\theta - E$  на низкоиндексных гранях монокристаллов серебра, золота и платины для одного и того же адсорбата отличаются друг от друга [197—205].

Методом тонкослойной ячейки было обнаружено, что в системах  $\text{Ag}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{Ag}(hkl)/\text{Ti}^+$ ,  $\text{ClO}_4^- (\text{SO}_4^{2-})$ ;  $\text{Au}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cu(III)}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  формальный коэффициент переноса заряда  $\gamma \approx z$  [206—209]. Этот результат полностью согласуется со сдвигом  $\theta$ ,  $E$ -изотерм адсорбции при изменении на порядок концентрации ионов  $\text{M}^{2+}$  в растворе, который составляет 58/z мВ для приведенных выше систем, а также для  $\text{Pt}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$  [203] и  $\text{Rh}(hkl)/\text{Cu}^{2+}$  [205]. В то же время авторы работы [210] пришли к выводу, что для субмонослойных осадков висмута на  $\text{Au(III)}$   $\gamma = 2,4$  и достигает значения, равного трем, только при заполнениях, близких к моно-

слоynomu. Отличие  $\gamma$  от  $z$  объяснялось авторами с точки зрения достаточно большой разности электроотрицательностей субстрата и адсорбата  $\Delta\chi=0,5$ .

Сравнение электрохимических свойств адатомов свинца и таллия на реальных гранях (111) и (100) монокристалла серебра и на квазиидеальных гранях, выращенных по методу Будевского, показало, что плотность дефектов на поверхности граней (моноатомных ступеней или дислокаций) не оказывает заметного влияния на положение пиков адсорбции—десорбции адатомов, лишь незначительно изменяя их высоту и полуширину [210]. Следует отметить, что в поверхностно-неактивных электролитах для всех изученных систем наблюдалась сложная структура кривых адсорбции. Так, например, при осаждении свинца на грань Ag (111) на катодной ветви  $i, E$ -кривой наблюдается острый пик адсорбции и два небольших размытых пика, один из которых предшествует основному пику, а другой следует за ним (рис. 12а) [217], а для системы Au(100)/Pb<sup>2+</sup> на вольтамперограмме наблюдается несколько пиков (рис. 12б) [251]. В настоящее время общепринято, что сложная форма кривых адсорбции—десорбции адатомов с поверхности монокристаллических субстратов по аналогии с напыленными осадками обусловлена образованием упорядоченных структур при  $\theta_M < 1$ . Такое предположение было подтверждено экспериментальными результатами—сравнением зарядов, соответствующих пикам адсорбции—десорбции, с плотностью упаковки субструктур. В пользу этого свидетельствует также анизотропия оптических постоянных переходного слоя на монокристаллических субстратах [213]. Для  $r_{ад}/r_{суб} > 1$  в области средних заполнений адатомами M образуют на низкоиндексных гранях монокристалла субстрата следующие наиболее характерные субструктуры: S(111)—2(2×2)M (адатомы занимают 1/4 адсорбционных мест на идеальной поверхности грани) или  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  (адатомы занимают 1/3 адсорбционных мест); S(100)—с(2×2)M (адатомы занимают 1/2 адсорбционных мест); S(110)—с(2×2)M или (1×2)M (обе структуры соответствуют заполнению 1/2 адсорбционных мест адатомами) [200, 207, 214].

Таким образом, адатомы на гранях монокристаллов при  $\theta_M \ll 1$  хаотически распределяются по поверхности субстрата, а в области средних заполнений они образуют упорядоченные структуры, вид которых определяется природой системы. Вблизи равновесного потенциала металла-адсорбата на поверхности субстрата образуется монослой адатомов. Структура монослойного осадка может повторять структуру грани субстрата: адсорбат образует, так называемый, эпитаксиальный осадок. Это характерно для систем, в которых радиус атома субстрата ( $r_{суб}$ ) превышает радиус атома адсорбата ( $r_{ад}$ ) ( $r_{ад}/r_{суб} < 1$ ) [200, 201, 205, 214, 215]. Если  $r_{ад}/r_{суб} > 1$ , то монослой имеет

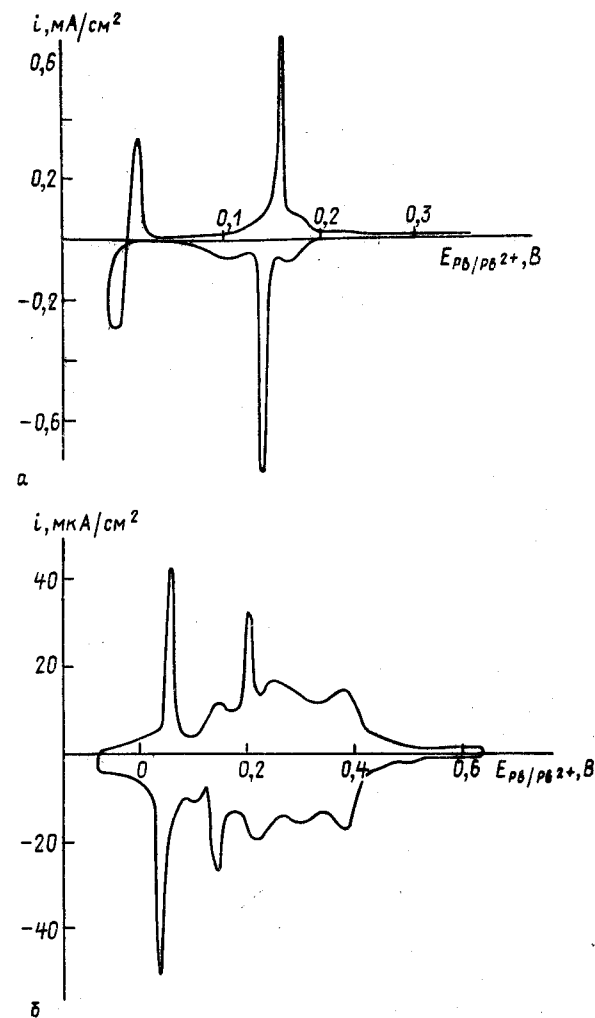


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы в системах  
а) Ag(111)/Pb<sup>2+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  $\nu = 30$  мВ/с [217]; б) Au(100)/Pb<sup>2+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  $\nu = 20$  мВ/с [251]

гексагональную плотноупакованную структуру вне зависимости от кристаллографической ориентации грани субстрата [199, 200, 203, 206, 210, 211, 215—219]. В [220] сообщалось об одном исключении из этой закономерности. При адсорбции свинца на гранях монокристалла меди гексагональный плотноупакованный монослой осаждался только на грани (110), тогда как на гранях (100) и (111) происходило образование плотноупакован-

ных эпитаксиальных монослоев. Однако для этой системы осаждение субмонослая адатомов осложнено адсорбцией кислорода на субстрате [209]. В [202] отмечалось, что на низкоиндексных гранях монокристалла платины образование второго слоя адатомов серебра происходит до достижения равновесного потенциала системы  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Большинство исследователей считает, что образование упорядоченных структур обусловлено притягательным взаимодействием адатомов. Это, однако, возможно и при отталкивательном взаимодействии между адатомами. Ниже рассматривается в соответствии с [221] двумерная треугольная решетка с постоянной  $a$ , которая характерна для идеальной грани (111) г. ц. к. (гранцентрированной кубической) структуры. Ее можно разбить на три независимые субрешетки с постоянной  $\sqrt{3}a$  (рис. 13), причем ближайшие соседи адатома, находящегося в

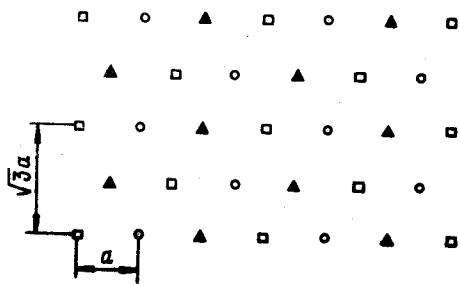


Рис. 13. Разбиение треугольной решетки с постоянной  $a$  на три субрешетки с постоянной  $\sqrt{3}a$  [221]. Различными символами обозначены атомы одной и той же природы, но относящиеся к разным субрешеткам

какой-либо субрешетке, лежат в двух других субрешетках. Если предположить, что силы отталкивания действуют только между ближайшими соседями, то при  $\theta=1/3$  и  $U' \gg kT$ , где  $U'$  — энергия парного взаимодействия между адатомами, адатомы будут заполнять только одну субрешетку, так как при этом взаимодействие между ними оказывается минимальным. Это приводит к образованию упорядоченной структуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ .

Для описания сил ближкодействия можно применить модель среднего поля, которая для треугольной решетки заключается в следующем. Адаом в одной субрешетке взаимодействует только с адатомами в двух других субрешетках с энергией отталкивательного взаимодействия  $U'$ , не зависящей от расстояния

между адатомами. Тогда энергия адсорбции  $U$  равна [221]:

$$U = N \left[ U_0 \frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3}{3} + \frac{N}{3} U' (\theta_1 \theta_2 + \theta_1 \theta_3 + \theta_2 \theta_3) \right], \quad (56)$$

где  $N$  — количество адсорбированных частиц,  $U_0$  — энергия адсорбции адатома в отсутствие взаимодействия,  $\theta_i$  — степень заполнения  $i$ -й субрешетки. Энтропия адсорбированного слоя  $S = S_1 + S_2 + S_3$ , где

$$S_i = k \ln \left\{ \frac{(N/3)!}{(\theta_i N/3)! [(1-\theta_i) N/3]!} \right\}. \quad (57)$$

Для решения проблемы упорядочения необходимо найти значения  $\theta_i$ , которые минимизируют функцию  $F = U - TS$  для всех значений полного заполнения  $\theta$ , задаваемого выражением

$$\theta = \frac{1}{3} (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3), \quad 0 \leq \theta_i \leq 1$$

Химический потенциал адатомов в каждой субрешетке  $\mu_i$  должен быть одинаков и равен химическому потенциалу адсорбированного слоя  $\mu$ :

$$\mu = \mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, T} = U_0 - 3U' \theta_i + kT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} + 9U'' \theta, \quad (58)$$

где  $U'' = NU^1/9$ . Поэтому задача сводится к отысканию значений  $\theta_i$  для заданного полного заполнения  $\theta$ , при которых химический потенциал минимален. Как показывает анализ этой задачи, образование упорядоченных структур должно наблюдаться в области заполнений, ограниченных параболой на рис. 14. В этой параболы все три субрешетки заполняются в одинаковой степени.

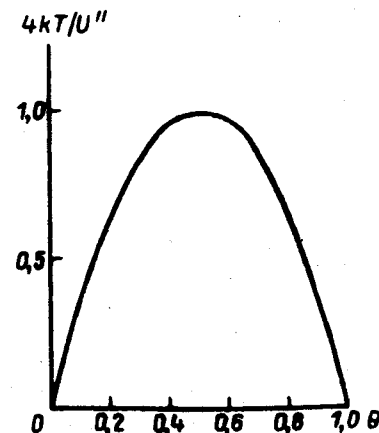


Рис. 14. Фазовая диаграмма треугольной решетки адатомов с учетом отталкивательного взаимодействия между ближайшими соседями в приближении среднего поля [221].

Отличительной особенностью кривых адсорбции—десорбции субмонослойных осадков на монокристаллических электродах является наличие на них очень узких пиков, полуширина которых не превышает нескольких милливольт. Это свидетельствует о сильном притяжении между атомами в монослойных и субмонослойных осадках. Такой эффект наиболее сильно выражен для грани (111) г. ц. к.-субстрата. Для того чтобы описать экспериментальные кривые адсорбции—десорбции для таких систем с точки зрения обычной адсорбционной модели, необходимо предположить, что аттракционная постоянная в изотерме Фрумкина близка к двум. На основании этого некоторые исследователи пришли к выводу, что для ряда систем при образовании и десорбции упорядоченных структур и монослоев атомов происходят двумерные фазовые переходы первого или более высокого порядков [150, 199, 212, 216, 217, 220, 222]. В пользу этого свидетельствует и несовпадение потенциалов пиков десорбции и адсорбции даже при очень низких скоростях развертки потенциала ( $v \leq 1$  мВ/с) [222]. Необходимо отметить, что для некоторых систем это различие достигает  $\sim 30$  мВ. Такое поведение также противоречит классической адсорбционной модели и является характерной особенностью двумерных фазовых переходов. Действительно, образование двумерного фазового осадка атомов не будет наблюдаться до тех пор, пока накладываемое перенапряжение не превысит перенапряжения образования двумерных зародышей. Это приведет к сдвигу пика адсорбции в катодном направлении и к несовпадению потенциалов пиков адсорбции и десорбции даже при очень низких скоростях развертки потенциала. В том случае, когда лимитирующей стадией образования субмонослойных осадков является образование и рост двумерных зародышей, на  $i, t$ -кривых, полученных методом ступени потенциала, должен наблюдаться максимум. Кривые такой формы были получены, однако, только для очень небольшого количества систем: Ag (111)/Pb<sup>2+</sup> в присутствии цитрат-ионов [222], Au (111)/Bi<sup>3+</sup> [210] и Cu (111)/Pb<sup>2+</sup> [220]. В последнем случае  $i, t$ -кривая соответствовала прогрессивному зародышеобразованию, что связывалось в [220] с высокой концентрацией дефектов на поверхности грани Cu (111). В других системах максимум на  $i, t$ -кривой не наблюдался, тем не менее и для них предполагалось, что образование субмонослойных осадков сопровождается протеканием двумерного фазового перехода. Отсутствие максимума объяснялось в предположении, что лимитирующей стадией процесса является не образование и рост зародышей, а диффузия ионов M<sup>z+</sup> в растворе или их разряд на поверхности электрода. Подробно термодинамика и кинетика образования двумерных фазовых адатомных осадков рассмотрены в [223].

Изложенная точка зрения оспаривается в [206, 224], где для описания кинетики адсорбции на монокристаллических

электродах использовали классическую адсорбционную модель. Численный расчет, выполненный с помощью полученных этими авторами соотношений, показал, что для аттракционной постоянной  $a > 0,5$   $i, t$ -кривая будет не строго монотонной — на ней может появиться плато, а при высоких  $a$  и небольшой максимум. В [206, 224—226] показано, что экспериментальные и рассчитанные кривые для систем Ag (hkl)/Pb<sup>2+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и Ag (hkl)/Tl<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в пределах ошибки опыта совпадают, на основании чего делается вывод, что кинетика адсорбции в этих системах описывается классической адсорбционной моделью. В качестве критерия протекания двумерных фазовых переходов при образовании субмонослойных осадков на монокристаллических субстратах было предложено использовать наличие точек разрыва первого рода на  $\theta_m, E$ -изотермах адсорбции. Следует отметить, что для изученных систем изотермы адсорбции  $\theta_m—E$  непрерывны. Однако непрерывность изотерм адсорбции может быть связана с несовершенством поверхности граней монокристаллов, вследствие наличия на ней монокристаллических ступеней, кинков и других дефектов.

Кристаллографическая ориентация грани может влиять на механизм процесса адсорбции—десорбции атомов. Так, например, в [210, 216, 227] было показано, что растворение гексагонального плотноупакованного монослоя атомов висмута на грани (111) монокристалла золота протекает по островковому механизму. Этот механизм заключается в том, что при определенном перенапряжении происходит десорбция части атомов с образованием островков свободной поверхности субстрата. В дальнейшем десорбция протекает за счет быстрой поверхностной диффузии атомов на эти участки свободной поверхности с последующим переходом атомов в раствор. В то же время для грани Au (100) десорбция атомов висмута из гексагонального плотноупакованного монослоя происходит при непосредственном переходе атомов этой структуры в раствор.

Зависимость плотности тока обмена образования—растворения субмонослойных осадков на монокристаллических субстратах от степени заполнения имеет более сложный характер, чем для поликристаллических электродов. В [227] было показано, что  $i_0$  десорбции атомов висмута на грани Au (111) резко возрастает при переходе от гексагонального плотноупакованного монослоя к упорядоченной структуре атомов, а затем к хаотическому распределенным по поверхности субстрата адатомам. Следует отметить, что в последнем случае  $i_0$  превышал ток обмена Bi-электрода. Такой характер изменения  $i_0$ , как считают авторы [227], обусловлен большим притягательным взаимодействием между атомами в упорядоченной структуре и в гексагональном плотноупакованном монослое. Аналогичный характер изменения  $i_0$  в зависимости от потенциала электрода



наблюдался также для системы  $\text{Ag}(100)/\text{Pb}^{2+}$  [228]. Однако при адсорбции свинца на  $\text{Ag}(110)$  плотность тока обмена убывала с ростом потенциала, а для субмонослойных осадков таллия на  $\text{Ag}(100)$  и  $\text{Ag}(110)$  проходила через максимум [228].

В [229] было показано, что для субмонослойных осадков свинца на низкоиндексных гранях монокристалла золота в области средних заполнений  $0,1 < \theta_{\text{Pb}} < 0,8$  скорость адсорбции определяется стадией переноса заряда и поверхностной диффузией адатомов, а при  $\theta_{\text{Pb}} > 0,8$  последней можно пренебречь. Для всех трех граней зависимость  $i_0$  от потенциала имела экстремальный характер, причем положение максимумов  $i_0$  достаточно хорошо соответствовало точкам перегиба на  $\theta_{\text{M},E}$ -изотермах адсорбции. Кристаллографическая ориентация субстрата не оказывала заметного влияния на величину коэффициентов поверхностной диффузии адатомов, которые составляли  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

Поверхность реальных граней монокристаллов может иметь структуру, отличающуюся от идеальной структуры ( $1 \times 1$ ). Вследствие сильного взаимодействия адатом—субстрат субмонослойные осадки могут изменять структуру поверхностного слоя субстрата. Так, например, методом дифракции отраженных быстрых электронов было обнаружено, что на дифрактограмме пятна субструктуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ , соответствующей заполнению  $1/3$  адсорбционных центров на поверхности грани  $\text{Au}(111)$  адатомами меди, остаются заметными и после десорбции адатомов [214]. Еще более существенные изменения структуры грани  $\text{Au}(111)$  наблюдались при образовании фазовых осадков меди.

Следует отметить, что не все структуры адсорбированного на монокристаллических субстратах слоя адатомов являются термодинамически устойчивыми. В [207, 226, 230—232] было показано, что длительная выдержка  $\text{Ag}(111)$ -электрода при потенциалах, которым соответствует образование субструктуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  адатомов таллия или свинца, приводит к его перестройке. Такая перестройка сопровождается десорбцией части адатомов и упрочнением связи с субстратом оставшихся адатомов и заключается во внедрении адатомов в поверхностный слой субстрата, которое протекает по реакции обмена местами между адатомами адсорбата и атомами серебра на поверхности грани  $\text{Ag}(111)$ . Этот эффект исчезает при полной десорбции адатомов, а также в случае адатомов свинца и при образовании гексагонального плотноупакованного монослоя [207, 230, 231].

На монокристаллических субстратах так же, как и на поликристаллах возможно образование сплавов при потенциалах недонапряжения. Этот процесс наблюдался на реальных и квазиидеальных гранях  $\text{Ag}(100)$  и  $\text{Ag}(111)$  при адсорбции кадмия [233]. Было показано, что скорость образования сплава описы-

вается параболическим законом, причем константа скорости повышается с ростом температуры и уменьшением потенциала электрода. На основании полученных данных авторы [233] пришли к выводу, что начальной стадией процесса сплавообразования является обмен местами между атомами серебра на поверхности грани и вакансиями в слое адсорбата, что приводит к образованию сильно разупорядоченного сплава  $\text{Ag}-\text{Cd}$ . Дальнейший его рост протекает вследствие движения атомов серебра через поверхностный сплав и одновременно осаждения адатомов кадмия на границе раздела сплав/раствор. Энергия активации образования сплава  $\text{Ag}-\text{Cd}$  составляет 70 кДж/моль в области температур 25—70° С. В системе  $\text{Cu}(111)/\text{Cd}^{2+}$  также отмечалось образование поверхностного сплава, которое замедлялось в присутствии комплексообразующих анионов [219, 234, 235].

Как и в случае поликристаллических субстратов, специфически адсорбирующиеся анионы [236, 237] и поверхностноактивные нейтральные молекулы [237] приводят к сдвигу потенциалов десорбции адатомов в катодном направлении, при этом для системы  $\text{Ag}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  в присутствии анионов  $\text{Cl}^-$  уменьшается полуширина пиков десорбции [236]. Для субмонослойных осадков свинца на грани  $\text{Ag}(111)$  сдвиг пиков десорбции возрастает в ряду ацетат-ион < цитрат-ион < тиомочевина, а полуширина пиков оказывается наименьшей в случае ацетат-ионов [237]. В присутствии специфически адсорбирующихся анионов  $\gamma > z$  [236, 237]. В [238] изучено влияние истинных и мицеллярных растворов додецилсульфата натрия на электрохимию субмонослоев свинца и таллия на грани (100) монокристалла серебра. Анионы додецилсульфата в истинных растворах оказывают такое же влияние на адсорбцию таллия, как и другие поверхностноактивные анионы, но существенно уменьшают количество адсорбированного свинца, не изменяя области потенциалов адсорбции. В мицеллярных растворах как область существования субмонослойных осадков свинца и таллия, так и равновесные потенциалы этих металлов на несколько сотен милливольт сдвигаются в анодную сторону.

На монокристаллических электродах наблюдаются значительные отклонения от корреляции (45), связывающей разность потенциалов пиков десорбции субмонослойного и фазового осадков с разностью работ выхода субстрата и адсорбата [199, 200, 208]. Как отмечается в [11], это может быть связано с тем, что работа выхода определяется зонной структурой и свойствами симметрии монокристаллических поверхностей в отличие от величины электроотрицательности. Для монокристаллических электродов в [239] предложено модифицировать корреляцию Кольба—Гершера:

$$\Delta(\Delta E_p) = 0,5 \Delta E_{q=0}, \quad (59)$$

где  $\Delta E_{q=0}$  — разность потенциалов нулевого заряда на гранях

монокристалла,  $\Delta(\Delta E_p)$  — разность потенциалов пиков десорбции субмонослоев на гранях. Эта корреляция удовлетворительно выполняется для осадков свинца на гранях (111) и (210) монокристалла золота.

В настоящее время наиболее распространенным методом предобработки монокристаллических платиновых электродов является обработка их в сверхвысоком вакууме бомбардировкой ионами аргона с последующим отжигом. Таким образом получают грани с четко определенной структурой. Некоторые грани монокристаллов устойчивы и не подвергаются реконструкции при взаимодействии с инертной атмосферой, воздухом и растворами электролитов, в то время как структура ряда граней изменяется в ходе этих процессов. В работе [240] для защиты низкоиндексных граней монокристалла платины предложили использовать субмонослой адатомов иода, получающийся при обработке электродов парами  $J_2$ . Адатомы иода легко удаляются термодесорбцией и при потенциалах кислородной области платинового электрода. Образование субмонослойных осадков меди и серебра на модифицированных адатомами иода монокристаллических платиновых электродах протекает следующим образом [241—247]:  $\theta_M \approx 0,5$  соответствует образованию монослоя  $CuJ$  или  $AgJ$ , а при  $\theta_M \approx 1$  на поверхности электрода образуется монослой адатомов меди или серебра, на которых адсорбированы адатомы иода. При десорбции адатомов металлов адатомы иода не переходят в раствор, а остаются на поверхности платины.

Субмонослойные осадки  $M_{ад}$  на гранях монокристалла серебра оказывают значительное влияние на образование трехмерных зародышей при электрокристаллизации металла  $M$ . На реальных и квазиидеальных гранях  $Ag(100)$  и  $Ag(111)$  в системах  $Ag(hkl)/Pb^{2+}$ ,  $ClO_4^-$  [206, 248, 249] и  $Ag(hkl)/Tl^+$ ,  $SO_4^{2-}$  [249] трехмерные зародыши ориентированы таким образом, что наиболее плотноупакованные грани (111) для свинца и (0001) для образующего гексагональную решетку осадка таллия ориентированы параллельно поверхности субстрата. Скорость процесса на грани  $Ag(111)$  ниже, чем на грани  $Ag(100)$ . В обоих случаях она возрастает с уменьшением количества предварительно адсорбированных адатомов свинца или таллия. Такого поведения следует ожидать, если перед образованием трехмерных зародышей происходит перестройка монослоя адатомов, которая существенно облегчается при  $\theta_M < 1$  [248, 249].

На высокоиндексных гранях монокристалла золота кривые десорбции адатомов свинца можно представить в виде суперпозиции соответствующих кривых для низкоиндексных ступеней и террас, которые образуют структуру высокоиндексной грани [250, 251]. Так, для зоны стереографического треугольника (111)—(110) получено количественное соответствие зарядов

под пиками десорбции с величинами, рассчитанными из этой модели, а для зон стереографического треугольника (111)—(100) и (110)—(100) характерно качественное соответствие [239, 252]. В [253, 254] гальваностатическим и резистометрическим методами изучена адсорбция свинца и висмута на вициналях грани (111) монокристалла золота. На основании экспериментальных данных предложены модель заполнения граней адатомами и электрохимический метод определения точной структуры вициналей грани  $Au(111)$ .

В настоящее время наиболее перспективными для изучения природы и свойств субмонослойных осадков на монокристаллических субстратах представляются совместные исследования адатомов физическими методами в условиях сверхвысокого вакуума и электрохимическими методами, что позволяет получить важные взаимодополняющие друг друга данные. Первой такой работой является [255], в которой методами оже-электронной спектроскопии, дифракции медленных электронов, измерения работы выхода электронов, циклической вольтамперометрии и дифференциальной спектроскопии отражения были изучены свойства субмонослойных осадков свинца на  $Ag(111)$ , полученных в вакууме и электрохимическим путем. Этими методами удалось показать существование субструктуры ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )  $R 30^\circ$  адатомов свинца при  $\theta_{Pb} > 0,2$  и образование гексагонального плотноупакованного монослоя при степенях заполнения, близких к 1. Было обнаружено, что свойства электрохимических и напыленных субмонослойных осадков симбатно изменяются с ростом  $\theta_{Pb}$ . На основании разности работ выхода чистого субстрата и субстрата, покрытого монослоем адатомов, сделан вывод, что частичный перенос заряда от адатома свинца к субстрату невелик и составляет 0,01—0,02.

### 13. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал в области электрохимии адатомных слоев и предприняты попытки его теоретического анализа. Однако еще недостаточно прямых данных о состоянии адатомов, в частности о величинах истинных (микроскопических) коэффициентов переноса заряда. Требуют дальнейшего исследования совместная адсорбция адатомов или адатомов и ионов раствора, роль природы адсорбата и субстрата в поведении адатомных слоев и фазовые переходы в этих слоях, а также переход от адатомных слоев к фазовым осадкам металлов. Принципиально новую информацию о поведении адатомных слоев и их влиянии на металл-субстрат позволит получить метод аномально интенсивного комбинационного рассеяния, который начали применять в исследовании адатомных слоев в последнее время [268—270].

ЛИТЕРАТУРА

1. Haissinsky M. «J. chim. Phys.», 1933, 30, № 1, 27—46.
2. Rogers L. B., Stehney A. F. «Trans. Electrochem. Soc.», 1949, 95, № 1, 25—32.
3. Rogers L. B., Krause D. P., Griess J. C., Erlinger D. B. «Trans. Electrochem. Soc.», 1949, 95, № 1, 33—46.
4. Byrne J. T., Rogers L. B., Griess J. C. «J. Electrochem. Soc.», 1951, 98, № 11, 452—456.
5. De Geiso R. C., Rogers L. B. «J. Electrochem. Soc.», 1959, 106, № 5, 433—440.
6. Haissinsky M. «Experientia», 1952, 8, № 4, 125—132.
7. Lord S. S., O'Neil R. C., Rogers L. B. «Anal. Chem.», 1952, 24, № 1, 209—213.
8. Mills T., Willis G. M. «J. Electrochem. Soc.», 1953, 100, № 10, 452—458.
9. Nicholson M. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, № 1, p. 7—12.
10. Петрий О. А. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 12. М., ВИНТИ, 1977, с. 56—98.
11. Kolb D. M. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. N.-Y., J. Wiley — Interscience, 1978, v.11, p. 125—171.
12. Conway B. E. «Progress in Surface Science», 1984, 16, № 1, 1—137.
13. Jüttner K., Lorenz W. J. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1980, 122, № 2, 163—185.
14. Lorenz W. J., Hermann H. D., Wüthrich N., Hilbert F. «J. Electrochem. Soc.», 1974, 121, № 9, 1167—1177.
15. Фрумкин А. Н. «Ж. физ. химии», 1934, 5, № 2—3, 240—254.
16. Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И. «Изв. АН СССР», отд. матем. и естеств. наук», 1936, № 5, 773—791.
17. Фрумкин А. Н., Мансуров Г. Н., Казаринов В. Е., Балашова Н. А. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1966, 31, № 2, 806—813.
18. Breiter M. W. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, № 11, 1125—1129.
19. Breiter M. W. «Trans. Faraday Soc.», 1969, 65, № 8, 2197—2205.
20. Bowles B. J. «Electrochim. Acta», 1970, 15, № 4, 589—598.
21. Kolb D. M., Kötze R. «Surf. Sci.», 1977, 64, № 2, 698—712.
22. Tindall G. W., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1968, 40, № 7, 1051—1054.
23. Tindall G. W., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1968, 40, № 11, 1637—1640.
24. Cadle S. H., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1971, 43, № 7, 932—933.
25. Tindall G. W., Bruckenstein S. «Electrochim. Acta», 1971, 16, № 2, 245—253.
26. Cadle S. H., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1971, 43, № 11, 1858—1862.
27. Cadle S. H., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1972, 44, № 12, 1993—2001.
28. Riedhammer T. M., Melnicki L. S., Bruckenstein S. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1979, 111, № 2, 177—192.
29. Михайлова А. А., Осетрова Н. В., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1976, 12, № 7, 1191.
30. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 98, № 2, 195—202.
31. Janssen M. M. P., Moolhuysen J. «J. Catal.», 1977, 46, № 3, 289—296.
32. Janssen M. M. P., Moolhuysen J. «Electrochim. Acta», 1976, 21, № 11, 861—868.
33. Сафонов В. А., Лана А. С., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1982, 18, № 9, 1261—1264.
34. Stefenel M. M., Schierchie T., Mayer C. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1983, 135, № 2, 251—257.
35. Szabo S. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 172, № 1—2, 359—366.
36. Шайдуллин Р. Я., Семенова А. Д., Вовченко Г. Д., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1982, 18, № 1, 75—79.
37. Ким Н. Н., Васильев Ю. Б., Кудряшов И. В. «Электрохимия», 1984, 20, № 3, 412—416.
38. Ким Н. Н., Васильев Ю. Б., Кудряшов И. В. «Ж. физ. химии», 1984, 58, № 1, 226—230.
39. Шайдуллин Р. Я., Семенова А. Д., Вовченко Г. Д., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1983, 19, № 6, 747—752.
40. Frumkin A. N., Petry O. A., Schigorev I. G., Safonov V. A. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1970, 243, № 5/6, 261—266.
41. Чемерис М. С., Колакова Н. А., Стромберг А. Г., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1976, 12, № 1, 52—57.
42. Закумбаева Г. Д. Труды Ин-та хим. наук АН Каз.ССР, 1962, т. 8, с. 73—80.
43. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма—Ата, Изд-во АН Каз.ССР, 1962, с. 110—120.
44. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 98, № 2, 189—194.
45. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 72, № 2, 165—175.
46. Bowles B. J. «Nature», 1966, 212, № 5069, 19—28.
47. Чемерис М. С., Стромберг А. Г., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1975, 11, № 5, 811—815.
48. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 78, № 2, 243—256.
49. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 99, № 1, 19—28.
50. Szabo S., Nagy F. «J. Electroanal. Chem.», 1978, 88, № 2, 259—264.
51. Adzic R. R., Simic D. N., Despic A. R., Drazic D. M. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 1, 81—99.
52. Петрий О. А., Мальшева Ж. Н., Казаринов В. Е. «Электрохимия», 1971, 7, № 12, 1842—1846.
53. Лана А. С., Сафонов В. А., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1983, 19, № 4, 560—564.
54. Parajon Costa B., Pallotta C. D., de Tacconi N. R., Arvia A. J. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 145, № 1, 189—199.
55. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1980, 107, № 1, 159—164.
56. Quiroz M. A., Meas Y., Lamy—Pytara E., Barbier J. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 157, № 1, 165—174.
57. Колядко Е. А., Ветцель Р., Подловченко Б. И., Мюллер Л. «Электрохимия», 1980, 18, № 8, 1096—1102.
58. Koljadko Ye., Podlovchenko B. I., Wetzell R., Müller L. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 137, № 1, 117—125.
59. Колядко Е. А., Подловченко Б. И. «Электрохимия», 1985, 21, № 3, 408—412.
60. Подловченко Б. И., Колядко Е. А. «Электрохимия», 1986, 22, № 2, 273—277.
61. Хименес М. М. Д., Гладышева Т. Д., Подловченко Б. И. «Электрохимия», 1984, 20, № 6, 798—803.
62. Schmidt E. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 47, № 3, 441—452.
63. Schultze J. W., Koppitz F. D., Lohrengel M. M. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1974, 78, № 7, 693—701.
64. Hassan M. Z., Untereker D. F., Bruckenstein S. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 42, № 2, 161—181.
65. Schmidt E., Wüthrich N. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 40, № 2, 399—406.
66. Schmidt E., Christen M., Beyeler P. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 42, № 2, 275—289.
67. Besenhard J. O., Fritz H. P. «Electrochim. Acta», 1975, 20, № 6/7, 513—517.
68. Schmidt E., Gygax H. R., Böhlen P. «Helv. Chim. Acta», 1966, 49, № 1, 733—740.
69. Кольб Д. М., Прзасницки М., Гершпер Х. «Электрохимия», 1977, 13, № 5, 700—705.
70. Schmidt E., Wüthrich N. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 28, № 2, 349—361.
71. Schmidt E., Stucki S. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 39, № 1, 63—79.

72. Hupp J. T., Larkin D., Lin H. I., Weaver M. J. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 131, № 2, 299—307.
73. Horanyi G., Solt J., Vertes G. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 32, № 2, 271—274.
74. Horanyi G., Vertes G. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 45, № 2, 295—299.
75. Horanyi G. «J. Electroanal. Chem.», 1974, 55, № 1, 45—51.
76. Horanyi G., Rizmayer E. M., Joo P. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 154, № 2, 281—286.
77. Horanyi G., Rizmayer E. M., Joo P. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 152, № 1—2, 211—222.
78. Horanyi G., Rizmayer E. M. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 176, № 1—2, 349—352.
79. Horanyi G., Rizmayer E. M., Konya J. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 176, № 1—2, 339—348.
80. Horanyi G., Veres A. «J. Electroanal. Chem.» 1986, 205, № 1—2, 259—265.
81. Horanyi G., Rizmayer E. M. «J. Electroanal. Chem.», 1986, 201, № 1, 187—198.
82. Schmidt E., Gygax H. R. «Helv. Chim. Acta», 1966, 49, № 3, 1105—1112.
83. Tindall G. W., Bruckenstein S. «J. Electroanal. Chem.», 1969, 22, № 3, 367—373.
84. Stucki S. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 78, № 1, 31—44.
85. McIntyre J. D. E. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. N—Y., Wiley—Interscience, 1973, 9, 61—166.
86. Лазоренко — Маневич Р. М. *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. Т 9. М., ВИНТИ, 1982, с. 173—224.
87. Бродский А. М., Урбах М. И. «Электрохимия», 1978, 14, № 11, 1646—1650.
88. Бродский А. М., Урбах М. И. «Электрохимия», 1979, 15, № 7, 947—971.
89. Бродский А. М., Урбах М. И. «Электрохимия», 1978, 14, № 12, 1787—1794.
90. Takamura T., Takamura K., Nippe W., Yeager E. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, № 5, 626—630.
91. Takamura T., Watanabe F., Takamura K. «Electrochim. Acta», 1974, 19, № 12, 933—939.
92. Takamura T., Sato Y. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 47, № 2, 245—253.
93. Takamura T., Sato Y., Takamura K. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 41, № 1, 31—39.
94. Ватанабэ Ф., Такамура К., Такамура Ц. «Дэнки кагаку», 1975, 43, № 8, 469—474.
95. Takamura K., Watanabe F., Takamura T. «Electrochim. Acta», 1981, 26, № 8, 979—987.
96. Ватанабэ Ф., Такамура К., Такамура Ц. «Порарографи», 1975, 21, № 1, 162—170.
97. Kolb D. M., Leutloff D., Przasnyski M. «Surf. Sci.», 1975, 47, № 2, 622—634.
98. Chao F., Costa M. «Thin Solid Films», 1981, 82, № 1, 3—21.
99. Horkans J., Cahan B. D., Yeager E. «J. Electrochem. Soc.», 1975, 122, № 12, 1585—1589.
100. Adzic R., Yeager E., Cahan B. D. «J. Electrochem. Soc.», 1974, 121, № 4, 474—484.
101. Schmidt E., Wüthrich N. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 34, № 2, 377—385.
102. Schmidt E., Gygax H. R. «J. Electroanal. Chem.», 1967, 13, № 4, 378—389.
103. Anderson W. J., Hansen W. N. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 43, № 3, 329—338.
104. Anderson W. J., Hansen W. N. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 47, № 2, 229—243.
105. Мансуров Г. Н., Петрий О. А., Гладких И. П., Суранова М. А., Сафонов В. А. «Докл. АН СССР», 1977, 236, № 1, 153—156.
106. Мансуров Г. Н., Блуштейн А. С., Петрий О. А. «Электрохимия», 1983, 19, № 4, 557—560.
107. Fujihira M., Kuwana T. «Electrochim. Acta», 1975, 20, № 8, 565—573.
108. Сафонов В. А., Лана А. С., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1980, 16, № 3, 439—444.
109. Hansen W. N. «Surf. Sci.», 1980, 101, № 1—3, 109—122.
110. Rath D. L. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 150, № 1—2, 521—534.
111. Bowles B. J., Cranshaw T. E. «Phys. Lett.», 1965, 17, № 3, 258—259.
112. Hammond J. S., Winograd N. «J. Electrochem. Soc.», 1977, 124, № 6, 826—833.
113. Hammond J. S., Winograd N. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 1, 123—127.
114. Everett K. G., Walk S. D., Schmid G. M., Hren J. J. «Surf. Sci.», 1984, 145, № 1, L475—L480.
115. Stucki S. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 2, 375—385.
116. Nisbet A. R., Bard A. J. «J. Electroanal. Chem.», 1963, 6, № 5, 332—343.
117. Barradas R. G., Fletcher S., Szabo S. «Can. J. Chem.», 1978, 56, № 15, 2029—2033.
118. Szabo S., Nagy F. «J. Electroanal. Chem.», 1978, 87, № 2, 259—264.
119. Васина С. Я., Гладких И. П., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1985, 21, № 7, 953—958.
120. Васина С. Я., Ветцель Р., Мюллер Л., Петрий О. А. «Электрохимия», 1985, 21, № 3, 413—417.
121. Bruckenstein S., Hassan M. Z. «Anal. Chem.», 1971, 43, № 7, 928—932.
122. Sandoz D. P., Peekema R. M., Freund H., Morrison C. F. Jr. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 24, № 1, 165—174.
123. Untereker D. F., Sherwood W. G., Bruckenstein S. «J. Electrochem. Soc.», 1978, 125, № 3, 380—384.
124. Szabo S., Nagy F. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 84, № 1, 93—98.
125. Bowles B. J. «Electrochim. Acta», 1965, 10, № 8, 717—729.
126. Bowles B. J. «Electrochim. Acta», 1965, 10, № 8, 731—746.
127. Yoshida Z., Kihara S. «J. Electroanal. Chem.», 1978, 86, № 1, 167—177.
128. Szabo S., Nagy F. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 160, № 1—2, 299—303.
129. Vicente V. A., Bruckenstein S. «Anal. Chem.», 1972, 44, № 2, 297—300.
130. Furuya N., Motoo S. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 102, № 2, 155—163.
131. Chao F., Costa M. «J. Electroanal. Chem.», 1981, 119, № 2, 413—415.
132. Szabo S., Nagy F. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 70, № 3, 357—364.
133. Lorenz W. J., Moumizis I., Schmidt E. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 33, № 1, 121—133.
134. Schmidt E., Gygax H. R. «J. Electroanal. Chem.», 1966, 12, № 4, 300—319.
135. Adzic R., Jovancicevic V., Podlavicky M. «Electrochim. Acta», 1980, 25, № 9, 1143—1146.
136. Cadle S. H., Bruckenstein S. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, № 9, 1166—1169.
137. Schmidt E., Gygax H. R., Cramer Y. «Helv. Chim. Acta», 1970, 53, № 3, 649—654.
138. Schmidt E., Beutler P., Lorenz W. J. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1971, 75, № 1, 71—78.
139. Sherwood W. G., Bruckenstein S. «J. Electrochem. Soc.», 1978, 125, № 7, 1098—1102.
140. Sherwood W. G., Untereker D. F., Bruckenstein S. «J. Electrochem. Soc.», 1978, 125, № 3, 384—389.
141. Swathirajan S., Bruckenstein S. «J. Electrochem. Soc.», 1982, 129, № 6, 1202—1210.

142. *Lindstrom T. R., Johnson D. C.* «Anal. Chem.», 1981, 53, № 12, 1855—1857.
143. *Schadewald L. A., Lindstrom T. R., Hussein W., Evenson E. E., Johnson D. C.* «J. Electrochem. Soc.», 1984, 131, № 7, 1583—1587.
144. *Zei M. S., Nakai Y., Lehmpfuhl G., Kolb D. M.* «J. Electroanal. Chem.», 1983, 150, № 1—2, 201—208.
145. *Swathirajan S., Bruckenstein S.* «J. Electroanal. Chem.», 1983, 146, № 1, 137—155.
146. *Chao F., Costa M.* «Surf. Sci.», 1983, 135, № 1—3, 497—520.
147. *Vandenbruwaene J., Kiekens P., Temmerman E.* «Bull. Soc. Chim. Belg.», 1983, 92, № 11—12, 935—942.
148. *Schmidt E., Wüthrich N.* «Helv. Chim. Acta», 1967, 50, № 7, 2058—2063.
149. *Schmidt E., Gyax H. R.* «Helv. Chim. Acta», 1965, 48, № 5, 1178—1189.
150. *Astley D. J., Harrison J. A., Thirsk H. R.* «J. Electroanal. Chem.», 1968, 19, № 4, 325—334.
151. *Колядко Е. А., Андреев В. Н., Подловченко Б. И., Казаринов В. Е.* «Электрохимия», 1983, 19, № 5, 634—639.
152. *Казаринов В. Е., Подловченко В. И., Андреев В. Н., Колядко Е. А.* «J. Electroanal. Chem.», 1983, 148, № 2, 241—247.
153. *Adzic G., McBreen J., Chu M. G.* «J. Electrochem. Soc.», 1981, 128, № 8, 1691—1697.
154. *Siegenthaler H., Schmidt E.* «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 1, 129—141.
155. *Adzic R. R., Tripkovic A. V.* «J. Electroanal. Chem.», 1979, 99, № 1, 43—53.
156. *Лана А. С., Сафонов В. А., Максимов Ю. М., Петрий О. А.* «Электрохимия», 1984, 20, № 12, 1625—1631.
157. *Morcos I.* «J. Electroanal. Chem.», 1975, 66, № 3, 250—257.
158. *Vassos B. H., Mark H. B. Jr.* «J. Electroanal. Chem.», 1967, 13, № 1, 1—9.
159. *Dunsch L.* «Z. Chem.», 1979, 19, № 2, 77—78.
160. *Kiekens P., Van Den Broeker F., Bogaert M., Temmerman E.* «Bull. Soc. Chim. Belg.», 1983, 92, № 11—12, 929—934.
161. *Swathirajan S., Mizota H., Bruckenstein S.* «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 13, 2480—2485.
162. *Schultze J. W.* «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1970, 74, № 7, 705—716.
163. *Furuya N., Motoo S.* «J. Electroanal. Chem.», 1978, 88, № 2, 151—160.
164. *Szabo S., Nagy F.* «J. Electroanal. Chem.», 1977, 85, № 2, 339—343.
165. *Брайнина Х. З., Кива Н. К., Беляжская В. Б.* «Электрохимия», 1965, 1, № 3, 311—319.
166. *Brainina Kh. Z., Zakharchuk N. F., Synkova D. P., Yudelevich I. G.* «J. Electroanal. Chem.», 1972, 35, № 1, 165—176.
167. *Schultze J. W., Koppitz F. D.* «Electrochim. Acta», 1976, 21, № 5, 327—336.
168. *Koppitz F. D., Schultze J. W.* «Electrochim. Acta», 1976, 21, № 5, 337—343.
169. *Vetter K. J., Schultze J. W.* «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1972, 76, № 9, 920—927.
170. *Vetter K. J., Schultze J. W.* «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1972, 76, № 9, 927—933.
171. *Schultze J. W., Vetter K. J.* «J. Electroanal. Chem.», 1973, 44, № 1, 63—81.
172. *Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* «Электрохимия», 1976, 12, № 1, 3—9.
173. *Frumkin A. N., Damaskin B. B., Petrii O. A.* «Z. phys. Chem., Leipzig», 1975, 256, № 4, 728—736.
174. *Anderson L. B., Reilley C. N.* «J. Electroanal. Chem.», 1965, 10, № 5/6, 538—552.
175. *Блувштейн А. С., Мансуров Г. Н., Петрий О. А.* «Электрохимия», 1985, 21, № 3, 291—295.

176. *Adzic R., Yeager E., Cahan B. D.* «J. Electroanal. Chem.», 1977, 85, № 2, 267—276.
177. *Conway B. E., Angerstein—Kozlouska H.* «J. Electroanal. Chem.», 1980, 113, № 1, 63—77.
178. *Conway B. E., Marshall S.* «Electrochim. Acta», 1983, 28, № 7, 1003—1010.
179. *Лана А. С., Петрий О. А.* «Электрохимия», 1986, 22, № 12, 1637—1645.
180. *Hepel T.* «J. Electroanal. Chem.», 1984, 175, № 1—2, 15—31.
181. *Hepel T.* «J. Electroanal. Chem.», 1985, 193, № 1—2, 89—101.
182. *Kolb D. M., Przasnyski M., Gerisher H.* «J. Electroanal. Chem.», 1974, 54, № 1, 25—38.
183. *Gerisher H., Kolb D. M., Przasnyski M.* «Surf. Sci.», 1974, 43, № 2, 662—666.
184. *Trasatti S.* «J. Electroanal. Chem.», 1971, 33, № 2, 351—378.
185. *Trasatti S.* «J. Chem. Soc. Faraday I», 1972, 68, № 2, 229—236.
186. *Trasatti S.* «Z. phys. Chem. N. F.», 1975, 98, № 1, 75—94.
187. *Бродский А. М., Урбах М. И.* «Электрохимия», 1978, 14, № 11, 1765—1771.
188. *Kornyshev A. A., Schmickler W. J.* «J. Electroanal. Chem.», 1985, 185, № 2, 253—261.
189. *Kornyshev A. A., Schmickler W. J.* «J. Electroanal. Chem.», 1986, 202, № 1—2, 1—21.
190. *Schmuckler W.* «Chem. Phys. Lett.», 1985, 115, № 2, 216.
191. *Vetter K. J., Berndt D.* «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1958, 62, № 3, 378.
192. *Долин П., Эрцлер Б.* «Ж. физ. химии», 1940, 14, № 7, 886—906.
193. *Angerstein—Kozlouska H., Conway B. E.* «J. Electroanal. Chem.», 1979, 95, № 1, 1.
194. *Swathirajan S., Bruckenstein S.* «Electrochim. Acta», 1983, 28, № 7, 865—877.
195. *Herrmann H. D., Wüthrich N., Lorenz W. J., Schmidt E.* «J. Electroanal. Chem.», 1976, 68, № 3, 289—301.
196. *Herrmann H. D., Wüthrich N., Lorenz W. J., Schmidt E.* «J. Electroanal. Chem.», 1976, 68, № 3, 273—288.
197. *Hilbert F., Mayer C., Lorenz W. J.* «J. Electroanal. Chem.», 1973, 47, № 1, 167—171.
198. *Lorenz W. J.* «Chem. Ing. Techn.», 1973, 45, № 4, 175—178.
199. *Bewick A., Thomas B.* «J. Electroanal. Chem.», 1976, 70, № 2, 239—244.
200. *Schultze J. W., Dickertmann D.* «Surf. Sci.», 1976, 54, № 2, 489—505.
201. *Kolb D. M., Kötze R., Yamamoto K.* «Surf. Sci.», 1979, 87, № 1, 20—31.
202. *El Omar F., Durand R., Faure R.* «J. Electroanal. Chem.», 1984, 160, № 1—2, 385—392.
203. *El Omar F., Durand R.* «J. Electroanal. Chem.», 1984, 178, № 2, 343—350.
204. *Andricacos P. C., Ross P. N.* «J. Electroanal. Chem.», 1984, 167, № 1—2, 301—308.
205. *Лана А. С., Сафонов В. А., Петрий О. А., Кореновский Н. Л.* «Электрохимия», 1984, 20, № 11, 1550—1554.
206. *Lorenz W. J., Schmidt E., Staikov G., Bort H.* «Faraday Symp. Chem. Soc.», 1977, № 12, 14—23.
207. *Siegenthaler H., Jüttner K., Schmidt E., Lorenz W. J.* «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 10, 1009—1018.
208. *Engelsmann K., Lorenz W. J., Schmidt E.* «J. Electroanal. Chem.», 1980, 114, № 1, 1—10.
209. *Siegenthaler H., Jüttner K.* «J. Electroanal. Chem.», 1984, 163, № 1—2, 327—343.
210. *Schultze J. W., Dickertmann D.* «Faraday Symp. Chem. Soc.», 1977, № 12, 36—50.
211. *Staikov G., Jüttner K., Lorenz W. J., Budevski E.* «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 4, 319—324.

212. Bewick A., Thomas B. «J. Electroanal. Chem.», 1975, 65, № 2, 911—931.
213. Kolb D. M., Kötz R., Rath D. L. «Surf. Sci.», 1980, 101, № 1—3, 490—498.
214. Beckmann H. O., Gerisher H., Kolb D. M., Lehmpfuhl G. «Faraday Symp. Chem. Soc.», 1977, № 12, 51—58.
215. Dickertmann D., Koppitz F. D., Schultze J. W. «Electrochim. Acta», 1976, 21, № 11, 967—971.
216. Dickertmann D., Schultze J. W. «Electrochim. Acta», 1977, 22, № 1, 117—120.
217. Bewick A., Thomas B. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 84, № 1, 127—140.
218. Schultze J. W., Brenske K.—R. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 137, № 2, № 2, 331—339.
219. Budniok A. «Thin Solid Films», 1981, 81, № 3, 289—299.
220. Bewick A., Jovicevic J., Thomas B. «Faraday Symp. Chem. Soc.», 1977, № 12, 24—35.
221. McKinnon W. R., Haering R. R. Modern Aspects of Electrochemistry. N.-Y., J. Wiley, 1983, № 15, 235—304.
222. Bewick A., Thomas B. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 85, № 2, 329—337.
223. Pangarov N. «Electrochim. Acta», 1983, 28, № 6, 763—775.
224. Jüttner K., Staikov G., Lorenz W. J. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 1, 67—80.
225. Staikov G., Jüttner K., Lorenz W. J. «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 4, 305—313.
226. Jüttner K., Siegenthaler H. «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 10, 971—975.
227. Schultze J. W., Dickertmann D. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1978, 82, № 5, 528—534.
228. Klimmeck M., Jüttner K. «Electrochim. Acta», 1982, 27, № 1, 83—87.
229. Engelsmann K., Lorenz W. J., Schmidt E. «J. Electroanal. Chem.», 1980, 114, № 1, 11—24.
230. Siegenthaler H., Jüttner K. «Electrochim. Acta», 1979, 24, № 1, 109—111.
231. Schmidt E., Siegenthaler H. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 150, № 1—2, 59—69.
232. Bort H., Jüttner K., Lorenz W. J. «J. Electroanal. Chem.», 1978, 90, № 3, 413—424.
233. Bort H., Jüttner K., Lorenz W. J., Staikov G. «Electrochim. Acta», 1983, 28, № 7, 993—1001.
234. Budniok A., Gala J., Pluta I. «Electrochim. Acta», 1979, 24, № 12, 1247—1252.
235. Budniok A. «J. Electroanal. Chem.», 1981, 123, № 2, 365—372.
236. Братоева М. «Электрохимия», 1980, 16, № 1, 23—28.
237. Jovicevic J. N., Jovic V. D., Despic A. R. «Electrochim. Acta», 1984, 29, № 12, 1625—1638.
238. Batina N., Adzic R., Cosovic B. «J. Electroanal. Chem.», 1985, 184, № 2, 427—434.
239. Hamelin A. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 165, № 1—2, 167—180.
240. Felter T. E., Hubbard A. T. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 100, № 2, 473—491.
241. Stickney J. L., Rosasco S. D., Song D., Soriaga M. P., Hubbard A. T. «Surf. Sci.», 1983, 130, № 2, 326—347.
242. Hubbard A. T., Stickney J. L., Rosasco S. D., Soriaga M. P., Song D. «J. Electroanal. Chem.», 1983, 150, № 1—2, 165—180.
243. Stickney J. L., Rosasco S. D., Hubbard A. T. «J. Electrochem. Soc.», 1984, 131, № 2, 260—268.
244. Wieckowski A., Rosasco S. D., Schardt B. C., Stickney J. L., Hubbard A. T. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 5, 565—569.
245. Hubbard A. T., Stickney J. L., Soriaga M. P., Chia V. K. F., Rosasco S. D., Schardt B. C., Solomun T., Song D., White J. H., Wieckowski A. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 168, № 1—2, 43—66.
246. Solomun T., Schardt B. C., Rosasco S. D., Wieckowski A., Stickney J. L., Hubbard A. T. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 176, № 1—2, 309—324.
247. Stickney J. L., Rosasco S. D., Schardt B. C., Hubbard A. T. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 2, 251—258.
248. Bort H., Jüttner K., Lorenz W. J., Staikov G., Budevski E. «Electrochim. Acta», 1983, 28, № 7, 985—991.
249. Jüttner K., Lorenz W. J., Staikov G., Budevski E. «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 8, 741—748.
250. Hamelin A. «J. Electroanal. Chem.», 1979, 101, № 2, 285—290.
251. Hamelin A., Katayama A. «J. Electroanal. Chem.», 1981, 117, № 2, 221—232.
252. Hamelin A., Lipkowski J. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 171, № 1—2, 317—330.
253. Ganon J. P., Clavilier J. «Surf. Sci.», 1984, 145, № 2—3, 487—518.
254. Ganon J. P., Clavilier J. «Surf. Sci.», 1984, 147, № 2—3, 583—598.
255. Takayanagi K., Kolb D. M., Kambe K., Lehmpfuhl G. «Surf. Sci.», 1980, 100, № 2, 407—422.
256. Казаринов В. Е., Андреев В. Н. «Электрохимия», 1974, 10, № 2, 196—208.
257. Фрумкин А. Н., Малышева Ж. Н., Петрий О. А., Казаринов В. Е. «Электрохимия», 1972, 8, № 4, 599—603.
258. Frumkin A. N., Petrii O. A., Kossaya A. M., Entina V. S., Topolev V. V. «J. Electroanal. Chem.», 1968, 16, № 2, 175—191.
259. Петрий О. А., Фрумкин А. Н., Тополев В. В. «Электрохимия», 1969, 5, № 8, 1101—1106.
260. Казаринов В. Е., Петрий О. А., Тополев В. В., Лосев А. В. «Электрохимия», 1971, 7, № 9, 1365—1368.
261. Bagotzky V. S., Vassilyev Yu. B., Weber J., Pirtskhalava I. N. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 27, № 1, 31—46.
262. Balashova N. A., Kazarinov V. E. «Electroanal. Chem.», V. 3 Ed. A. J. Bard, New York, Marcel Dekker, 1969, с. 135—197.
263. Обручева А. Д. «Ж. физ. хим.», 1958, 32, № 10, 2155—2167.
264. Тюрин Ю. М. «Докл. АН СССР», 1959, 126, № 5, 827—830.
265. Петрий О. А., Малышева Ж. Н., Максимов Ю. М. «Электрохимия», 1971, 7, № 7, 1049—1053.
266. Петрий О. А., Малышева Ж. Н., Казаринов В. Е. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Изд-во «Наука», 1972, с. 30—39.
267. Блувштейн А. С., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1985, 21, № 3, 291—295.
268. Leung L.-W. H., Weaver M. J. «J. Electroanal. Chem.», 1987, 217, № 2, 367—384.
269. Fleishmann M., Tian Z. Q. «J. Electroanal. Chem.», 1987, 217, № 2, 385—395.
270. Fleishmann M., Tian Z. Q., Li L. J. «J. Electroanal. Chem.», 1987, 217, № 2, 397—416.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАРБИДОВ

Г. А. Цирлина, О. А. Петрий

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Первые исследования в области электрохимии карбидов, выполненные в 50—60-е гг., были связаны с попытками расширения круга инертных электродных материалов для электроанализа. В них была продемонстрирована сравнительно высокая стойкость тугоплавких карбидов в водных растворах электролитов и получены некоторые данные по кинетике электродных процессов на карбидных материалах. В начале 60-х годов появились также работы [1, 2], в которых наряду с обратимыми редокс-процессами исследовались реакции восстановления кислорода и пероксида водорода, а также выделения водорода на некоторых карбидах.

Интерес к карбидным электродам вновь возник в конце 60-х — начале 70-х годов, когда была обнаружена возможность использования анодов на основе WC в топливных элементах. Результаты более ранних работ были при этом незаслуженно забыты, и некоторые вопросы изучались повторно. Несмотря на трудности, связанные с недостаточной устойчивостью карбидов к анодной поляризации, были достигнуты определенные успехи в деле практического использования карбидных анодов.

Наконец, с середины 70-х годов интенсивно исследуется процесс выделения водорода на карбидах, катоды из которых, по существующим оценкам, могут оказаться чрезвычайно рентабельными.

Возможности использования карбидных электродов в ряде других процессов исследованы значительно менее подробно.

Ранее в обзоре [3] анализировались данные по коррозии компактных карбидных материалов в связи с вопросами коррозии легированных сталей и их фазового анализа. Ниже цитируются в основном работы по изучению коррозии карбидных материалов, опубликованные после 1974 г.

Обзор [4] посвящен электрокатализу тугоплавкими соединениями переходных металлов, в том числе карбидами. В нем подробно рассмотрены также смежные вопросы: газофазный катализ, закономерности синтеза WC и их влияние на электрокаталитические свойства карбида, конструкции карбидных электродов, особенности электрохимических устройств на их основе. Широта круга обсуждаемых объектов и многочисленность аспектов рассмотрения не позволили авторам [4] достаточно полно осветить ряд проблем, занимающих центральное место в электрохимии карбидов.

Экспериментальный материал по кинетике ионизации водорода на WC-материалах обобщен в [5]. Однако изложение в [5] проведено очень сжато, авторский анализ практически отсутствует, взаимосвязь с другими вопросами электрохимии карбидов не прослежена.

Обзорные сообщения [6, 7], [8], [9, 10], [11] резюмируют, главным образом, работы самих авторов. Несомненную ценность представляют проведенные в [8—11] сопоставления каталитических возможностей карбидных и других новых электродных материалов. Некоторые сведения по электрохимии карбидов молибдена и вольфрама содержатся в монографии [12].

Следует отметить еще ряд обзоров, относящихся к смежным областям физической химии, которые могут быть полезны при рассмотрении электрохимического поведения карбидов. Каталитические свойства карбидов и платины сопоставлены в [13]. Специфика хемосорбции из газовой фазы на карбидных поверхностях (по сравнению с металлическими) рассмотрена в [14]. В связи с вопросами коррозии легированных сталей закономерности анодного растворения карбидных включений анализировались в [15]. Представляют интерес для специалистов по электрокатализу также обзорные статьи, посвященные взаимосвязи каталитических свойств карбидов с их электронной структурой и физико-химическими свойствами. Такие представления были развиты в [16, 17] и, в дальнейшем, в [18, 19, 20]. Аналогичный подход, основанный на ином экспериментальном материале, представлен в [21].

В настоящей работе подробно рассмотрены кинетика и механизмы наиболее важных в практическом отношении реакций (ионизация и выделение водорода, окисление органических веществ) на карбидных электродах. При этом используется частично экспериментальный материал, уже приводившийся ранее в [4], но не анализировавшийся там подробно, а также данные работ, цитированных в [3], относящиеся к выделению водорода на компактных карбидах и ранее не обобщавшиеся. Сделана также попытка установления связи между коррозионным поведением карбидных электродов и их электрокаталитическими свойствами, прежде всего рассмотрено с этой точки зрения явление анодной активации карбида вольфрама, занимающее важное место в электрохимии карбидов.

Ниже не рассматриваются называемые иногда электрохимическими процессы в газовой фазе, связанные с эмиссией электронов с карбидных катодов [22]. В ряде работ термин «электрохимия карбидов» используют ошибочно вместо термина «электросинтез карбидов», обозначая им исследование электроосаждения карбидов из растворов или расплавов (см., например, [23—25]). Это самостоятельное направление, имеющее мало общего со свойствами собственно карбидных электродов,

не включено в данную работу. Не затрагиваются также данные, касающиеся электродов из благородных металлов, нанесенных на карбидные подложки: последние являются инертными [26, 27], а возможности диспергирования карбидов ограничены [28]. Оксиды и бронзы в этом плане значительно перспективнее. Не рассматриваются, наконец, фотоэлектрохимические свойства карбида кремния, краткий обзор которых приводится в [29].

Обсуждение результатов, полученных на карбидных электродах с металлическими связками, проведено лишь в тех случаях, когда количества металла-связки были невелики и (или) он наверняка не вносил существенного вклада в измеряемые величины. Так, не рассматривается обширный материал по коррозионно-электрохимическому поведению практически важных сплавов WC—Co (см., например, [30—32]). За рамками настоящей работы остались также данные, относящиеся к смешанным карбидам на основе  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [3, 33—38].

Авторами не ставилась цель обобщить и систематизировать всю патентную литературу, относящуюся к использованию карбидных электродов. Источники такого типа цитируются только для демонстрации разнообразных возможностей карбидных материалов в прикладной электрохимии.

## 2. ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

### 2.1. Электрохимические методы анализа

В связи с задачами электроанализа исследовался, в основном, карбид бора —  $\text{B}_4\text{C}$ . В отличие от карбидов переходных металлов он не обладает достаточной проводимостью, поэтому используют электроды с углеродистыми связками.

Первая попытка применения  $\text{B}_4\text{C}$  для кулонометрического определения тиомочевины была предпринята в 1949 г. [39] и не имела успеха: восстановление тиомочевины, по-видимому, осложнялось хемосорбцией. Однако благодаря работе [39] химики-аналитики стали рассматривать  $\text{B}_4\text{C}$  как дешевый аналог платины, химически инертный и устойчивый в широком интервале потенциалов. В [40] была предложена методика преобразования  $\text{B}_4\text{C}$  в  $\text{HNO}_3$ , позволяющая получать электрод, на котором фоновые токи не наблюдаются в интервале потенциалов более 1,5 В.

Вольтамперометрия с использованием  $\text{B}_4\text{C}$ -электродов позволяет определять с хорошей точностью  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [40—44],  $\text{Fe}^{2+}$  [40, 42, 45],  $\text{ZnO}_2^{2-}$  [40],  $\text{H}_2\text{O}_2$  [46],  $\text{Fe}^{3+}$  [45],  $\text{U}(\text{IV})$  [45] (в последних двух случаях определение проводили также кулонометрически), о-данизидин [40, 42, 43]. Кроме

того, в [41, 42] получены удовлетворительные результаты для ряда органических редокс-систем. В то же время вольтамперометрическое определение  $\text{Ti}^+$  [41],  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{IV})$ ,  $\text{Sb}(\text{V})$  [45],  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  [44, 45],  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$  [44] на  $\text{B}_4\text{C}$  осуществить не удается, так как в этих случаях наблюдаются широкие размытые пики тока, высота которых зависит от скорости развертки потенциала.

В [44] исследовалась также возможность определения ионов железа и церия потенциометрическим титрованием с использованием  $\text{B}_4\text{C}$ ; низкая воспроизводимость потенциалов редокс-перехода привела в этом случае к выводу о бесперспективности карбида. В то же время более современная работа [47] показывает, что для вольтамперометрии некоторых систем  $\text{B}_4\text{C}$  имеет преимущества перед углеродистыми материалами.

Применительно к анализу редокс-систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{J}^-/\text{I}_3^-$  и хинон/гидрохинон было проведено сопоставление большого числа карбидных электродов, как однофазных, так и смешанного состава [48, 49].  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{SiC}$  были признаны неприемлемыми из-за низкой проводимости и длительности установления электродного равновесия при изменении состава раствора. Однофазные стехиометрические карбиды хрома, ниобия, тантала, молибдена, а также WC не удовлетворяли основному требованию к инертным электродам в электроанализе: потенциал, устанавливающийся на них при разомкнутой цепи, не зависел от концентраций компонентов редокс-систем в растворе. Наиболее перспективными в [48, 49] были признаны  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , а также карбиды хрома, обогащенные углеродной компонентой, и смешанные карбиды  $\text{W}+\text{Ti}$  и  $\text{W}+\text{Cr}$  с высоким содержанием углерода.

В [48, 49] не ставилась задача разработки аналитических методик для конкретных карбидов. В более поздних работах по электроанализу сведения о таких методиках отсутствуют, равно как и данные, опровергающие оптимистические выводы [48, 49]. Исключением является методика для системы  $\text{CrO}_2^-/\text{CrO}_4^{2-}$  —  $\text{ZrC}$ , предложенная в [50]. В работе [51] вольтамперометрия использовалась как метод исследования состояния собственно карбидных электродов; попутно было установлено, что WC удобен для определения цитрат-иона, а нестехиометрический  $\text{V}_4\text{C}_5$  в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_5$  — для анализа на ион серебра.

Электроаналитические работы имели большое значение для электрохимии карбидов в целом. Прежде всего, в них были определены для многих материалов области потенциалов и состав растворов, отвечающие химической инертности электродов и их устойчивости к анодной поляризации. Кроме того, были получены первые качественные сведения о перенапряжении выделения водорода и восстановления кислорода, а для  $\text{B}_4\text{C}$  — также и о механизме последнего. Данные об устойчивости нернстовских потенциалов на карбидных электродах явились



косвенным указанием на то, что природа стационарных потенциалов карбидов и соотношения токов обмена определяющих эти потенциалы процессов могут быть существенно различными. Наконец, в [48] была сделана первая попытка проследить взаимосвязь электрохимических и электронных свойств карбидов. При всей своей поверхностности эта корреляция была несомненно полезной: она показала, что изменения каталитических и некоторых электрохимических характеристик карбидов обусловлены в общих чертах одними и теми же факторами.

## 2.2. Процессы электроокисления

Карбидные аноды были испытаны в водородных [52—60] и метанольных [61—63] топливных элементах. В последнем случае имеется в виду использование продуктов крекинга метанола или других газовых смесей, в том числе неочищенных промышленных отходов. Использование в качестве топлива формальдегида [58] на сегодня вряд ли имеет практическое значение, однако важным преимуществом НСНО перед метанолом является возможность его прямого окисления на WC без предварительного каталитического крекинга.

В [52—63] описаны топливные элементы (или их модели) с анодами из монокарбида вольфрама. Среди запатентованных устройств значительную часть составляют также элементы с (Mo, W)C-анодами (см., например, [64]). Как показали многочисленные сопоставления активности карбидов в окислительных реакциях [65—72], WC действительно превосходит карбиды других металлов по своим электрокаталитическим возможностям. Не обсуждая здесь подробно результаты этих сопоставлений (см. [4]), следует отметить их существенные недостатки. Во-первых, скорости электродных процессов сравнивались лишь при одном значении потенциала, выбранном без учета различий формы поляризационных кривых. Во-вторых, различия в пористости спеченных материалов, изготовленных в неоднотипных условиях, могли приводить к ошибкам при определении удельной активности. Поэтому карбиды, активность которых, по данным [65—72], меньше активности WC на 1—2 порядка (прежде всего TiC, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), в принципе могут оказаться перспективными анодными материалами.

Основными преимуществами WC-материалов перед некарбидными электродами-катализаторами являются их устойчивость в кислой среде, способность повышать активность в результате частичного окисления (окислительная активация) и неотравляемость обычными каталитическими ядами. Первые два свойства будут специально обсуждаться в разд. 3. Последнее, несомненно, связано с особенностями адсорбционного поведения WC. Отмечалось, что скорость ионизации водорода на нем незначительно снижается в присутствии заметных коли-

честв PH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> [62, 73], а ее спад в присутствии добавок H<sub>2</sub>S пропорционален концентрации последнего в растворе [62, 73, 74], то есть происходит в значительно меньшей степени, чем в случае платины. Наблюдали также неотравляемость карбида оксидом углерода [5, 11, 74, 75]; по некоторым данным, CO медленно окисляется на WC уже при невысоких анодных потенциалах. Таким образом, карбидные аноды допускают использование газовых смесей, содержащих оксид углерода, причем в условиях работы реальных устройств активность WC не уступает активности платины, сниженной в результате отравления CO [11]. Согласно [76, 77], в сульфитных растворах в определенном интервале концентраций происходит подавление реакции выделения водорода. Об отравлении электрода в этом случае говорить, однако, нельзя, так как диоксид серы подвергается восстановлению при  $E_r < 0$  (здесь и далее  $E_r$  — потенциал по обратимому водородному электроду в том же растворе). При малых концентрациях SO<sub>2</sub> скорость выделения водорода не меняется. Причиной устойчивости WC к действию ядов является, по-видимому, высокая гидрофильность этого материала.

Не так давно была обнаружена возможность селективного окисления водорода и восстановления кислорода на карбиде вольфрама, позволяющая проводить определение содержания H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в жидких и газообразных средах различного состава [78].

### 2.2.1. Ионизация водорода на карбидных электродах

При анализе кинетических параметров реакции ионизации водорода на карбидах в [4] имеющийся по этому вопросу литературный материал использовался лишь частично, поэтому ниже приводится более полная сводная таблица данных (табл. 1) (то же относится к данным по выделению водорода (табл. 3)). Следует упомянуть ряд особенностей обсуждаемого процесса на карбидных электродах.

1. Слабая температурная зависимость. Энергия активации  $E_A$  для WC не превышает 50 кДж/моль (см. табл. 5 в [4]); оценка  $E_A$  для TiC по данным [109] дает близкую величину.

2. Высокие значения наклона анодных поляризационных кривых ( $b_a$ ), не отвечающие какому-либо простому механизму процесса.

3. Рост  $b_a$  со сдвигом  $E_r$  в сторону положительных значений вплоть до некоторого предельного значения  $E_r^*$ , соответствующего началу участка  $i = \text{const}$ .

Попытка объяснить существование участка предельного тока особенностями пористой структуры электродов из дисперсных карбидов [81, 111] не согласуется с результатами [82]; указанный участок наблюдался на карбидных электродах самой

Экспериментальные данные по кинетике ионизации водорода на карбидах переходных металлов

Вид электрода	Раствор, температура	$b_a$ , мВ	$E_r^H$ , мВ	Источник	Примечания
Компактный WC, стехиометрический	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50° C	Плавно растёт	400	[79, 80]	
Компактный WC, стехиометрический	0,5 и 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 и 50° C	Плавно растёт	400	[81]*	Плато наблюдалось только для активированного электрода
Компактный WC <sub>0,9</sub>	0,5 и 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 и 50° C	Плавно растёт	400	[81]*	Плато наблюдалось только для активированного электрода
Компактный WC	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22 и 70° C	Плавно растёт	300	[9]	
Компактный WC	Концентрированная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 150° C 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60° C	Плавно растёт	200	[68]	
Компактный WC	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22° C	Плавно растёт	350	[82]	
Гладкий карбидизированный W	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80° C 1 M HCl, 80° C	~200	450	[83]*	До $E_r = 650$ мВ спад тока, затем рост тока До $E_r = 650$ мВ спад тока, затем рост тока
Гладкий карбидизированный W	2,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° C	Плавно растёт	—	[84]	Измерения до $E_r = 400$ мВ
Гладкий карбидизированный W	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (рН 1,85)	~200	350—400	[95]	$E_r^H$ зависит от чистоты и состава раствора

Седиментационный** WC-электрод	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° C	~200	200	[86]	При $E_r > 400$ мВ — рост тока
Седиментационный WC-электрод	4,45 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° C	Плавно растёт	—	[87]	Измерения до $E_r = 250$ мВ
Газодиффузионный WC-электрод	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60° C	Плавно растёт	600	[88]	
Газодиффузионный WC-электрод	2,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25° C → , 50 и 70° C	Плавно растёт	400 200—250	[58]	После спада активности в первые 100—200 ч — устойчивый режим 2000 ч
Газодиффузионный WC-электрод	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—70° C	Плавно растёт	600	[73, 89]	При $E_r > E_r^H$ — медленный спад тока
Газодиффузионный WC-электрод	2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° C	Плавно растёт	—	[90]	Измерения до $E_r = 400$ мВ
Газодиффузионный WC-электрод	40%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90° C 30%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—90° C	200 и выше	300	[91]	$b_a$ закономерно меняется с ростом дисперсности WC
Газодиффузионный WC-электрод	Концентрированная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 150° C	Плавно растёт	150	[92]	Плато наблюдали только после 80—100 ч работы, через 200 ч — резкий спад активности
Гидрофильный WC-электрод	10%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60° C 95%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 150° C	Плавно растёт	300—500	[55, 93]	$E_r^H$ зависит от происхождения WC, состава раствора и температуры
Газодиффузионный WC-электрод	1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 70° C	~350	—	[94]	Измерения до $E_r = 300$ мВ
Гидрофильный WC-электрод	0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20° C	100—150 до $E_r = 120$ мВ, далее плавно растёт	300—350	[95]	$E_r^H$ и $b_a$ закономерно меняются с изменением дисперсности WC
Гидрофильный WC-электрод	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25° C	Плавно растёт	350	[96]	

Вид электрода	Раствор, температура	$\psi_a$ , мВ	$E_r^n$ , мВ	Источник	Примечания
Гидрофильный WC-электрод	1,3 М $H_3PO_4$ , 60—80°С	Плавно растет	300	[97]	
Гидрофильный WC-электрод	1 М $H_2SO_4$ , 35—80°С	Плавно растет	400 и выше	[66]	$E_r^m$ растет с ростом температуры
Гидрофильный WC-электрод	1 М $H_3PO_4$ , 23°С	~200	—	[5]	Измерения до $E_r = 300$ мВ
Гидрофильный WC-электрод	1 М $H_2SO_4$ , 20—70°С	Плавно растет	—	[52, 61]	Измерения до $E_r = 100$ мВ
Гидрофильный WC-электрод	0,5 М $H_2SO_4$ , 20°С	Плавно растет	350	[98]*	
Гидрофильный WC-электрод	1,5 М $H_2SO_4$ , 70°С	~150	400	[99]	
Гидрофильный WC-электрод	Концентрированная $H_3PO_4$ , 160—200°С	200—250	60—80	[100]	$E_{\lambda} = 30—100$ кДж/моль
Гидрофильный WC-электрод	0,5 М $H_2SO_4$ , 20°С	Плавно растет	300—500	[101]	$E_r^m$ зависит от происхождения WC; при $E_r > 650$ мВ — медленный спад тока
Гидрофильный WC-электрод	1 М $H_2SO_4$ , 20°С	200 и выше	—	[102, 103]	Измерения до $E_r = 200$ мВ
Гидрофильный WC-электрод	0,5 М $H_2SO_4$ , 20—72°С	Плавно растет	300 и выше	[104]	$E_r^m$ снижается с ростом температуры
Гидрофильный WC-электрод	5 М КОН, 70°С	Плавно растет	300	[8, 75]	При $E_r > E_r^m$ — медленный спад тока
Ag—WC	1 М $H_2SO_4$ , 60°С	Плавно растет	400	[68, 82]	$E_r^m$ растет с ростом содержания Ag

(Mo, W)C,  
70—80 ат. % Mo

	1 М $H_3PO_4$ , 23°С		Источники	Примечания
	~200	~250		
(Mo, W)C, 1—5 ат. % Mo	0,5 М $H_2SO_4$ , 40—50°С	150 и выше	[105, 106]	Измерения до $E_r = 300$ мВ
WC+WC	1,3 М $H_3PO_4$ , 25°С	Плавно растет	[97]	
WC	1,3 М $H_3PO_4$ , 25°С	Плавно растет	[97]	
WC	0,5 М $H_2SO_4$ , 20°С	~200	[107]	
VC	1 М $H_2SO_4$ , 22°С	Плавно растет	[68]	При $E_r > E_r^m$ — спад тока
TiC, пористость 30%	$H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , $0 < pH < 3$	~100	[108]	Измерения до $E_r = 500$ мВ
Компактный TiC	1 М $H_2SO_4$ , 22°С	Плавно растет	[68]	При $E_r > E_r^m$ — реакый спад тока
Компактный TiC	2,5 М $H_2SO_4$ , 25—90°С	~200	[109]	При $E_r = 600—700$ мВ — спад тока
Компактный TiC	1 М $H_2SO_4$ , 22 и 70°С	~300	[9]	Измерения до $E_r = 400$ мВ
$Cr_3C_2$ и $Cr_7C_3$	0,5 М $H_2SO_4$ , 20°С	Плавно растет	[110]	Для $Cr_7C_3$ воспроизводимость ниже
$V_4C$ с графитовой связкой	2,5 М $H_2SO_4$ , 25°С	~300	[26]	Измерения до $E_r = 300$ мВ

\* Проводилось исправление данных на токи коррозии.

\*\* Ниже — данные для электродов из дисперсных карбидов (кроме TiC,  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$ ).

разной структуры, в том числе и на компактных, и на сегодняшней день не вызывает сомнений, что сильное торможение ионизации водорода с ростом  $E_r$  является характерным свойством карбидных электродов. Поэтому потенциал  $E_r^д$  представляет собой важную коррозионно-электрохимическую характеристику карбидных материалов, и целесообразно систематизировать данные о его величинах. Сопоставление величин токов обмена ( $i_0$ ), проводившееся в [4, 5], не имеет, по-видимому, особого смысла из-за отсутствия в большинстве работ четкой информации о величинах истинных поверхностей электродов.

В тех случаях, когда участка предельного тока не наблюдали, измерения, по всей вероятности, заканчивали при  $E_r < E_r^д$ ; как правило, при этом обнаруживали плавный рост  $b_a$ , свидетельствующий о существовании тенденции к выходу на предельный ток.

Измерения, выполненные на вращающихся карбидных электродах [80, 81, 83], а также при различных скоростях размешивания раствора током газа [107, 110] показывают, что предельный ток ионизации не связан с диффузионными ограничениями.

Абсолютное большинство данных в табл. 1 получено в нестационарных условиях (потенциодинамическим методом или по точкам с небольшими временами выдержки). В случаях, особо отмеченных в таблице, токи ионизации при каждом  $E_r$  исправляли на измеренные в аналогичных условиях анодные токи в растворах, продутых инертным газом (токи коррозии\*). При этом предполагали, что коррозионные процессы в присутствии и в отсутствие растворенного водорода протекают одинаково. Указанное исправление существенно для области выхода на предельный ток [67], в частности может приводить к получению максимума тока вместо непосредственно измеряемого плато. Именно максимум получается в большинстве работ, выполненных потенциодинамическим методом, при исправлении на фоновые кривые. Из дальнейшего обсуждения будет видно, что плато и максимум тока ионизации по своей природе принципиально не отличаются.

Согласно последним данным [112], указанное исправление для гладких WC является некорректным.

В случае карбида титана фоновые токи при  $E_r > E_r^д$  значительно выше, чем в случае WC, и кинетические данные носят приближенный характер.

Не подлежит сомнению, что при  $E_r > E_r^д$  одновременно с ионизацией водорода на карбидах протекают и другие анодные процессы, которые неизбежно приводят к изменению карбидной поверхности. Обратимое окисление—восстановление последней

\* Термин «коррозия» используется нами в смысле, принятом для анодных материалов, то есть обозначает только процессы окисления материала электрода, а не всю совокупность сопряженных реакций.

может иметь место и при  $E_r < E_r^д$ , поэтому обсуждение механизма ионизации водорода на карбидных электродах имеет смысл только после решения вопроса о природе ее активных центров и зависимости их поверхностной концентрации от  $E_r$  (в этом вопросе на сегодняшний день нет ясности) [81, 84, 98, 107, 110]. Более традиционный подход к проблеме [5, 52, 79, 85, 86, 93] (краткий обзор механизмов, предлагаемых в этих работах, см. в [4, 5]) опирается фактически на заведомо неверное предположение о постоянстве состава поверхности. Серьезным недостатком этих работ является также привлечение независимых литературных (например, по адсорбции) данных к обсуждению результатов кинетических измерений, если последние проводились на карбидах иного происхождения.

Детальное изучение кинетики ионизации водорода вблизи  $E_r = 0$  выполнено в [113, 114]. На  $\lg i, E_r$ -кривых в этом случае наблюдались линейные участки с  $b_a = 30$  и  $120$  мВ при  $10 \leq E_r \leq 25$  и  $25 \leq E_r \leq 60$  мВ, соответственно, первый из которых, зависящий от размешивания, авторы объяснили диффузионными ограничениями. В указанном интервале потенциалов на не слишком окисленной поверхности постоянство состава последней вполне возможно. Не исключено также, что состав поверхности не меняется и при переходе к  $E_r < 0$ , хотя прямо доказать это трудно. Участок с  $b_a = 120$  мВ относят к медленному протеканию стадии



Привлечение представлений о частичном депротонировании молекулы  $\text{H}_2$  [114] для объяснения особенностей концентрационной зависимости и величин стехиометрических чисел представляется, однако, искусственным.

### 2.2.2. Окисление органических топлив на карбидах

В настоящем разделе кратко суммирован имеющийся литературный материал о реакциях электроокисления органических веществ на WC-электродах (табл. 2) (данных для других индивидуальных карбидных фаз в литературе не обнаружено). Гидразин включен в таблицу в связи с тем, что часто рассматривается как возможное топливо наряду с органическими веществами. Более подробно некоторые аспекты кинетики окислительных процессов на WC рассмотрены в [4].

Принято считать, что окислению органических веществ на WC не предшествует диссоциативная хемосорбция (основанием для этого вывода является сопоставление данных для WC и платины; он согласуется также с фактом отсутствия адсорбции  $\text{HCHO}$  на WC [74]). В абсолютном большинстве случаев все процессы электроокисления протекают на WC так же, как ионизация водорода: зависимость их скорости от  $E_r$  ослабевает с ростом последнего. Как уже обсуждалось выше, вопрос о ме-

Топливо	Раствор, температура	$b_a$ , мВ	$E_r^H$ , мВ	Источник	Примечания
Метанол	1 М КОН, 20° С	—	—	[115, 116]*	Практически не окисляется
	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	Плавно растет	—	[117, 118]	
	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 72° С	—	—	[104]	Практически не окисляется
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25° С	—	—	[74]	Практически не окисляется
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40° С	~100	—	[106]	Измерения до $E_r=0,5$ В
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—50° С	—	—	[105]**	Измерения, $E_A=75$ кДж/моль
1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	~100	—	[99, 119]	Имеется тенденция к плавному росту $b_a$ , измерения до $E_r=0,35$ В	
3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60° С	—	—	[120]	При $E_r \leq 0,7$ В не окисляется	
Формальдегид	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25° С	—	—	[74]	Поляризационная кривая не приводится, порядок реакции по НСНО 0,5
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—50° С	Плавно растет	—	[105]**	Измерения до $E_r=0,4$ В, $E_A=50$ кДж/моль
	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	Плавно растет	—	[94, 117, 118]	Измерения до $E_r=0,3$ В
	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 72° С	Плавно растет	250	[104]	
	1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	Плавно растет	200	[99]	
	2,25 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	Плавно растет	—	[90]	Измерения до $E_r=0,4$ В
Оксид углерода	2,25 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30—70° С	Плавно растет	300 и выше	[121]	$E_r^H$ снижается с ростом температуры; после 200 ч. стабильной работы активность электрода начинает расти
	3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60° С	Плавно растет	—	[122]	Измерения до $E_r=0,6$ В
	3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	—	—	[74]	Практически не окисляется
	6 М КОН, 20° С	—	—	[94]	Практически не окисляется
Муравьиная кислота	6,5 М КОН, 25—90° С	Плавно растет	70—200	[8, 75]	$E_r^H$ снижается с ростом температуры, при этом появляется максимум тока, переходящий в плато при $E_r=0,3$ В, величины токов очень неустойчивы во времени
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—72° С	Плавно растет	300 и выше	[104]	$E_r^H$ снижается с ростом температуры
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25° С	—	—	[74]	Поляризационная кривая не приводится; порядок реакции по HCOOH—0,5, при концентрациях выше 2М—0
	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—90° С	Плавно растет	100—300	[94, 117, 118]	$E_r^H$ снижается с ростом температуры; при 90° С с $E_r=0,15$ В—рост тока
1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70° С	Плавно растет	100	[99]		
(формат калия)	1 М КОН, 20° С	—	—	[115, 116]*	Практически не окисляется
	6 М КОН, 70° С	—	—	[8, 75]	Поляризационная кривая плохо воспроизводима

Топливо	Раствор, температура	$b_a$ , мВ	$E_p^T$ , мВ	Источник	Примечания
Гидразин	1 М КОН, 20° С	113	400	[115, 116]*	Порядок по $N_2H_2$ , $E_A = 60$ кДж/моль. Практически не окисляется
	1 М КОН, 20° С	—	—	[115, 116, 122]	
	6 М КОН, 70° С	Плавно растет	500	[94]	
Альдегиды	1 М $H_2SO_4$ , 20° С	—	—	[94, 117, 118]	Поляризационные кривые не приводятся; продукты — полимерные, окрашенные
	1 М КОН, 20° С	—	—	[115, 116]*	Поляризационные кривые не приводятся
Этиленгликоль, Ацетат калия, Гуанидин, Ацетамид	1 М КОН, 20° С	—	—	[115, 116]*	Практически не окисляются
$CH_3COOH$ и высшие непредельные кислоты	1 М $H_2SO_4$ , 20° С	—	—	[117]	Практически не окисляется
Этилен Ацетилен	1 М $H_2SO_4$ , 20° С	—	—	[74]	Практически не окисляется

\* WC—Co и WC—TiC—TaC—Co.  
\*\* (Mo, W)C (15 ат. % Mo),

ханизме при этом нельзя решить без определения природы активных центров процесса и зависимости их поверхностной концентрации от потенциала. Не исключено, что такая зависимость различна в присутствии и в отсутствие органических молекул. Так, например, по данным ИК-трансмиссионной спектроскопии в результате адсорбции метанола на WC из газовой фазы на его поверхности образуются WO-группы [123].

Утверждения ряда авторов о том, что метанол [74, 104, 115, 116, 120] и CO [74, 94] на WC практически не окисляются, недостаточно обоснованы. Очевидно, что при любом  $E_p$  скорость окисления этих веществ по сравнению, например, с HCHO существенно ниже. На WC с не слишком высокой истинной поверхностью измеряемые величины токов окисления метанола и CO соответствуют области  $E_p$ , где токи коррозии велики и кинетические измерения усложняются; при использовании достаточно больших электродов окисление метанола и CO всегда удается наблюдать, и хотя скорости этих процессов недостаточны для их практического использования, такие данные представляют интерес в связи с особенностями кинетики анодных процессов на карбидах. Истинную поверхность дисперсных карбидных электродов в [105] точно не определяли, поэтому вывод о существенно более высокой активности (Mo, W) C по сравнению с WC в реакции окисления метанола является недостаточно обоснованным.

Более высокую (по сравнению с чистым WC) скорость окисления гидразина на WC—Co в щелочных растворах [115, 116] связывают с преимущественным каталитическим действием Co-связки. Это, однако, сомнительно, поскольку высокая активность чистого WC в этом процессе отмечена в [8, 75]. Практического значения данные [115, 116] не имеют из-за низкой коррозионной стойкости WC в щелочной среде.

В связи с задачей расширения круга потенциальных топлив для элементов с WC-анодами представляют интерес данные по катализу реакций в жидкой фазе. В обзорах по катализу им не уделялось должного внимания. Большинство таких данных относится к восстановлению различных субстратов в присутствии WC (табл. 3).

В процессах жидкофазного гидрирования, в отличие от реакций электроокисления, WC является активной подложкой для металлов группы платины [125].

Независимость скорости гидрирования от природы субстрата и низкие значения  $E_A$  указывают на реакцию



как медленную стадию процесса (так называемый ионный механизм). Дополнительным подтверждением этого предположения является и то, что непредельные соединения и простые кетоны на WC не гидрируются [126, 127], а диоксосоединения селективно восстанавливаются по одной оксогруппе [126, 128], то есть ра-

Таблица 3

Экспериментальные данные по гидрированию в жидкой фазе на WC

Субстрат	Раствор, температура, давление водорода	Источник	Примечания
Органические нитросоединения	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—80° C, 1 атм	[124—126]	
Нитробензол	H <sub>2</sub> O, 10—90° C, 10—100 атм	[127]	
α-Дикетоны	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—80° C, 1 атм	[126, 128]	Селективно по одной оксогруппе
Иодоуксусная кислота	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—80° C, 1 атм	[124]	
Fe <sup>3+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50—80° C, 1 атм	[125]	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5—15 M)	70° C, 1 атм	[129]	Продукты — SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
HClO <sub>4</sub> (1—8 M)	40—90° C, 1 атм	[130—132]	
NH <sub>2</sub> OH, HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> или CH <sub>3</sub> COOH, 20° C, 1 атм	[133]	Продукт — NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

дикальный механизм на карбидных поверхностях не реализуется (о селективности карбидных катализаторов подробнее см. [4]).

Благодаря замедленности (2) в реакциях каталитического гидрирования исследование их кинетики может дать ценную информацию о механизмах водородных реакций на карбидах. Особый интерес представляет восстановление неорганических веществ [125, 129, 130, 133] (в меньшей степени, чем превращение органических молекул), осложненное побочными реакциями.

В водных растворах в присутствии карбидов протекают также процессы каталитического разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой среде [134—136], HCHO [137] и CH<sub>3</sub>OH [138] в щелочной среде. В первом случае активность катализаторов возрастала в ряду TaC < ZrC < TiC, WC, во втором — активны были только карбиды молибдена и вольфрама; в третьем — ряд активности имел вид ZrC < VC < NbC < Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> < Mo<sub>2</sub>C < WC. Возможно, что в даль-

нейшем исследовании этих процессов даст дополнительные сведения о механизмах кислородной реакции и превращений органических веществ на карбидах.

Полученные в [70—72] ряды активности карбидных материалов для окисления водорода, метанола, формальдегида и муравьиной кислоты очень схожи. Не исключено, что еще некоторые карбиды, кроме WC, окажутся перспективными для окисления органических топлив, особенно в щелочной среде, где WC коррозионно неустойчив.

Имеется два подхода к вопросу о соотношении скоростей окисления различных топлив на одном карбидном электроде. Первый, «адсорбционный» [27, 70], основан на представлениях о конкурентной адсорбции воды и «топлива» и качественно хорошо согласуется с экспериментом. Второй, так называемый электронный [72], учитывающий строение и симметрию окисляющейся молекулы, описывает ряд данных, однако широкого применения пока не находит.

### 2.3. Карбиды как катодные материалы

В настоящее время наиболее перспективно, по-видимому, использование карбидных электродов в водородных электролизерах [139]; низкое водородное перенапряжение позволяет также применять карбидные катоды в ряде других процессов (см. разд. 2.4). Смещение акцентов в области электрокатализа карбидами связано, по-видимому, с тремя причинами: все возрастающей ролью водородной энергетики, высокой стойкостью карбидов в условиях катодной поляризации и, наконец, с успехами в области синтеза высокодисперсных углероддефицитных карбидных материалов, особенно активных именно в реакции выделения водорода [140—143]. Осложняющим обстоятельством является образование на TiC [144—147], карбидах хрома [148] и некоторых других [144] при катодной поляризации фазовых гидридов и последующее разрушение электродов. Карбиды вольфрама, обладающие экстремальной активностью в реакции выделения водорода [67—72, 108], имеют поэтому дополнительное преимущество — в широком интервале  $E$ , гидриды на них не образуются\*.

Ряд данных свидетельствует о том, что выделение водорода протекает на металлической части карбидной поверхности значительно быстрее, чем на оксидных и углеродных центрах (см. разд. 3). При этом не исключено, что одновременно происходят побочные процессы окисления—восстановления (обратимого) поверхностных атомов. В зависимости от условий проведения поляризационных измерений они могут вносить больший или меньший вклад в результаты и в разной степени отражаться

\* Перенапряжение выделения водорода на VC [46] и SiC [149] очень велико; здесь обсуждаются только катоды из карбидов металлов.

Экспериментальные данные по кинетике выделения водорода на карбидах переходных металлов

Электрод	Раствор, температура	$b_k$ ; положение излома (мВ)	pH-зависимость	Источник	Примечания
Карбидизированный вольфрам	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1 М HCl и HBr; растворы с солевыми добавками; 30—70° С	110—120; излома нет до $ \eta  = 300$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H}) \approx 0$	[83]	Очень низкая воспроизводимость, особенно при малых $ \eta $ в щелочных растворах
Карбидизированный вольфрам	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; растворы с солевыми добавками; 20—80° С	$\sim 100$ ; с ростом $ \eta $ — плавный рост $b_k$	$(\partial \lg i / \partial \rho\text{H}) \approx 0,1$ —0,2 по данным для двух растворов	[152]	Данные исправлены на омический скачок по тенциала
Карбидизированный вольфрам	2,25 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—70° С	43—56, 125—143; 200	Не определяют	[84]	
Компактный WC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50° С	65; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	Не определяют	[80]	Влияла анодная обработка
Компактный WC	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С 1 М NaOH, 20° С 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	60—70 } излома нет до $ \eta  = 100$ мВ $\sim 300$ $\sim 150$	Перенапряжение резко снижается с ростом pH	[153]	
Компактный WC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	110; излома нет до $ \eta  = 400$ мВ	Не определяют	[68]	
Компактный WC	0,01—6 М HCl, 0,005—2,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , растворы с солевыми добавками; 20—85° С	65—75, 115—125; 90—190	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})$ ; = 0—15 и 20—40 мВ для низких и высоких $ \eta $ , соответственно	[150]	Показано, что скорость выделения водорода практически не зависят от присутствия ионов Zn, Ti, Cd, J
Компактный WC <sub>0,9</sub>	0,5 М H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20° С	60, 95; 180	Не определяют	[81]	
Горячепрессованный WC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	56, 114; 150	Не определяют	[154]	
Горячепрессованный WC	0,005—2,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01—5 М NaOH, фосфатный буфер, 20° С	100—140; излома нет до $ \eta  = 500$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})$ ; = 40—70 мВ, в щелочных растворах нет четкой зависимости от pH	[155]	
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	Сульфатные растворы с постоянной ионной силой, pH 0,3—3,4; 20° С	30, 47; 25	$(\partial E / \partial \rho\text{H})$ ; = —60 мВ	[113, 114]	Стехиометрическое число $\nu = 1$ ; ток при низких $ \eta $ зависит от размера; измерения до $ \eta  = 60$ мВ
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30° С; 55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50° С	80; излома нет до $ \eta  = 200$ мВ	Не определяют	[140]	3—4 тыс. ч устойчивой работы, углероддефицитный WC
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30—70° С	70—100; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})$ ; $\approx 0$	[156]	
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22—70° С	100—110; излома нет до $ \eta  = 400$ мВ	Не определяют	[9]	
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	50; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	Не определяют	[98]	
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	100; излома нет до $ \eta  = 200$ мВ	Не определяют	[1, 2]	100 ч устойчивой работы
Электроды из дисперсного WC с полимерной связкой	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	45—145; 140—240	Не определяют	[176, 157]	$b_k$ и положение излома нестехиометрически меняются в зависимости от дисперсности WC



Электрод	Раствор, температура	$\zeta_k$ , положение излома (мВ)	pH-зависимость	Источ-ник	Примечания
Газодиффузионный WC-электрод	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	125 и 30; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	Не определяли	[55, 93]	$\zeta_k$ зависит от происхождения WC (для WC из элементов — выше)
Газодиффузионный WC-электрод	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	50—75; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	Не определяли	[143]	$\zeta_k$ зависит от исходного оксида при синтезе WC
W <sub>2</sub> C+WC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	70, 110, 142; 220, 330	Не определяли	[154]	Второй излом ( $ \eta  = 330$ мВ) сильно размыт
W <sub>2</sub> C	0,005—0,25 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01—5 М NaOH, бо-ратный буфер, 20° С	100—120; излома нет до $ \eta  = 500$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[155]	
W <sub>2</sub> C	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	70; излома нет до $ \eta  = 200$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[98]	
Ag—WC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	Измерения при одном значении $\eta$	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[68]	Активность выше, чем в случае чистого WC
(W, Ti)C	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	84, 200, 116;	Не определяли	[154]	
TiC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22—70° С	125; излома нет до $ \eta  = 500$ мВ	Не определяли	[9]	
TiC	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22—70° С	125; излома нет до $ \eta  = 500$ мВ	Не определяли	[158]	
TiC	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 М NaOH, 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35° С	210—230; излома нет до $ \eta  = 300$ мВ	Несистематическая зависимость	[159]	
TiC	0,005—0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с добавками Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	100; излома нет до $ \eta  = 500$ мВ	$(\partial\eta/\partial[\text{SO}_4^{2-}])_i = 49$ мВ	[108]	Производная $(\partial\eta/\partial[\text{SO}_4^{2-}])_i$ ; определена некоррек-

TiC	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 М NaOH, 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	120; излома нет до $ \eta  = 300$ мВ	Несистематическая зависимость	[160]	
TiC <sub>0,96</sub> , TiC <sub>0,96</sub> , TiC <sub>0,70</sub>	Сернистые растворы pH 0,32—1,32, 20° С	105, 110, 120; изломов нет до $ \eta  = 400$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[144, 161]	
TiC <sub>0,96</sub> , TiC <sub>0,70</sub>	0,25—5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,3—6,4 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20° С	Измерения при одном значении $\eta$	Скорость процесса растет с уменьшением pH	[162]	
ZrC <sub>0,7</sub> , ZrC <sub>0,8</sub>	0,25—5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,3—6,4 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20° С	Измерения при одном значении $\eta$	Скорость процесса растет с уменьшением pH	[162]	
ZrC <sub>0,92</sub> , ZrC <sub>0,70</sub> , ZrC <sub>0,59</sub>	Сернистые растворы pH 0,32—1,32, 20° С	110; изломов нет до $ \eta  = 400$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[144, 161]	
TaC <sub>0,99</sub> , TaC <sub>0,71</sub>	Сернистые растворы pH 0,32—1,32, 20° С	110—130; изломов нет до $ \eta  = 400$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i = 10—15$ мВ	[144, 161]	
TaC	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С; 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С; 1 М NaOH, 20° С	100; 200; 300; изломов нет до $ \eta  = 300$ мВ	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i \approx 0$	[163]	
NbC	0,1—2,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	—	Не определяли	[144, 161]	В ходе катодной полиризации образуются окисленные оксиды
НiC <sub>0,7</sub> , НiC <sub>0,8</sub>	0,25—5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,3—6,4 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20° С	Измерения при одном значении $\eta$	Скорость процесса растет с уменьшением pH	[162]	
Дисперсные Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> и Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20° С	40; излома нет до $ \eta  = 100$ мВ	Не определяли	[110]	Скорость процесса на Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> выше
Компактные Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> и Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0,005/2,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; растворы с солями ми добавками	60, 100; 80—115; 150—250; 100—140 (Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ) (Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )	$(\partial\eta/\partial\rho\text{H})_i = 10—15$ и 40 мВ при низких и высоких $ \eta $ , соответственно	[110]	

на выводах о механизме процесса. В [4] описаны некоторые предлагавшиеся в литературе механизмы, но не проведен их анализ с точки зрения корректности экспериментальных данных, лежащих в основе каждого предположения. Ниже сделана попытка проведения такого анализа.

Согласно [150, 151], при невысоких катодных перенапряжениях ход потенциодинамических кривых существенно зависит от скорости развертки потенциала. В [98, 107, 110] приводятся зависимости катодных токов от времени при  $E_r = \text{const}$ ; стационарные значения токов устанавливаются тем быстрее, чем отрицательнее  $E_r$ . Следовательно, при измерениях в нестационарных условиях разные участки поляризационных кривых могут в разной степени искажаться протеканием побочных процессов.

В табл. 4 представлены экспериментальные данные по кинетике выделения водорода на карбидах, которые можно по форме  $\lg i, \eta$ -кривых разделить на две группы: кривые с одним и с двумя (или более) тафельскими участками. Первый случай, как правило, соответствует нестационарным условиям измерений (за исключением работ, где изучался только интервал высоких  $|\eta|$ ). При этом, как правило,  $b_k \approx 100-120$  мВ, что приводит многих авторов к выводу о замедленности разряда ионов гидроксония. Достаточно четких рН-зависимостей, подтверждающих это предположение, в литературе не приводится. В [83, 144, 159, 161] на основании слабой зависимости  $\eta$  от рН предполагалась замедленность стадии рекомбинации атомов водорода для участков кривых с  $b_k = 120-220$  мВ (при этом необходимо предположить активированную адсорбцию водорода на равномерно-неоднородной поверхности, то есть ввести еще два подгонных параметра, оценить которые из независимых данных невозможно). Вызывают ряд возражений и утверждения о независимости  $\eta$  от рН. Так, в [83] различия  $\eta$  ( $i = \text{const}$ ) в разных растворах при малых  $|\eta|$  достигали 30—40 мВ.

Данные для двух WC-материалов разного происхождения [55, 93] формально трактуются авторами на основании величин  $b_k$  как относящиеся к медленной рекомбинации ( $b_k = 30$  мВ) и медленному разряду ( $b_k = 120$  мВ). Однако исследованные материалы производства фирмы AEG—Telefunken могут содержать до 60% оксидных фаз (то есть не являются по существу карбидами).

Более корректны, безусловно, стационарные и медленные нестационарные измерения, которые, как правило, дают кривые с двумя тафельскими участками. Объяснение существования излома переходом к неравноступным условиям генерации тока [77, 157] приемлемо, по-видимому, далеко не для всех электродов [154]; как правило, если ограничения при высоких  $|\eta|$  связаны с особенностями макроструктуры, то наблюдается не второй тафельский участок, а плавное увеличение наклона [164].

Наиболее приемлемым является объяснение излома сменой лимитирующей стадии [84, 154] или достижением предельного значения заполнения поверхности адсорбированным водородом ( $\theta_H$ ) [98]. В [84, 98] при таких подходах достигалось хорошее согласие экспериментальных данных с модельными расчетами.

Согласно [84], на участке низких  $|\eta|$  в случае гладкого карбидизированного вольфрама замедлена рекомбинация, а при высоких  $|\eta|$  — разряд  $H_3O^+$  в условиях адсорбции водорода по Лэнгмюру, если принять  $\theta_H^0$  (значение  $\theta_H$  при равновесном водородном потенциале) равным  $10^{-6}-10^{-5}$ . Однако представляется маловероятным, что неоднородная по составу поверхность может быть однородной в адсорбционном отношении.

В [150, 152] анализировалась возможность объяснения излома  $\lg i, \eta$ -кривых переходом от безбарьерного разряда  $H_3O^+$  к обычному. Однако в обоих случаях экспериментальных данных, удовлетворяющих предположению о безбарьерном разряде, было меньше, чем противоречащих ему.

В [98] были проведены модельные расчеты двух механизмов выделения водорода, отвечающие поляризационным кривым с изломом, в том числе учтены зависимость от рН и (на качественном уровне)  $\psi_1$ -эффект. Данные для компактных стехиометрических карбидов вольфрама и хрома удовлетворительно описываются механизмом замедленного разряда или электрохимической десорбции в предположении о неактивированной адсорбции водорода на равномерно-неоднородной поверхности (в рамках такого подхода закономерности для обоих механизмов идентичны).

Во всех указанных случаях для хорошего совпадения с экспериментом требовалось введение некоторых формальных допущений, прежде всего, что величина коэффициента переноса  $\alpha \neq 0,5$ . По-видимому, реальная картина процесса сложнее, чем описываемая моделями.

Сопоставления с модельными расчетами позволяют оценить две важные для электрохимии карбидов величины —  $\theta_H$  и потенциал нулевого заряда. Оценки  $\theta_H$  по [84] и [98] существенно различны (см. разд. 3.1), что может быть связано с использованием в этих работах разных карбидных материалов\*. Потенциалы нулевого заряда WC,  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$ , согласно [110], отвечают  $E_r > 0$ .

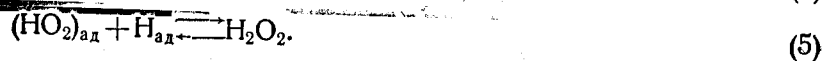
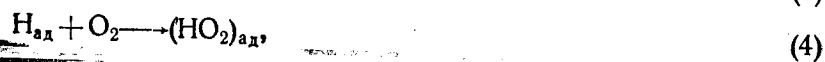
Данные о кинетике выделения водорода, относящиеся к небольшому участку низких перенапряжений, были получены в

\* Методика карбидизации вольфрама [83, 84, 152], по-видимому, не позволяет получить воспроизводимо карбидную поверхность, так как данные указанных работ существенно различны и по форме кривых, и по величинам  $i$  при  $\eta = \text{const}$ . Маловероятно, что эти различия связаны только с методическими особенностями.

[113, 114] (при  $|\eta| < 15$  мВ — концентрационная поляризация). Измерения на вращающихся электродах [81, 83, 110, 152] показали отсутствие диффузионных ограничений процесса при более высоких перенапряжениях.

Проблема дешевых электродов, активных в реакции восстановления кислорода, является на сегодня чрезвычайно актуальной (в частности, в связи с созданием кислородных электродов источников тока и датчиков). Ряд данных свидетельствует о высокой активности тугоплавких карбидов в кислородной реакции.

Уже в ранних работах [1, 2] были получены низкие значения перенапряжений восстановления кислорода на TiC, NbC, TaC и WC. Для последнего в [2] были выполнены подробные кинетические измерения и предложен следующий механизм:



Дальнейшее восстановление, согласно [1], протекает значительно медленнее.

Позднее высокая активность в указанной реакции была подтверждена для TiC [68, 145] и WC [68]. Утверждение [67] о низкой скорости восстановления кислорода на всех карбидах переходных металлов опирается на данные методически не отработанных измерений и поэтому не может считаться достаточно обоснованным.

На карбиде бора в широком интервале pH происходит превращение  $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ , а при  $\text{pH} > 7$  — дальнейшее восстановление пероксида [46]. Не обсуждая детально механизм процесса, авторы [46] указывают, однако, на наличие стадии диссоциативной адсорбции молекулы  $\text{O}_2$  и участие в процессе атомарного кислорода.

Наиболее систематическое исследование механизма восстановления  $\text{O}_2$  было выполнено в [116, 165] на компактных WC-электродах, в том числе с Co-связкой. В этих работах были получены первый порядок реакции по молекулярному кислороду, низкие (особенно для WC) значения  $E_A = 2-20$  кДж/моль (экстраполяция к равновесному потенциалу), а также слабая зависимость  $\eta$  от pH. Указанные данные относятся к щелочным растворам, в которых WC—Co устойчивее, чем WC, благодаря пассивации связки. WC—Co оказался также активнее в последующем превращении  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Медленной стадией процесса авторы [116, 165] считают адсорбцию  $\text{O}_2$  с образованием прочно-связанных частиц  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$ .

## 2.4. Другие процессы на карбидных электродах и их практическое использование

Некоторые сведения о более высокой по сравнению с металлическим титаном коррозионной стойкости TiC явились основанием для испытаний TiC-анодов в процессе хлорного электролиза [166, 167]. Было показано, что электрокаталитическая активность карбида титана в этой реакции более чем на порядок превышает активность Ti. В то же время имеются две причины, препятствующие широкому внедрению таких анодов: узость интервала pH, в котором положительный потенциал перепассивации TiC больше потенциала выделения хлора, и дополнительные энергетические потери за счет более высокого (по сравнению с Ti) сопротивления TiC. Дальнейшие исследования в этой области не проводились, по-видимому, из-за очевидных преимуществ оксидных рутинево-титановых анодов перед другими анодами для хлорного электролиза.

В литературе описаны также попытки замены графитовых катодов карбидными в производстве хлора и щелочи по ртутному методу. В этом случае кроме низкого водородного перенапряжения электродный материал должен обладать еще устойчивостью в щелочной среде и не амальгамироваться. Этим требованиям удовлетворяют только  $\text{Mo}_2\text{C}$ , WC и TiC [168, 169], причем последний признан наиболее перспективным по результатам полупромышленных [168] и длительных коррозионных [169] испытаний.

Имеются сведения об использовании TiC\* в качестве анода для получения  $\text{MnO}_2$  электролизом раствора  $\text{MnO}_4^-$  [170]. При этом достигается повышение выхода по току и снижение напряжения на ванне по сравнению с традиционными условиями проведения процесса.

В [141] упоминается о возможности использования WC и других карбидов в процессе электроокисления  $\text{SO}_2$ .

Неоднократно предпринимались попытки использования тугоплавких карбидов в производстве алюминия [171—173]. С точки зрения устойчивости в расплавах при 900—1000°С для этой цели подходят карбиды гафния, тантала, циркония, титана, кремния и бора [172]. Однако специфика процесса требует также хорошей смачиваемости электродов глиноземно-криолитным расплавом и их не слишком высокой теплопроводности. Этим требованиям удовлетворяют TiC и ZrC, рентабельность использования которых резко возрастает при введении добавок боридов (снижение теплопроводности), а также SiC-материалы [174, 175].

Электроды на основе SiC с проводящими добавками нахо-

\* Здесь и выше имеется в виду титан, покрытый слоем TiC. Чисто карбидные электроды дороги и не обладают достаточной проводимостью.

дят применение в производстве кремния электролизом солевых расплавов [176].

Карбид кремния SiC — типичный полупроводник; под действием света в нем возникают фототоки, причем во фторидных растворах карбид характеризуется высоким квантовым выходом [29, 149] и может быть использован вместо традиционных TiO<sub>2</sub>-материалов в фотоэлектрохимических устройствах [177]. В других растворах это, однако, невозможно из-за специфики коррозионного поведения SiC. Фотоэлектрохимические свойства второго полупроводящего карбида — В<sub>4</sub>С — не исследовались.

Примером практического использования карбидных электродов на основе WC является устройство для удаления вредных компонентов газовых смесей [178], которое основано на уникальной устойчивости карбидов к действию каталитических ядов.

Ниже кратко рассматривается еще несколько электродных реакций, описанных в литературе.

При потенциалах выделения водорода в сульфитных растворах с концентрацией более 0,01 М на WC с заметной скоростью протекало восстановление SO<sub>2</sub> с образованием H<sub>2</sub>S и серы [76, 77]. Применительно к процессам сернокислотного цикла, изучавшимся в [76], эта реакция является побочной и снижает селективность карбидного электрода-катализатора.

В кислых растворах на дисперсном WC наблюдалось восстановление ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-иона [131, 132]. Поляризационная кривая с наклоном ~300 мВ и сложные зависимости η от концентрации и рН не позволили сделать однозначных выводов о механизме процесса.

Низкое водородное перенапряжение WC позволяло предположить его возможную активность в реакции электровосстановления CO<sub>2</sub>, однако было показано [65], что этот процесс на карбиде с заметной скоростью не протекает.

### 3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАРБИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1. Некоторые закономерности коррозии карбидов и анодная активация

Ряд современных пессимистических оценок использования топливных элементов в энергетике основан на положении о том, что всякий метод повышения активности электродов-катализаторов приводит в то же время к уменьшению их устойчивости [179]. Способность карбидов повышать активность в результате частичного окисления (окислительная активация) является, таким образом, важнейшим преимуществом этой груп-

пы электродных материалов перед другими типами неплатиновых катализаторов.

Природа анодной активации — один из центральных вопросов электрокатализа карбидами, причем еще далекий от решения; последнее, несомненно, тесно связано с исследованием закономерностей коррозионного поведения карбидов, часто осложненных сильной зависимостью от дисперсности материалов, дефектности их кристаллической решетки и т. д. (это относится в основном к WC-материалам, наиболее подробно исследованным в электрокаталитическом плане; для других карбидов активации до сих пор не наблюдали).

Коррозия компактных карбидов изучается, как правило, в связи с проблемой создания защитных антикоррозионных покрытий на металлах (прежде всего TiC на титане) [3]. Как самостоятельная проблема исследуется также электрохимический фазовый анализ карбидных материалов и карбидных включений [37]. Кроме того, исследование коррозии индивидуальных карбидов тесно взаимосвязано с проблемами межкристаллитной и ножевой коррозии легированных сталей [180, 181].

#### 3.1.1. Коррозионно-электрохимическое поведение компактных карбидов

Количественное сопоставление поляризационных кривых для одних и тех же карбидов, измеренных в разных работах, не имеет смысла из-за существенных различий состава растворов и условий изготовления электродов, а также из-за того, что в ряде случаев методики измерения кривых недостаточно обоснованы. Иногда не удается установить, какой шкалой потенциалов пользовались авторы. Указанные причины затрудняют анализ существующих закономерностей. Целью настоящего раздела является лишь систематизация имеющихся данных. В табл. 5 представлены сведения о коррозионно-электрохимическом поведении компактных карбидных материалов, состоящих из индивидуальных карбидных фаз. Для большинства карбидов в широком интервале потенциалов наблюдается два (или более) спада анодного тока с последующими подъемами (области перепассивации). В некоторых случаях областями перепассивации ошибочно называют участки, отвечающие на самом деле выделению кислорода или включающие затраты заряда на этот процесс наряду с растворением карбида.

Сопоставления коррозионных свойств разных карбидов проводились неоднократно [68, 69, 169, 206], причем полученные ряды устойчивости часто не совпадали (подробнее см. [4]). При сопоставлениях часто недооценивались факторы различной химической стойкости карбидов и зависимости последней от рН. Большинство карбидов переходных металлов, за исключением TiC, ZrC и NiC, в щелочных растворах подвергаются быстрому

Данные по коррозионно-электрохимическому поведению компактных карбидов\*

Карбидный материал	Раствор, температура	Продукты коррозии и способ их определения	Источ-ник	Примечания
TiC стехиометрический	0,5—1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH; 20°С	Качественной реакцией обнаружен TiO <sub>2</sub> <sup>+</sup> в растворах	[159]	Сделан вывод о недостаточной для практического использования коррозионной стойкости TiC в кислой среде
	2,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70°С	—	[182]	В области активного растворения наблюдаются гистерезис (катодный ток на обратном ходе кривой)
	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	В области активного растворения TiO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , пассивная пленка из TiO <sub>2</sub>	[183]	Скорость растворения в активном состоянии меньше, чем в пассивном больше, чем титана
	1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	СО и СО <sub>2</sub> определены хромотографически; предполагается образование пленок TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ; в растворе ион TiO <sub>2</sub> <sup>+</sup> обнаружен только во второй области перепассивации	[136]	В области выделения O <sub>2</sub> предполагается образование перекисного комплекса Ti, ускоряющего растворение; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> обнаружена качественной реакцией
	1—5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25—90°С	TiO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , СО, СО <sub>2</sub> , пассивная пленка из TiO <sub>2</sub>	[109]	Скорость активного растворения растет с увеличением температуры и концентрации кислоты
1 М NaOH, 0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	[160]	С ростом pH скорость растворения снижается, потенциал пассивации смещается в отрицательную сторону	

5 М КОН	Пассивная пленка — стехиометрический TiO <sub>2</sub>	[147]	Свойства пассивной пленки изучены методом переменного тока
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70°С	Все продукты растворимы, в растворение происходит в стехиометрическом соотношении; СО <sub>2</sub> определен хромотографически	[184]	
MgCl <sub>2</sub>	Предполагают образование TiCl <sub>2</sub> ; определили продукт его гидролиза Ti(OH) <sub>2</sub> *	[185]	
30% HCl, 15—50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3% NaCl, 20% NaOH	Углеродная компонента выделяется только в области перепассивации; в раствор переходит только Ti(IV), в присутствии Cl <sup>-</sup> — только Ti(III)	[186]	Результаты анализа на титан соответствуют растворению при стационарном потенциале
40% КОН	Пассивная пленка — TiO <sub>2</sub>	[187]	
0,005—14 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	В области активного растворения образуется TiO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , при более анодных потенциалах окисляется также углеродная компонента	[146]	Скорость растворения не зависит от pH; обнаружено т. наз. пассивирующее действие сульфат-ионов
0,5—7,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 14,4 М HNO <sub>3</sub> ; 20°С	—	[188]	В присутствии SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — скорость растворения выше; в области активного растворения E <sub>A</sub> = 48—52 кДж/моль
2,5 М NaCl, 3,5 М NaNO <sub>3</sub> , 20°С	В хлоридном растворе больше растворимых продуктов	[189]	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	Преимущественно удаляется углеродная компонента	[161]	
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25°С	—	[190]	

Карбидный материал	Раствор, температура	Продукты коррозии и способ их определения	Источ-ник	Примечания
$TiC_x$ , $0,74 < x < 1$	0,5 М $H_2SO_4$ , 22° С	Растворяется только металлическая компонента со скоростью, не зависящей от потенциала	[191]	
$TiC_{0,98}$	0,25—5 М $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ , 25—60° С	$TiO_2^{2+}$ ; в области перепассивации также $CO$ и $CO_2$	[192, 193]	Активное растворение лимитируется диффузией; в области перепассивации $E_A = 45$ кДж/моль; добавки $PO_4^{3-}$ и катапина А оказывают ингибирующее действие
$TiC_{0,9}$ , $TiC_{0,96}$ , монокристалл $TiC_{0,97 \pm 0,01}$	1 М $H_2SO_4$ , добавки $H_2O_2$ , 25° С	$Ti(III)$ , быстро окисляется до $TiO^{2+}$ , в области перепассивации — $TiO_2^{2+}$ (спектрофотометрия); $CO$ и $CO_2$ , причем доля $CO_2$ растет со сдвигом потенциала в анодном направлении	[194, 195]	Использован метод вращения дискового электрода с кольцом
$TiC_{0,72}$ , $TiC_{0,96}$	0,25—5 М $H_2SO_4$ , добавки $H_2O_2$ , 25° С	—	[162]	Скорость растворения падает при снижении рН
Карбидизированные поверхности металлургического титана	Кислые и нейтральные хлоридные растворы	—	[196, 197]	Скорость коррозии ниже, чем $Ti$ во всем изученном интервале
$ZrC$	2,5 М $HCl$ , 3,5 М $NaNO_3$ , 25° С	—	[189]	
$ZrC_x$ , $x = 0,7—0,8$	5 % $NaOH$ , добавки лимонной кислоты; 12 % $NH_4OH$ , 20° С	—	[198]	
$HfC_x$ , $x = 0,7—0,8$	0,25—5 М $H_2SO_4$ + +0,3÷6,4 М $H_2O_2$	—	[162]	Скорость растворения растет с ростом рН; $H_2O_2$ смещает потенциал перепассивации в положительную сторону
$HfC_x$ , $x = 0,7—0,8$	0,25—5 М $H_2SO_4$ + +0,3÷6,4 М $H_2O_2$	—	[162]	Скорость растворения растет с ростом рН; $H_2O_2$ смещает потенциал перепассивации в положит. сторону
$VC$	0,5 М $H_2SO_4$ , 22° С	—	[68]	
$NbC$	14 М $HNO_3$ , 20° С 0,5 М $H_2SO_4$ , 25° С $HNO_3$ , $H_2SO_4$	Нитриты и нитраты $Nb(V)$ — $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ , $Nb(V)$ в растворе (соотношение зависит от рН); $CO_2$	[188] [190] [199]	
$TaC$	0,5 М $H_2SO_4$ , 0,5 $Na_2SO_4$ , 1 М $NaOH$ , 0,2—5 М $NaCl$	На основании диаграммы Пурбае предполагается образование различных соединений $Ta$ всех валентностей при различных потенциалах	[163]	По данным измерений импеданса сделан вывод о снижении толщины пассивной пленки в присутствии $Cl^-$ ; потенциал пассивации с ростом рН сдвигается в отрицательную сторону, при этом скорость растворения в пассивном состоянии растет

Кербиный материал	Раствор, температура	Продукты коррозии и способ их определения	Источ-ник	Примечания
$Cr_3C_2$	2,5 М HCl, 3,5М NaNO <sub>3</sub> , 20°С 0,5—7,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 14,4 М HNO <sub>3</sub>	10—15% Cr(III), остальное — Cr(VI)	[189] [188]	Скорость активного раство-рения выше в хлоридном растворе
$Cr_3C_2$ , $Cr_7C_3$ и $Cr_{13}C_6$	1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	Образуется пассивная пленка, область активного рас-творения отсутствует В области активного рас-творения теряется в основ-ном металлургическая ком-понента	[148]	
$Cr_7C_3$ и $Cr_{13}C_6$	Хлоридные и фосфат-ные травильные смеси с добавками брома и цитрага	Компоненты удаляются в сте-хиометрическом соотноше-нии	[200]	Скорость растворения $Cr_{13}C_6$ ниже во всем изученном интервале
$Cr_{23}C_6$	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	—	[33]	Скорость активного раство-рения пропорциональна $([SO_4^{2-}])^{1/2}$
$Mo_2C$	2,5 М HCl, 3,5 М NaNO <sub>3</sub> , 20°С 21 %-ная HCl, 50 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , хлоридно-цит-ратные растворы — водные и спиртовые	Дисперсный графит на по-верхности; растворимая форма металла меняется в зависимости от pH Скорость и форма раство-рения металлургической компо-ненты зависят от состава раствора	[189] [201]	Скорости коррозии Mo и Mo <sub>2</sub> C близки; фазовый анализ карбида электрохимическим методом не представляется возможным

$WC$ , $W_2C$	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	Преимущественно растворяет-ся металлургическая компо-нента до (MoO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ); количество CO и CO <sub>2</sub> резко растет с ростом потенциала	[202]	В области активного раство-рения $E_a = 18$ кДж/моль
$WC$ , $WC_{0,9}$	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	В области активного раство-рения H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ; пассивная пленка MoO <sub>2</sub> +MoO <sub>3</sub> ; CO, CO <sub>2</sub> ; компоненты удаляют-ся в стехиометрическом соотношении	[203]	Скорость растворения карби-да на порядок выше, чем Mo во всем изученном ин-тервале
$WC$	5 %-ный NaOH, добавки лимонной кислоты; 12 %-ный NH <sub>4</sub> OH, 20°С	—	[198]	Скорость растворения W <sub>2</sub> C выше, чем WC во всем ис-следованном интервале
$WC$	0,5—1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20—50°С	—	[81]	Скорость растворения WC <sub>0,9</sub> выше, чем WC во всем ис-следованном интервале
$WC$	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	Пассивные пленки — WO <sub>2</sub> и стехиометрические окси-ды WO <sub>2,75-2,90</sub> ; в областях перепассивации W(IV) пе-реходит в W(VI); CO <sub>2</sub> состоит из WO <sub>3</sub> ; CO <sub>2</sub> , а в щелочном растворе также CO	[134] [153]	В растворимый продукт WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> переходит 10—15% вольфрама Перепассивация связана с ме-ханическим разрушением WO <sub>3</sub> -слоя выделяющимся газом На основании измерений имнедана предполагается, что пассивное состояние обусловлено адсорбцией O <sub>2</sub> , а оксиды W образуют неза-щитную пленку
$WC$ на Co- и Ni-под-ложках	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20°С	—	[204, 205]	

\* В тех случаях, когда температура не указана, измерения проводились при температуре, близкой к комнатной.

растворению по химическому механизму, и исследование их как электродных материалов при высоких pH не имеет смысла [1, 207]. Наименее устойчивый по сравнению с другими WC растворяется в нейтральных растворах.

Для компактных карбидов с низкой проводимостью — SiC и  $V_4C$  — данные по коррозионно-электрохимическому поведению практически отсутствуют. С целью модифицирования электронных характеристик SiC исследовалось его травление в метанольных растворах HF [208] и смесях HCl и  $HNO_3$  [209] в гальваностатическом режиме. Высокую коррозионную стойкость  $V_4C$  в водных растворах хорошо иллюстрируют электроаналитические работы [39—46]; на поверхности карбида бора существует, по-видимому, слой  $B_2O_3$ , в некоторых условиях являющийся защитной пленкой [210].

Коррозия карбидов в расплавах изучена мало [171, 172, 211]. Установлено, что при анодной поляризации растворяются обе компоненты; в присутствии кислородсодержащих анионов на поверхности образуются рыхлые оксидные пленки. Надежно эти закономерности установлены только для TiC и ZrC.

### 3.1.2. Коррозия дисперсных WC-катализаторов

На сегодняшний день можно считать точно установленным, что при  $E_r > 0$  все WC-материалы подвергаются окислению. Основным отличием их в этом плане от карбидов переходных металлов IV—V групп Периодической системы считают обычно существование области потенциалов, где это окисление протекает обратимо. Плотности тока при этом невелики, поэтому такую область  $i, E_r$ -кривых удается наблюдать преимущественно на дисперсных электродах. В ряде работ, выполненных на компактных и грубодисперсных карбидах вольфрама, такие участки низких токов называют формально областями пассивности [134, 153, 198]. В электрокаталитических исследованиях принят термин «потенциал начала коррозии» ( $E_r^{кор}$ ) [68, 75, 101, 120]; он соответствует началу резкого роста анодного тока, то есть формально может рассматриваться как потенциал перепассивации. Как правило  $E_r^{кор}$  составляет 0,3—0,5 В [75, 101, 120, 134] и смещается в катодную сторону с ростом температуры [120] и pH [75, 101]. Для однотипных WC  $E_r^{кор}$  растет с уменьшением дисперсности [212]; для WC-материалов разного происхождения такой зависимости не наблюдается. При высоких анодных потенциалах, соответствующих «вторым» областям пассивации и перепассивации, дисперсные материалы не исследовались, поскольку этот интервал не представляет интереса для электрокатализа.

При  $E_r > E_r^{кор}$  в потенциостатическом режиме на дисперсных WC наблюдается спад тока практически до нуля [212, 213]. Этот факт в сочетании с отсутствием в растворе аналитически

определяемых количеств вольфрама приводил многих авторов к выводу о том, что продуктами окисления металлической компоненты карбида являются нерастворимые оксиды (поверхностные [83, 93, 101] или фазовые [87, 91, 120, 212, 214] в зависимости от  $E_r$  и вида WC-материала). В [215], однако, благодаря использованию специально отработанной методики атомно-абсорбционного анализа обнаружены растворимые продукты окисления, количество которых ограничивается только низкой растворимостью соответствующих вольфрамов. Данные [215] указывают на то, что в раствор кроме W(VI) переходят также и атомы в низших степенях окисления. В частности, в кислых растворах с добавками  $Na^+$  (в условиях образования хорошо растворимых Na-вольфрамовых бронз) доля растворимого продукта составляет ~25% от общего количества растворенного вольфрама. Растворимый продукт был обнаружен также при коррозии WC в фосфорной кислоте, где возможно образование гетерополианиона  $[PW_{12}O_{42}]^{8-}$  [216]. Для WC-анодов, работающих в концентрированных растворах фосфорной кислоты [100], были подтверждены закономерности, обнаруженные в [215]. Углеродная компонента при  $E_r > E_r^{кор}$  окисляется с образованием  $CO_2$  [213, 214, 217].

### 3.1.3 Адсорбционные свойства карбидных электродов и природа стационарного потенциала

Исключительно высокая устойчивость карбидных электродов к действию каталитических ядов свидетельствует о слабой адсорбируемости на них неорганических молекул. Специальные измерения адсорбции ядов на карбидных поверхностях, однако, не проводились. Радиохимические измерения [74] привели к выводу о том, что простейшие органические молекулы на WC из растворов также не адсорбируются. Данные об адсорбции сульфат-аниона на грубодисперсных WC, TiC и TaC [134, 146] представляются сомнительными из-за несовершенства использованной методики. В [110] методом измерения электропроводности раствора было продемонстрировано, что анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и  $Br^-$  на различных WC-материалах из разбавленных растворов не адсорбируются. Обнаруженную в [110] титрованием адсорбцию  $Cl^-$  при  $E_r$ , близких к  $E_r^{кор}$ , авторы относят к сорбции хлорида на поверхностных оксидах вольфрама [218]. Слабая адсорбируемость ионов проявляется также в независимости хода кривых заряжения [83] и поляризационных кривых [150] от присутствия добавок; она связана, несомненно, с высокой гидрофильностью WC, подтверждающейся измерениями адсорбции из газовой фазы [27, 71, 151, 219, 220]. Высказывалась также идея конкурентной адсорбции воды и «топлив» (водорода и простейших органических молекул), которая, однако, пред-



ставляется сомнительной в связи с отсутствием прямых данных об адсорбции «топлив».

Наиболее подробно на карбидных поверхностях исследовалась адсорбция водорода, о существовании которой впервые упоминалось в [2] в связи с трактовкой данных импедансных измерений. Последние, однако, нельзя толковать однозначно из-за сложности эквивалентной схемы [221] (это относится и к более современным исследованиям адсорбции на карбидах методом импеданса [85, 154]). Единственное прямое измерение адсорбции водорода на дисперсном WC методом термодесорбции [222] неоднократно подвергалось критике (подробнее см. [98]).

Уже в самых первых исследованиях ионизации водорода на WC [80, 223] предположение об адсорбции водорода и тезис об аналогии электрохимического поведения WC и платины фигурировали одновременно. Поэтому вполне естественны попытки использовать для определения адсорбции водорода на WC традиционный метод кривых заряжения (или потенциодинамических кривых) [80, 86, 145, 155, 221]. В [80] он использовался также для изучения кинетики адсорбции; полученные данные привели к выводу о том, что процесс лимитируется стадией диссоциации молекулы  $H_2$ . Кривые заряжения WC-электродов в ряде случаев по форме аналогичны кривым платиновых металлов, то есть включают два пологих участка («водородная» и «кислородная» области) и участок более резкого роста  $E_r$  между ними («двойнослойная» область) [83, 98]. Для многих материалов, однако, промежуточный участок отсутствует [98, 103]. В ходе заряжения WC-материалов даже при низких  $E_r$  заряд затрачивается, несомненно, не только на снятие адсорбированного водорода, но и на окисление поверхности [221], поэтому найденные в [155]  $\theta_H = 0,2-0,6$  для  $E_r = 0$  наверняка завышены. Значительная адсорбция водорода из газовой фазы [55, 151, 219] обусловлена, по-видимому, медленным восстановлением поверхностных оксидов [55, 224]. Особенности карбидов разного происхождения ярко проявляются на потенциодинамических кривых (рис. 1). Кривые с максимумом тока при  $E_r \approx 0,2$  В по форме и обратимости близки к аналогичным кривым вольфрамовых бронз [225—229]. Это сходство привело к предположению о том, что токи на потенциодинамических кривых отвечают (по крайней мере в основном) окислению—восстановлению поверхностных бронзоподобных соединений вольфрама [84, 98, 110].

Согласно [98], любой карбид вольфрама при постоянном  $E_r$  характеризуется тем или иным набором поверхностных валентных состояний атомов W, каждому из которых соответствуют пики на  $i, E_r$ -кривых при некотором потенциале. Результирующий максимум соответственно более или менее размыт в зависимости от набора валентных состояний; возможно существова-

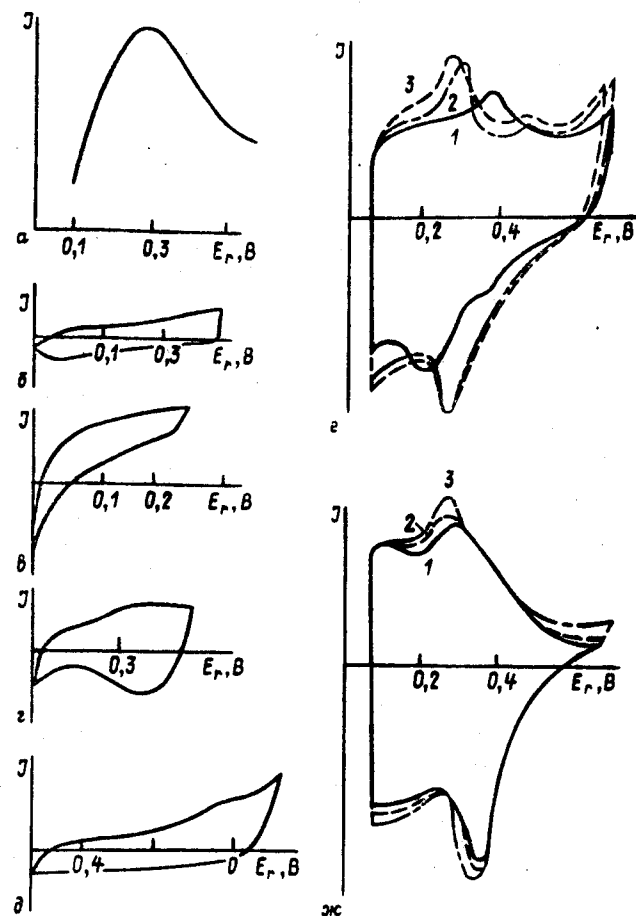


Рис. 1. Потенциодинамические кривые различных WC-электродов (величины тока приведены в условных единицах):

0,5 M  $H_2SO_4$  (а, е, ж); 1M  $H_2SO_4$  (б, з, д); 14, 8M  $H_3PO_4$  (г); 20°C (а, б, з — ж); 70°C (В)  $v(B/a) = 0,3 \cdot 10^{-3}$  (а); 0,1 (б, в);  $0,7 \cdot 10^{-3}$  (з); 0,03 (д);  $0,2 \cdot 10^{-3}$  (е (1), ж (1));  $0,4 \cdot 10^{-3}$  (е (2), ж (2));  $0,8 \cdot 10^{-3}$  (е (3), ж (3)); порошок WC,  $S = 20 \text{ м}^2/\text{г}$  [222] (а), гладкий WC [68] (б, в), пористый спеченный WC ( $r$  [101], д [154]), порошок WC из элементов,  $S = 1 \text{ м}^2/\text{г}$  [98] (е), порошок WC из оксидов,  $S = 23 \text{ м}^2 \cdot \text{г}$  [98] (ж)

ние нескольких максимумов или полное сглаживание кривой. При наличии выраженного максимума его положение определяется преобладанием того или иного поверхностного валентного состояния. Поскольку окисление бронзоподобных соединений требует включения в их молекулу дополнительно атомов кислорода, а восстановление — атомов водорода, то в принципе можно говорить о протекании в ходе заряжения WC процессов адсорбции—десорбции кислорода и водорода в широком смыс-

ле этого слова (адсорбция на поверхности переменного состава). Хемосорбция водорода как таковая на карбидной поверхности возможна, по-видимому, при  $E_r < 0$ , когда большинство поверхностных атомов W находятся в металлическом состоянии [84, 98]. Существующие оценки  $\theta_H$  в этой области  $E_r$  основаны на предположении о тех или иных механизмах выделения водорода, то есть достаточно условны. Согласно [84],  $\theta_H$  при  $E_r \leq 0$  составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ , согласно [98], реализуются средние заполнения ( $0,15 < \theta_H < 0,8$ ). Описанные представления хорошо согласуются с данными специального вольтамперометрического исследования состояния поверхности WC [51] и позволяют объяснить некоторые закономерности анодной активации WC и  $W_2C$ .

Аналогичные по форме кривым для WC обратимые  $i, E_r$ -кривые при невысоких анодных потенциалах наблюдались также на дисперсных (Mo, W)C [104],  $W_2C$ ,  $Cr_3O_2$  и  $Cr_7C_3$  [98, 110], TiC [145]. Для других карбидов переходных металлов обратимого заряжения пока не обнаружено, что связано, по-видимому, с использованием компактных материалов, для которых токи заряжения очень малы и требуется специальная очистка раствора от кислорода и органических загрязнений. В тщательно подобранных экспериментальных условиях обратимые кривые наблюдались на практически гладких WC,  $WC_{0,9}$  [81],  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$  [110].

Одной из причин выделения WC из всех карбидов переходных металлов как «платиноподобного» катализатора является возможность реализации на многих WC-материалах в кислых растворах, насыщенных водородом, стационарного потенциала  $E_r^{ст} = 0$  [80, 94], а также установление низких  $E_r^{ст}$  в присутствии других восстановителей [94, 105]. Однако некоторые WC-электроды функционируют как обратимые водородные только после предварительной катодной поляризации [84, 88]. В случае гладких WC это может быть связано с необходимостью восстановления примесей (прежде всего следов кислорода) [152], однако основной причиной является, несомненно, то, что водородный потенциал реализуется только на восстановленной поверхности. Иногда для ее получения достаточно длительного контакта с раствором, насыщенным водородом [93], тогда  $E_r^{ст} = 0$  устанавливается через несколько часов после погружения электрода в раствор. В щелочных [75, 165] и слабокислых [231] растворах на WC обратимый водородный потенциал, как правило, реализовать не удается. Аналогичная картина наблюдается для карбида титана [109, 136, 145, 146]. Применительно к другим карбидам этот вопрос не исследовался, однако отсутствие на анодных поляризационных кривых карбидов металлов V группы областей активного растворения (иногда только на катодном ходе кривой) [3] свидетельствует в пользу принципиальной возможности их функционирования как обратимых

водородных. Интересно, что в одних и тех же условиях водородный потенциал реализуется на высших карбидах хрома и не реализуется на  $Cr_{23}C_6$  [148]. По-видимому, возрастание тока обмена водородной реакции при восстановлении поверхности является общим свойством карбидов. Особенность WC заключается лишь в том, что для него эта величина близка к току обмена коррозионного процесса (например, растворения вольфрама) и может даже превосходить последний. Именно поэтому для многих WC-материалов становится возможной анодная активация в условиях, когда окисление не слишком сильно и требуемое соотношение токов обмена не нарушается (см. раздел 3.1.4).

В растворах, продутых инертным газом,  $E_r^{ст}$  всех карбидов, как правило, совпадает с  $E_r^{кор}$ ; в этом случае вообще нельзя говорить о «платиноподобии» WC. Описан, однако, WC-материал, для которого  $E_r^{ст}$  был на 100 мВ отрицательнее  $E_r^{кор}$  и имел, вероятно, «адсорбционную» природу [98].

### 3.1.4. Окислительная активация WC-материалов

Возникновению интереса электрохимиков к исследованию WC-анодов во многом способствовал обнаруженный [52, 55, 61] факт многократного возрастания активности грубодисперсного WC в реакции ионизации водорода в результате хранения материала на воздухе. Вскоре [94, 101, 223] было показано, что аналогичный результат дает потенциостатическая анодная обработка. Этот эффект, получивший название окислительной (а при окислении в растворе — анодной) активации, наблюдался практически во всех работах, где исследовались области не слишком низких анодных потенциалов (о его отсутствии сообщалось только в [68, 98]). Однако для разных по происхождению карбидов активация достигается в разных условиях: в присутствии в растворе восстановителей [87, 94, 101], окислителей [93] или в растворах, продутых инертным газом [81, 83, 98, 111]. Для многих материалов активационный эффект наблюдался при мягком нагревании в кислороде [93, 103, 120, 232]. Частным случаем такой газофазной активации является и окисление при хранении на воздухе [52, 55, 61, 98].

Многие авторы понимают под активацией рост полного заряда электрода [53, 98, 101, 103, 233, 234]; по-видимому, он всегда происходит одновременно с увеличением скорости ионизации водорода; как правило, на катодные процессы эффект активации не распространяется [81, 85, 98] (исключением являются данные [80]).

Длительное окисление WC-электродов в конечном счете приводит к спаду их активности по сравнению с максимальной, а иногда и по сравнению с первоначальной. Для некоторых ма-

териалов [98, 153] дезактивация наступает даже при кратковременном окислении.

Традиционный потенциостатический режим анодной обработки, несомненно, рационален в плане получения воспроизводимых образцов. Однако на практике большие электроды из дисперсных WC удобнее активировать в режиме постоянного тока [121]. В [98] была предложена методика гальваностатической активации при контролируемом потенциале, позволяющая достигать максимальной активности электродов за заданное время и контролировать обработку не прерывая ее. Однако, согласно [100], использование этой методики для активации WC-анодов, работающих в жестких условиях (концентрированная  $H_2PO_4$ , 160—200°С), не позволяет добиться устойчивого режима их работы.

В ранних работах эффект активации объясняли образованием на карбидной поверхности оксидных фаз — H-вольфрамовых бронз или  $WO_3$ ; такое объяснение, однако, совершенно неудовлетворительно, так как активность оксидных соединений в водородных реакциях чрезвычайно низка [66, 235, 236]. Согласно [141, 212], смывание оксидов с поверхности некоторых WC приводит даже к их дополнительной активации.

Для группы однотипных WC активация сопровождалась увеличением удельной поверхности [233, 234], однако распространить вывод об определяющей роли разрыхления поверхности на широкий круг карбидных материалов не удалось [87, 151].

Согласно современным представлениям о природе анодной активации, основная роль принадлежит поверхностным оксидам (в пределах нескольких атомных монослоев [93]). При этом существует поверхностная концентрация кислорода, отвечающая максимальной активности [55, 93, 219]. По мере обогащения карбидной поверхности кислородом количество адсорбированного на ней водорода растет, а адсорбированной воды — падает [151]. Таким образом, существование оптимума содержания кислорода подтверждает эмпирическое положение [27, 74] о конкурентной адсорбции воды и «топлив». Кроме того, этот факт, безусловно, указывает, что электрокаталитическая активность карбидной поверхности обусловлена присутствием низших валентных состояний вольфрама, а не предельно окисленных атомов [98, 237]. Последнее соответствует данным ЭСХА-исследований WC [102, 103, 232] (в отличие от [98, 237], авторы этих работ обсуждают изменение валентного состояния соседнего с вольфрамом кислорода, но это различие формально).

При сдвиге  $E$ , в анодном направлении снижается концентрация активных центров ионизации водорода, что проявляется в увеличении наклона  $\lg i, E$ -кривых. В принципе при достаточном высоких  $E$ , должен был бы наблюдаться спад тока. Однако

одновременно происходит рост поверхностных концентраций  $W(V)$  и  $W(VI)$  и возрастает вклад ионизации на этих бронзоподобных центрах в суммарный процесс. В частном случае это может привести к существованию плато вместо максимума тока на измеряемой кривой ( $b_a$  ионизации водорода на бронзах составляет 400 мВ и более, то есть практически наблюдается предельный ток [235]).

Некоторые расхождения существуют в литературе по вопросу о природе активных центров катодного процесса. В [237] эта роль отводится все тем же нестехиометрическим оксидам; при этом остаётся неясным, почему активация в отношении выделения водорода на WC не имеет места. Утверждение [161] о том, что центры катодного процесса имеют карбидную (неметаллическую) природу, противоречит экспериментальным данным самих авторов, а также факту высокого водородного перенапряжения на углеродистых материалах [238]. Наименее противоречиво утверждение о том, что катодный процесс протекает на атомах W в металлическом состоянии [81, 84, 98], однако на сегодняшний день его нельзя считать окончательно доказанным.

В [98] на основании исследования WC различного происхождения и  $W_2C$  предложена трактовка активации как увеличения общего числа поверхностных атомов вольфрама и, в частности, атомов в низших валентных состояниях. Предложенная схема позволяет связать структурные особенности карбидных материалов с их способностью увеличивать удельную поверхность в ходе активации, активироваться только в присутствии восстановителей и т. д.

### 3.2. Некоторые факторы, влияющие на электрохимическое поведение карбидов, и их взаимосвязь

В качестве факторов, оказывающих влияние на электрохимическое поведение карбидов вольфрама, указывают обычно дисперсность порошков и дефектность (поверхностную или, чаще, фазовую). Эти факторы, несомненно, взаимосвязаны; первый из них характеризует карбид значительно более поверхностно, однако ряд корреляций «активность—дисперсность» все же удалось осуществить [113, 157, 212].

В ранних работах предполагалось, что электрокаталитическая активность WC в окислительных реакциях определяется только одним видом дефектности решетки карбида — дефицитом углерода [94, 223]. Обнаруженное в [102, 103] существование оптимума содержания углерода имеет место далеко не для всех видов WC-материалов [95, 239]. Не являются определяющим фактором и геометрические искажения решетки при сохранении стехиометрии [66]. В [240] была сделана попытка

классификации различных видов дефектов с точки зрения их влияния на электрокаталитическую активность WC-материалов; при этом, однако, искажения решетки достигались введением металлов, что могло значительно изменить свойства WC.

Существующие методы определения нестехиометричности достаточно условны (см. [4]). Кроме того, даже в группах однотипных материалов усиление углеродного дефицита может сопровождаться увеличением количества оксидов [237] или удельной поверхности [241]. Все это делает невозможным однозначное определение роли углеродного дефицита в электрокатализе дисперсными карбидами. Модельное исследование, предпринятое в [81] на гладких WC и WC<sub>0,9</sub>, показало, что для анодных процессов определить роль указанного фактора принципиально невозможно из-за сильной зависимости коррозионного поведения карбидов от стехиометрии. Иногда положительный  $E_r^{\text{кор}}$  углероддефицитных WC больше, чем стехиометрических [103], однако эта закономерность справедлива лишь для очень узкого интервала составов (W<sub>2</sub>C, например, характеризуется значительно большим отрицательным  $E_r^{\text{кор}}$ , чем WC аналогичного происхождения [98, 103]). Для карбидов титана такая закономерность соблюдается в более широком интервале отклонений от стехиометрии [162, 184]. На основании зависимости  $E_r^{\text{ст}}$  TiC<sub>x</sub> от  $x$  был предложен способ определения связанного углерода в TiC-материалах [242]. Различие между TiC и WC неудивительно, так как широкая область гомогенности системы Ti—C позволяет получать структурно близкие материалы с существенно разными  $x$ , тогда как для системы W—C область гомогенности практически отсутствует [207].

Наложение действия двух факторов — стехиометрии и окисления — неоднократно приводило к попыткам сведения активации к созданию дефицита углерода (преимущественное удаление углеродной компоненты при окислении) [102, 103, 232] и, наоборот, к рассмотрению нестехиометричности как оптимального условия для протекания активации [55, 96].

Согласно [98], для карбидов со слабой дефектностью решетки (изготовленных из элементов) углеродный дефицит в принципе повышает каталитическую активность, но в то же время снижает возможность ее увеличения при окислении (возможность вывести на поверхность дополнительные атомы W). Поэтому для таких материалов и должен существовать оптимум содержания углерода. Для карбидов оксидного происхождения действие нестехиометричности на их электрохимическое поведение может рассматриваться только совместно с действием других дефектов решетки; в ряде случаев углеродный дефицит играет для таких материалов отрицательную роль, приводя к дезактивации даже при мягкой анодной обработке.

В [81] было показано, что углероддефицитная гладкая карбидная поверхность активнее в отношении выделения водорода,

чем стехиометрическая. Отмечалась также высокая активность в указанной реакции дисперсных WC с содержанием углерода всего ~30% от стехиометрического [140, 143] (эти материалы, однако, неустойчивы при  $E_r > 0$  [80] из-за сильных искажений решетки, обеспечивающих столь большой дефицит углерода). По-видимому, при  $E_r < 0$ , когда поверхность WC содержит в основном атомы W в металлическом состоянии [84, 98], фактор окисления не играет роли и проявляется действие собственно углеродного дефицита. Изложенные факты косвенно подтверждают предположение о металлической природе активных центров катодного процесса. В то же время водородное перенапряжение на WC ниже, чем на W<sub>2</sub>C [98, 107]; вероятно, поверхность последнего при  $E_r < 0$  все же частично окислена. Поэтому для получения активных катодов необходимы индивидуальные углероддефицитные фазы, а не стехиометрический WC с добавками W<sub>2</sub>C или вольфрама [141].

Аналогичная картина наблюдалась для карбидов хрома, перенапряжение выделения водорода на которых изменяется в ряду Cr<sub>7</sub>C<sub>2</sub> > Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> < Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [110]. Увеличение содержания углерода снижает перенапряжение, однако в случае коррозионно неустойчивого Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> на действие этого фактора накладывается, по-видимому, влияние окисления поверхности, что приводит к спаду каталитической активности. Для карбидов тантала и циркония также наблюдалось ускорение выделения водорода с усилением углеродного дефицита. Для TiC четкой зависимости не обнаружено [144].

#### 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ КАРБИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для точного решения важного в практическом отношении вопроса о сопоставлении активности различных дисперсных карбидов единственным на сегодня способом является измерение скоростей электродных процессов по методике [114] на плавающих нанесенных порошковых электродах, ток на которых пропорционален массе катализатора. В тех случаях, когда использование методики [114] затруднено (существенные различия дисперсности материалов, режим работы, не реализуемый на плавающем электроде и т. д.), могут быть использованы приближенные подходы.

В [157] было обнаружено, что для WC-материалов различного происхождения и дисперсности отношение скорости выделения водорода ( $I$ ) при  $E_r = \text{const}$  к величине полного заряда  $Q$ , определенного по кривым заряжения, постоянно. Это справедливо, однако, не для всех карбидов. Так, в [86] для обеих водородных реакций постоянно  $I/C$  ( $C$  — общая поляризационная емкость, определяемая по кривым заряжения) наблюда-

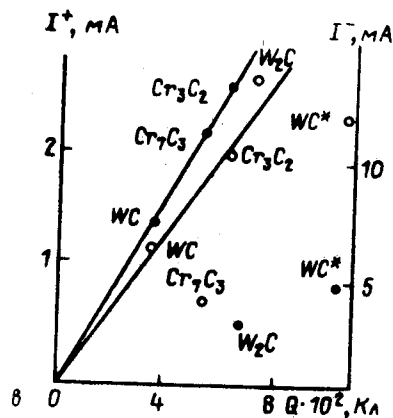
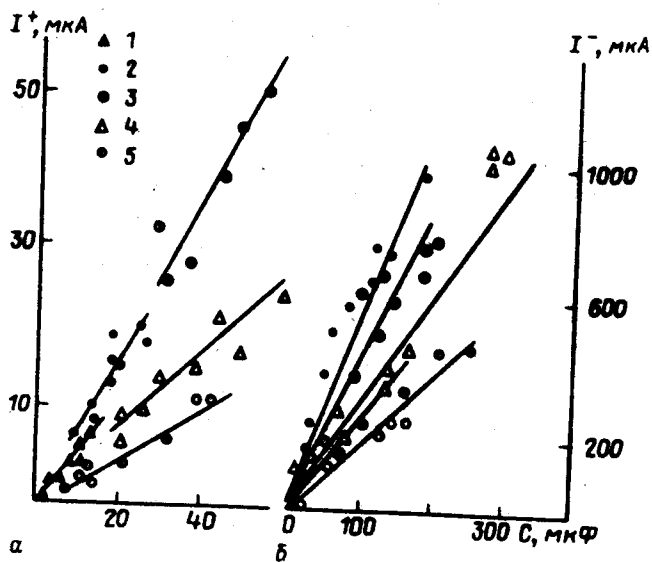


Рис. 2. Корреляции  $I/S$  и  $I/Q$  для реакций ионизации ( $I^+$ ) и выделения ( $I^-$ ) водорода на различных карбидах:  
 а, б — порошки WC изготовлены карбидизацией W (1);  $W_2O_5$  (2);  $WO_3$  (3);  $H_2WO_4$  (белая модификация) (4);  $H_2WO_4$  (желтая модификация) (5); точки соответствуют однотипным материалам разной дисперсности: а)  $I^+$  [95]; б)  $I^-$  [164]; в) порошки WC,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  ( $s=1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $W_2C$  ( $s=10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) изготовлены из элементов,  $WC^*$  ( $s=23 \text{ м}^2/\text{г}$ ) изготовлен из  $H_2WO_4$ ; ● —  $I^+$ , ○ —  $I^-$  [98]

лось только для групп однотипных (по методу синтеза) материалов. Рассмотрение этого вопроса с учетом представлений [84, 98] приводит к выводу о недостаточной корректности использования величины  $I/Q$  из-за различной природы активных центров процессов заряжения и водородных реакций. В то же время для структурно однородных материалов велика вероятность одинакового соотношения различных валентных форм на

поверхности. Так, в [98] наблюдалось с хорошей точностью совпадение  $I/Q$  разных материалов, изготовленных из элементов.

В [87] было предложено использовать  $I/Q$  (или  $I/S$ ) как критерий для сопоставления активности карбидных материалов разного типа. На основании этого критерия в [98] был сделан вывод о более высокой активности карбидов элементного происхождения по сравнению с полученными из оксидов (рис. 2). При использовании критерия  $I/Q$  необходимо проводить обоснованный выбор  $E_0$ , к которым относятся  $I$  и  $Q(S)$ , с учетом формы поляризационных кривых и кривых заряжения [98]. Несмотря на условность критерия  $I/Q$ , этот способ сопоставления, несомненно, более обоснован, чем проводившиеся ранее сравнения скоростей электродных процессов, отнесенных к массе или видимой поверхности карбидного электрода [57, 66—72].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше обзор литературы показывает, что хотя на сегодняшний день окончательных выводов о механизмах электродных процессов на карбидных поверхностях сделать нельзя, некоторые предпосылки для этого уже имеются. Речь идет прежде всего об установлении роли состава карбидной поверхности в ее электрохимическом поведении, о зависимости состава от природы материала, а также о высокой гидрофильности поверхностей карбидов.

Двадцатилетний опыт изучения карбидных электрокатализаторов достаточно ясно показывает, что аноды на их основе не могут достичь активности металлов группы платины. Однако далеко еще не полно исследованы возможности реализации преимуществ карбидов перед металлическими электродами (прежде всего это относится к селективному протеканию на них различных электродных процессов). Несомненно, перспективным представляется использование карбидов переходных металлов в катодных реакциях. Наконец, новыми направлениями в электрохимии карбидов являются исследование монокарбида вольфрама в расплавах [243] и использование карбидов в неводных средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mazza F., Trasatti S. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 10, № 7, 847—849.
2. Bianchi G., Mazza F., Trasatti S. «Z. phys. Chem.», 1964, 226, № 1/2, 40—58.
3. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 3. М., ВИНТИ, 1974, с. 5—83.
4. Тарасевич М. Р., Жугаева Г. В. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 22. М., ВИНТИ, 1985, с. 140—204.

5. McAlister A., Cohen M. «Electrochim. Acta», 1980, 25, № 12, 1685—1688.
6. Kolotyркин Ya. M., Knyazeva V. M., Neyman N. S., Pancheshnaya V. P. 5th Int. Congr. on Metallic Corrosion». Tokyo, 1972, p. 95—96.
7. Kolotyркин Ya. M., Knyazeva V. M., Pancheshnaya V. P., Neiman N. S. 5th European Congr. of Corrosion. Paris, 1973, p. 143—145.
8. Benda K., Binder H., K hling A., Sandstede G. From Electrocatalysis to Fuel Cells. Ed. G. Sandstede. London, 1972, p. 87—100.
9. Sturm F. 24th Congr. IUPAC. London, 1973, v. 5, p. 49—77.
10. Sturm F. Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage. Proc. Electrochem. Soc. 77—6, N.—Y., 1977, p. 247—264.
11. Stonehart P. NBS Spec. Publication 455. 1976, p. 167—174.
12. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, Наукова думка, 1977, 171 с.
13. Stonehart P., Ross P. «Catal—Rev.—Sci. Eng.», 1975, 12, № 1, 1—35.
14. Oshima C. «IPPJ—AM—22», 1982, № 22, 122—138.
15. Княжева В. М., Чигал В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1975, 11, № 5, 531—551.
16. Самсонов Г. В. «Кинет. и катализ.», 1965, 6, № 3, 421—432.
17. Самсонов Г. В., Харламов А. И. «Порошковая металлургия», 1975, № 9, 4—14.
18. Харламов А. И. «Кинет. и катализ.», 1980, 21, № 1, 245—251.
19. Ильченко Н. И. «Кинет. и катализ.», 1977, 18, № 1, 153—163.
20. I'chenko N. I. «React. kinet. catal. Lett.», 1981, 17, № 1—2, 87—91.
21. Jennison P., Klein D., Knuz A., Hall K., Williams W. NBS spec. publication 455. 1976, p. 87—92.
22. Kumashiro Y. «New Mater. New Proc.», 1983, 2, 53—539.
23. Stern K., Gadomski S. «J. Electrochem. Soc.», 1983, 130, № 2, 300—305.
24. Hochman A., Feigelson R. «J. Electrochem. Soc.», 1983, 130, № 1, 221—224.
25. Сафаралиев Г. К., Билалов Б. А., Эфендиев А. З. «Ж. техн. физ.», 1984, 54, № 10, 2016—2020.
26. Hobbs B., Tseung A. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 6, 766—769.
27. Schulz—Ekl ff G., Baresel D., Heidemeier J. «Coll.—Czech. Chem. Commun.», 1971, 36, № 2, 928—931.
28. Vidick B., Lemaitre J., Delmon B. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 1982, 111, № 4, 449—463.
29. Крогова М. Д., Плесков Ю. В. «Электрохимия», 1980, 16, № 8, 1233—1235.
30. Ghandehari M., Faulkner J., Schussler M. «J. Electrochem. Soc.», 1982, 129, № 12, 2666—2668.
31. Wasil T., McCleary G. «Mater. Protection», 1966, 5, № 1, 54—56.
32. Гуревич Е. А., Яковлева И. К., Поляков Б. И., Цыганов Г. А. Информационное сообщение № 96 АН УзССР. Институт химии. Ташкент, ФАН, 1973, 24 с.
33. Супрунов В. А., Фрейд М. Х., Левин И. А. «Порошковая металлургия», 1973, № 4, 50—54.
34. Фрейд М. Х., Супрунов В. А. «Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология», 1971, 14, № 10, 1522—1529.
35. Княжева В. М., Бабич С. Г., Юрченко О. С., Колоскова Е. Ф. Карбиды и материалы на их основе. Киев, Институт проблем материаловедения, 1983, 90—93.
36. Плассеев А. В., Княжева В. М., Дергац Т. А., Дембровский М. А. «Защита металлов», 1978, 14, № 4, 393—399.
37. Плассеев А. В., Савкина Л. Я., Княжева В. М., Колотыркин Я. М., Фельдгандлер Э. Г., Родин Н. Н. «Защита металлов», 1975, 11, № 4, 410—419.
38. Фрейд М. Х., Супрунов В. А. «Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология», 1971, 14, № 7, 1029—1033.

39. Freedman L., Corwin A. «J. Biol. Chem.», 1949, 181, № 2, 601—621.
40. Olson C., Adams R. «Analyt. Chim. Acta», 1960, 22, № 6, 582—589.
41. Mueller T., Adams R. «Analyt. Chim. Acta», 1960, 23, № 5, 467—479.
42. Mueller T., Olson C., Adams R. Advances in Polarography Ed. S. Langmuir. Cambridge, 1959. N. Y., Pergamon Press, 1960, v. 1, p. 189—209.
43. Mueller T., Adams R. «Analyt. Chim. Acta», 1961, 25, № 5, 482—497.
44. Hartley A., Axelrod H. «J. Electroanal. Chem.», 1968, 18, № 1/2, 115—121.
45. Mounteastile W. «Analyt. Chim. Acta», 1965, 32, № 4, 332—338.
46. Sawyer D., Seo E. «J. Electroanal. Chem.», 1962, 3, № 6, 410—412.
47. Blaedel W., Schieffer G. «J. Electroanal. Chem.», 1977, 80, № 2, 259—271.
48. Pungor E., Weser A. «Analyt. Chim. Acta», 1969, 47, № 2, 145—148.
49. Pungor E., Weser A. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 1969, 61, № 3, 241—245.
50. Пат. США 4382116 (1983).
51. Christian N. These. Paris, 1980, 207 p.
52. B hm H. «J. Power Sources», 1976/77, 1, № 2, 177—192.
53. Мазулевский Е. А., Паланкер В. Ш., Байбатыров Е. Н., Хисаметдинов А. М., Домановская Е. И. «Кинет. и катализ.», 1977, 18, № 3, 767—772.
54. Fleischmann R., B hm H. 16th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., 1984, v. 1, p. 734—737.
55. B hm H., Fleischmann R. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1980, 84, № 10, 1023—1026.
56. Fleischmann R., B hm H. 14th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., 1979, v. 1, p. 838—841.
57. Wiesener K. 29th Meet. ISE, 1978, v. 1, p. 79—81.
58. Крегмар К., Визенер К. «Электрохимия», 1978, 14, № 9, 1330—1334.
59. Nikolov I., Svata M., Grigirov L., Vitanov T. 28th Meet. ISE, 1977, v. 2, p. 263—265.
60. B hm H., Fleischmann R., Heffler J. 29th Meet. ISE, 1978, v. 1.
61. Pohl F., B hm H. «J. Int. Etudes Piles a Combustiles», 1969, 180—182.
62. Baudendistel L., B hm H., Heffler J., Louis G., Pohl F. 7th Int. Energy Conv. Eng. Conf., 1972, p. 20—22.
63. B hm H., Maass K. 9th Int. Energy Conv. Eng. Conf., 1974, p. 836—840.
64. Заявка Японии 58—128662(1983).
65. Захарян А. В., Осетрова Н. В., Васильев Ю. Б. «Электрохимия», 1977, № 12, 1818—1823.
66. Armstrong R., Douglas A., Keene D. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, № 5, 568—571.
67. Heidemeier J., Baresel D., Gellert W., Sharnner P. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1971, 36, № 2, 944—947.
68. Mund K., Richter G., Sturm F. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1971, 36, № 2, 439—453.
69. Armstrong R., Douglas A. «J. Appl. Electrochem.», 1972, 2, № 2, 143—149.
70. Baresel D., Heidemeier J. «Bosch. Techn. Ber.», 1972, 4, № 1, 35—39.
71. Baresel D., Gellert W., Scharholz W., Schulz—Ekl ff G. «Chem.—Ing.—Techn.», 1974, 46, № 13, 573.
72. Sarholz W., Baresel D. «Bosch. Tech. Ber.», 1974, 4, № 7, 329—332.
73. B hm H., Pohl F. «J. Int. Etudes Piles a Combustile», 1969, 183—186.
74. Palanker V. Sh., Sokolsky D. V., Gajyev R. A. «Electrochim. Acta», 1977, 22, № 2, 133—136.
75. Benda K., Binder H., Faul W., Sandstede G. «Chem.—Ing.—Techn.», 1971, 44, № 22, 1223—1227.
76. Меркулова Н. Д., Бойкова Г. В., Жутаева Г. В., Тарасевич М. Р., Шумилова Н. А. «Ж. прикл. хим.», 1984, 57, № 10, 2264—2268.

77. Казаринов В. Е., Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., Бойкова Г. В., Жугаева Г. В., Уриссон Н. А., Штейнберг Г. В., Левина О. А., Меркулова Н. Д. Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 1, 85.
78. А. с. СССР 1350588 (1987). «Бюлл. изобр.», 1987, № 41.
79. Svata M., Grigorov L., Vitanov T., Zabransky Z. «J. Power Sources», 1978, 3, № 3, 237—244.
80. Böhm H. «Electrochim. Acta», 1970, 15, № 7, 1273—1280.
81. Цирлина Г. А., Петрий О. А., Кожевников В. Б. «Электрохимия», 1984, 20, № 3, 420—424.
82. Mund K. «Siemens Forsch. u. Entwickl. Ber.», 1975, 4, № 1, 1—7.
83. Sokolsky D. V., Palanker V. Sh., Baybatirov E. N. «Electrochim. Acta», 1975, 20, № 1, 71—77.
84. Wiesener K., Winkler E., Schulder W. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1985, 226, № 3, 579—588.
85. Zoltowsky P. 31th Meet. ISE, 1980, v. 1, 326—328.
86. Marecek V., Svata M., Weber J. «Coll. Czech. Chem. Commun» 1977, 42, № 12, 3363—3366.
87. Nikolov I., Vitanov T. «J. Power Sources», 1980, 5, № 3, 283—290.
88. Христов М., Райчева Св., Соколова Е. «Годишник Висш. Хим.—Технол. Инст. София», 1978, 24, № 2, 109—114.
89. Böhm H., Pohl F. «Wiss. Ber. AEG—Telefunken», 1968, 41, № 2, 46—49.
90. Nguen duc Hung, Rudolf S., Rademacher O., Wiesener K. «Z. Chem.», 1976, 16, 30—32.
91. Palanker V. Sh., Sokolsky D. V., Mazulevsky E. A., Baybatirov E. N. «J. Power Sources», 1976/77, 1, № 2, 169—176.
92. Nikolova V., Nikolov I., Vitanov T., Yotova L. «J. Power Sources», 1984, 12, № 1, 1—8.
93. Fleischmann R., Böhm H. «Electrochim. Acta», 1977, 22, № 10, 1123—1128.
94. Binder H., Köhling A., Kuhn W., Lindner W., Sandstede G. «Nature», 1969, 224, № 5226, 1299—1300.
95. Nikolov I., Nikolova V., Vitanov T., Svata M. «J. Power Sources», 1979, 4, № 1, 65—75.
96. Hojo J., Nakahara K., Matsumoto M., Kato A. «Funtai Oyobi Funmat-suyakin», 1984, 31, № 2, 45—50.
97. Cavallotti P., Colombo D., Ducati U., Jemmi G. «Riv. Combust.», 1979, 33, № 3—4, 93—97.
98. Tsirlina G. A., Petrii O. A. «Electrochim. Acta», 1987, 32, № 4, 649—657.
99. Baresel D., Gellert W., Heidemeier J., Scharner P. «Angew. Chem.», 1971, 83, № 6, 213—214.
100. Тюленев А. Н. Дисс. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1986.
101. Binder H., Köhling A., Kuhn W., Lindner W., Sandstede G. «Energy Conversion», 1970, 10, № 1, 25—28.
102. Ross P., Stonehart P. «J. Electroanal. Chem.», 1975, 63, № 3, 450—457.
103. Ross P., Stonehart P. «J. Catal.», 1977, 48, № 1—3, 42—59.
104. Jindra J. «Chem. Zvesti», 1973, 27, № 6, 766—769.
105. Kudo T., Kawamura G., Okamoto H. «J. Electrochem. Soc.», 1983, 130, № 7, 1491—1497.
106. Kudo T., Ishihawa A., Kawamura G., Okamoto H. «J. Electrochem. Soc.», 1985, 132, № 8, 1814—1819.
107. Цирлина Г. А., Петрий О. А. «Электрохимия», 1985, 21, № 6, 821—825.
108. Антропов Л. И., Оболончик В. А., Семенов—Кобзарь А. А. Высокотемпературные неорганические соединения. Киев, Наукова думка, 1965, 286—292.
109. Томашов Н. Д., Чукаловская Т. В., Медова И. Л., Егоров Ф. Ф. «Защита металлов», 1985, 21, № 5, 682—688.
110. Цирлина Г. А., Петрий О. А., Кондакова Н. С. «Электрохимия», 1986, 22, № 7, 933—939.
111. Svata M., Rudolf S. «J. Power Sources», 1977, 1, № 3, 277—284.
112. Zoltowsky P. «Electrochim. Acta», 1986, 31, № 1, 103—111.
113. Жугаева Г. В., Бойкова Г. В. Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 2, 121.
114. Бойкова Г. В., Жугаева Г. В., Тарасевич М. Р. «Электрохимия», 1987, 23, № 7, 874—880.
115. Vijn A., Belanger G., Jacques R. «J. Power Sources», 1981, 6, № 3, 229—243.
116. Vijn A., Belanger G., Jacques R. «New. Mater. New. Processes», 1983, 2, 502—507.
117. Binder H., Köhling A., Kuhn W., Sandstede G. «Angew. Chem.», 1969, 81, № 19, 748.
118. Binder H., Köhling A., Kuhn W., Sandstede G. «Angew. Chem. Int. Edit.», 1969, 8, № 9, 757—758.
119. Baresel D., Geller W., Meidemeier J., Scharner P. «Angew. Chem. Int. Edit.», 1971, 10, № 3, 194.
120. Miles R. «J. Chem. Technol. Biotechnol.», 1980, 30, № 1, 35—43.
121. Nguen duc Hung, Wiesener K. «Wiss. Z. Techn. Univ. Drezden», 1976, 25, № 1/2, 169—172.
122. Schulz—Ekloff G., Baresel D. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 35, № 1, 73—76.
123. Schulz—Ekloff G. Proc. IVth Int. Symp. Heterog. Catal., 1979, v. 1, p. 99—103.
124. Horanyi G., Vertes G., Fezler G. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1973, 83, № 5/6, 322—324.
125. Horanyi G., Vertes G. «J. Chem. Soc. Perkin Trans. II», 1975, № 8, 827—829.
126. Vertes G., Horanyi G., Szakaes S. «J. Chem. Soc. Perkin Trans. II», 1973, № 10, 1400—1402.
127. Сокольский Д. В., Уалиханова А. «Ж. физ. хим.», 1981, 55, № 11, 2799—2801.
128. Horanyi G., Rizmayer E. «Reakt. kinet. catal. Lett.», 1980, 13, № 1, 21—26.
129. Horanyi G., Rizmayer E. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 70, № 3, 377—379.
130. Horanyi G., Vertes G. «Inorg. Nucl. Chem. Lett.», 1974, 10, № 9, 767—770.
131. Vertes G., Horanyi G. «J. Electroanal. Chem.», 1975, 54, № 3, 445—446.
132. Horanyi G., Vertes G. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 63, № 3, 359—364.
133. Horany G., Vertes G. «J. Electroanal. Chem.», 1982, 132, № 1, 119—128.
134. Лилин С. А., Фрейд М. Х. Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1976, 62—66.
135. Никольская С. А., Лилин С. А. «Ж. физ. хим.», 1978, 52, № 2, 500.
136. Фрейд М. Х., Лилин С. А. «Электрохимия», 1979, 15, № 2, 163—167.
137. Okamoto H., Katsumoto M., Kudo T. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1983, 56, № 3, 925—926.
138. Gosawa Y. «Chemistry Letters», 1983, № 4, 577—580.
139. Ohta T., Funk J., Porter J., Tilak B. «Int. J. Hydrogen Energy», 1985, 10, № 9, 571—576.
140. Nikolov I., Petrov K., Vitanov T., Gushev A. «Int. J. Hydrogen Energy», 1983, 8, № 6, 437—440.
141. Struck B., Neumeister H., Schirbach H., Triefenbach D., Naoumidis A. «Adv. Hydrogen Energy», 1984, 4, № 2, 943—946.
142. Struck B., Neumeister H., Schirbach H., Triefenbach D., Naoumidis A. 34th Meet. ISE, 1983, p. 3—7.
143. Nikolov I., Nikolova V., Vitanov T. «J. Power Sources», 1981/82, 7, № 1, 83—94.
144. Kanzaki Y., Ushizaka J., Hokari M., Ebihara F., Matsumoto O. «Denki Kagaku», 1981, 49, № 11, 689—694.
145. Paseka I., Balej J. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1973, 38, № 12, 3600—3609.
146. Фрейд М. Х., Лилин С. А. «Электрохимия», 1979, 15, № 2, 198—201.

147. Мазуренко Н. Д., Петров Г. П. Анодное окисление металлов. Казань, 1982, 50—53.
148. Фрейд М. Х., Зытькова Л. А. «Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология», 1983, 26, № 2, 195—199.
149. Morisaki H., Oho H., Yazawa K. «J. Electroanal. Chem.», 1984, 131, № 9, 2081—2086.
150. Цирлина Г. А., Петрий О. А. «Электрохимия», 1985, 21, № 5, 706—712.
151. Bashiavelova E., Nikolov I., Vitanov T. «J. Power Sources», 1982, 7, № 3, 257—266.
152. Zoltowsky P. «Electrochim. Acta», 1980, 25, № 12, 1547—1554.
153. Yoneyama H., Canado M., Tamura H. «Denki Kagaku», 1973, 41, № 9, 719—723.
154. Armstrong R., Bell M. «Electrochim. Acta», 1978, 23, № 12, 1111—1115.
155. Оболончик В. А., Семенов—Кобзарь А. А. «Порошковая металлургия», 1968, № 9, 57—64.
156. Cavallotti P., Colombo D., Ducati U., Galbiati E. Hydrogen as an Energy vector. 1980, p. 408—423.
157. Бойкова Г. В., Жутаева Г. В., Тарасевич М. Р., Багоцкий В. С., Шумилова Н. А. «Электрохимия», 1980, 16, № 6, 847—850.
158. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М., Горбачев А. К. «Электрохимия», 1972, 8, № 6, 844—846.
159. Tamura N., Kato A. «Denki Kagaku», 1976, 44, № 2, 477—480.
160. Yoneyama H., Yshikawa Y., Tamura H. «Denki Kagaku», 1971, 39, № 10, 816—820.
161. Kanzaki Y., Ushizaka Y., Matsumoto O. 5th Japan—USSR Seminar on Electrochemistry, 1982, p. 34—35.
162. Брынза А. П., Хмеловская С. А., Федорус В. Б., Силина З. Р. Карбиды и сплавы на их основе. Киев, Наукова думка, 1976, 199—208.
163. Morita M., Iwakura S., Yoneyama H., Tamura H. «Denki Kagaku», 1975, 43, № 12, 740—745.
164. Nikolov I., Vitanov T., Nikolova V. «J. Power Sources», 1980, 5, № 2, 197—206.
165. Vijn A., Jacques R., Belanger G. «J. Power Sources», 1983, 9, № 1, 1—10.
166. Якименко Л. М., Коханов Г. Н., Веселовская И. Е., Джагацпанян Р. В. «Хим. пром-сть», 1962, № 1, 43—47.
167. Веселовская И. Е., Ходкевич С. Д., Хроменков Л. Г., Соколов В. А., Шагина С. Г. «Электрохимия», 1970, 6, № 7, 954—960.
168. Панчешная В. П., Струк Л. И., Приходченко В. Г. «Порошковая металлургия», 1967, № 6, 21—26.
169. Paseka I. Balej J. «Chemický průmysl», 1973, 23/48, 235—238.
170. А. с. СССР. 220254. «Бюлл. изобр.», 1984, № 48, с. 210.
171. Rausley C. «J. Metals», 1962, 14, № 2, 129—135.
172. Bonfiglioli A., Gregn F., Serravalle G., Mazza B., Fumagalli G., Festa D., Dal Maschio R. «La Metallurgia Italiana», 1983, № 4, 259—274.
173. Гропианов В. М., Юдин Б. Ф. Тр. института огнеупоров. Ленинград, 1969, т. 41, № 1, с. 57—63.
174. Заявка Японии. 58—161789 (1983).
175. Заявка Японии 58—57517 (1983).
176. Заявка Японии 58—136788 (1983).
177. Заявка Японии 58—107688 (1983).
178. Заявка ФРГ 2435813 (1976).
179. Кун А. Электрохимия. 30 лет прошлого и 30 лет будущего. М., Мир, 1982, с. 108—155.
180. Cihal V., Jezek J., Kasova I., Masarik V. «Werkstoffe und Korrosion», 1968, 19, № 9, 796—804.
181. Чигал В., Кашова И. «Науч.-техн. конф. СЭВ по проблеме «Разработка мер защиты металлов от коррозии». М., 1971, № 4, с. 118—121.
182. Cihal V., Desestret A., Froument M., Wagner G. «Corrosion: traitements, protection, finition», 1970, 18, № 1, 17—21.
183. Лавренко В. А., Лысенко Е. В., Бочко А. В., Князева Е. Н., Францевич И. Н. «Докл. АН СССР», 1982, 267, № 6, 1395—1398.
184. Князева В. М., Сумакова И. С., Колотыркин Я. М., Кружковская А. А. «Защита металлов», 1966, 2, № 6, 628—635.
185. Ramen A., Naik G., Choudhury A., Das C. «Corrosion Science», 1985, 25, № 2, 107—115.
186. Шаповалова О. М., Огнева А. К., Мельник О. А. Металлургия и химия титана. М., Металлургия, 1970, т. 4, с. 176—180.
187. Лысенко Е. В., Телякова В. Ш. «Вестник киевского политехнического института. Сер. Химическое машиностроение и технология», 1983, № 20, 43—44.
188. Cihal V., Desestret A., Froument M., Wagner G. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1973, 38, № 3, 827—832.
189. Амирханова Н. А., Рафикова Л. Т., Татарина О. М. «Защита металлов», 1983, 19, № 3, 412—414.
190. Cihal V., Kasova I., Kubelka J. «Metaux Corrosion industries», 1969, № 529, 280—303.
191. Панчешная В. П., Князева В. М., Клименко Ж. В., Антонова М. М. «Защита металлов», 1980, 16, № 6, 684—691.
192. Брынза А. П., Булгакова В. С., Степанчук А. Н., Коблянская Е. В. Вопросы химии и химической технологии. Харьков, Вища школа, 1974, вып. 36, с. 64—69.
193. Брынза А. П., Булгакова В. С., Степанчук А. Н. Карбиды и сплавы на их основе. Киев, Наукова думка, 1976, с. 221—225.
194. Cowling R., Hintermann H. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, № 11, 1447—1449.
195. Cowling R., Hintermann H. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, № 12, 1912—1916.
196. Южанина Ю. В., Наумова Г. В., Машкович Л. А., Кутейников А. Ф. Конструкционные материалы на основе углерода. М., Металлургия, 1983, № 17, с. 79—82.
197. Брынза А. П., Хмеловская С. А., Жунковский Г. Л. «Физика и химия обработки материалов», 1971, № 6, с. 80—83.
198. Никушианов В. В., Шульга А. В. «Электрохимия», 1984, 20, № 6, 813—815.
199. Князева В. М., Колотыркин Я. М., Нейман Н. С., Панчешная В. П. Науч.-техн. конф. СЭВ по проблеме «Разработка мер защиты металлов от коррозии». М., 1971, т. 4, с. 122—126.
200. Ilchner—Geusch C. «Archiv für das Eisenhüttenwesen», 1960, 31, № 2, 97—102.
201. Нейман Н. С., Князева В. М., Колотыркин Я. М., Яковлева Е. Ф., Дембровский М. А. Новые методы испытаний металлов. М., Металлургия, 1973, т. 2, с. 116—124.
202. Фрейд М. Х., Александрова А. Н., Зытькова Л. А. «Ж. прикл. хим.», 1984, 57, № 2, 270—275.
203. Ильичева Л. А., Фролова Л. Н., Фрейд М. Х., Супрунов В. А. «Порошковая металлургия», 1975, № 11, 60—65.
204. Седлецкий Р. В., Сибиркова В. Т. «Электрохимия», 1979, 15, № 6, 789—795.
205. Седлецкий Р. В., Сибиркова В. Т. «Электрохимия», 1979, 15, № 7, 985—989.
206. Семенов—Кобзарь А. А., Оболончик В. А., Акинина З. С. «Порошковая металлургия», 1969, № 5, 75—78.
207. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев, Наукова думка, 1974, с. 85—141.
208. Добролеж С. А., Зубкова С. М., Кравец В. А., Смушкевич В. З., Толпыго К. Б., Францевич И. Н. Карбид кремния. Киев, Гос. изд-во техн. лит. УССР, 1963, с. 174—180.



209. Дженниц В. Карбид кремния. М., Мир, 1972, с. 279—289.
210. Lawrence M., Mercuri R. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, № 8, 921—925.
211. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н. «Ж. неорг. хим.», 1960, 5, № 6, 1241—1247.
212. Nikolov I., Vitanov T. «J. Power Sources», 1980, 5, № 3, 273—281.
213. Voorhies J. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, № 2, 219—222.
214. Пузей Е. В. Автореф. дисс. канд. техн. н. Новочеркасск, 1979.
215. Цирлина Г. А., Петрий О. А., Колоскова Е. Ф. «Электрохимия», 1986, 22, № 3, 421—424.
216. Fleischmann R., Böhm H., Ebert S., Kempe W., 29th Meet. ISE, 1978, 1, p. 85—87.
217. Смирнова Н. В., Тюленев А. Н., Андросов А. В., Анощенко И. П. Деп. рук. в НИИТЭхим г. Черкассы 30 авг. 1983, № 849 хп—Д83.
218. Аналитическая химия элементов. Вольфрам. М., Наука, 1976, с. 82—83.
219. Stockmeyer R., Stornik H., Fleischmann R. Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, 1977, p. 337—340.
220. Stornik H., Stockmeyer R., Monkenbush M. «J. Mol. Struct.», 1980, 60, № 3, 443—448.
221. Winkler E., Schneider W., Wiesener R. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1985, 266, № 3, 589—594.
222. Palanker V. Sh., Baybatyrov E. N., Sokolsky D. V. «Electrochim. Acta», 1975, 20, № 1, 51.
223. Böhm H., Diemer W. «Angew. Chem.» 1971, 83, № 22, 894.
224. Levy R., Boudart M. «Science», 1973, 181, № 4099, 547—549.
225. Bockris J. O'M. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 1, 53—57.
226. Randin J. P., Vijn A. K., Chughtai A. B. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 9, 1174—1181.
227. Randin J. P. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 3, 378—381.
228. Makoto S., Tomiya K., Takashi N. «Denki Kagaku», 1977, 45, № 8, 543—547.
229. Weber M. F., Shanks H. R., Bevolo A. J., Danielson G. C. «J. Electrochem. Soc.», 1980, 127, № 2, 329—333.
230. Weber M. F., Shanks H. R. NBS Spec. Publ. 455, 1976, p. 297—303.
231. Сафронков А. Н., Короленко Л. И., Яковенко В. С. Деп. рук. в укр. НИИНТИ 11 июля 1983, № 711, Ук—Д83.
232. Ross P., Stonehart P. «J. Catal.», 1975, 39, № 2, 293—301.
233. Palanker V. Sh. 28th Meet. ISE, 1977, v. 2, p. 276—279.
234. Palanker V. Sh., Sokolsky D. V., Mazulevsky E. A., Baybatyrov E. N. «Electrochim. Acta», 1977, 22, № 6, 661—667.
235. Smith T. H., Fredlein R. A. «Austral. J. Chem.», 1978, 31, № 9, 1869—1874.
236. Lemasson P., Peslerbe G., Baticle A., Vennereau P. «J. Electroanal. Chem.», 1978, 86, № 2, 395—406.
237. Бойкова Г. В., Жугаева Г. В., Шнайдер В., Визенер К., Тарасевич М. Р. «Электрохимия», 1986, 22, № 8, 1135—1138.
238. Васильев Ю. Б., Каневский Л. С., Лушников В. И., Скундин А. М. «Электрохимия», 1977, 13, № 3, 440—442.
239. Nikolov I., Nikolova V., Vitanov T., Svata M. 29th Meet. ISE, 1978, v. 1, p. 82—83.
240. Svata M., Zabransky Z. «Powder Tech.», 1975, 11, № 2, 183—187.
241. Svata M., Zabransky Z. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1974, 39, № 4, 1015—1019.
242. А. с. СССР 549728 (1977). «Бюлл. изобр.», 1977, № 9, 162.
243. Stern K., Deanhardt M. «J. Electrochem. Soc.», 1985, 132, № 8, 1891—1895.

## СОДЕРЖАНИЕ

(соответствует рубрике 31.15.33. Рубрикатора ГАСНТИ)

<b>Н. М. Алпатова, Л. И. Кришталек, Ю. В. Плесков. Электрохимия сольватированного электрона</b>		
1. Введение		3
2. Энергетика избыточных электронов в полярных средах		6
2.1. Уровни энергий избыточных электронов и способы их определения		6
2.2. Определение энергии делокализованного электрона		14
2.3. Разность энергий делокализованного и сольватированного электрона		18
2.4. Определение энергетических характеристик сольватированных электронов и их ассоциатов в растворе в гексаметилфосфортриамиде		19
3. Общие условия катодной генерации сольватированных электронов		24
4. Природа частиц, образующихся на катоде в жидком аммиаке и гексаметилфосфортриамиде. Свойства сольватированных электронов в этих системах		33
5. Равновесный «электронный» электрод		39
6. Анодные реакции в растворах сольватированных электронов		43
6.1. Анодное окисление сольватированных электронов и их ассоциатов		43
6.2. Использование сольватированных электронов для химических источников тока		50
7. Кинетика и механизм электрохимической генерации сольватированных электронов		51
7.1. Особенности катодной генерации сольватированных электронов в различных растворителях		51
7.2. Первичность катодной генерации сольватированных электронов		57
7.3. Механизмы электрохимической генерации сольватированных электронов		61
7.4. Влияние пассивации электрода на генерацию электронов		65
8. Возможная роль сольватированных электронов в «обычных» электрохимических реакциях		71
9. Применение сольватированных электронов, генерированных катодно, для восстановления органических соединений		75
10. Заключение		84
Литература		85
<b>О. А. Петрий, А. С. Лапа. Электрохимия адатомных слоев</b>		
1. Введение		94
2. Поведение субмонослоев металлов на поликристаллических субстратах в потенциодинамических условиях		95
2.1. Кривые адсорбции-десорбции адатомов в потенциодинамических условиях		96
2.2. Влияние адатомов на адсорбцию водорода и кислорода		99
2.3. Образование поверхностных сплавов при осаждении адатомов		101
2.4. Влияние адсорбции анионов на свойства субмонослойных осадков		102
2.5. Совместная адсорбция адатомов		103

3. Оптические свойства субмонослоев . . . . .	104
4. Влияние адатомов на поверхностную проводимость электродов . . . . .	107
5. Уравнение Нернста в условиях образования субмонослоев . . . . .	109
6. Перенос заряда при образовании адатомов . . . . .	111
7. Изотермы адсорбции адатомов . . . . .	116
8. Модели, описывающие образование субмонослойных осадков металлов . . . . .	124
9. Кинетика образования субмонослойных осадков . . . . .	126
10. Влияние адатомов на строение двойного электрического слоя . . . . .	132
11. Адсорбция анионов с переносом заряда . . . . .	134
12. Образование субмонослойных осадков на монокристаллических электродах . . . . .	135
13. Заключение . . . . .	145
Литература . . . . .	146
<b>Г. А. Цирлина, О. А. Петрий. Электрохимия карбидов</b>	
1. Введение . . . . .	154
2. Области использования карбидных электродов . . . . .	156
2.1. Электрохимические методы анализа . . . . .	156
2.2. Процессы электроокисления . . . . .	158
2.2.1. Ионизация водорода на карбидных электродах . . . . .	159
2.2.2. Окисление органических топлив на карбидах . . . . .	165
2.3. Карбиды как катодные материалы . . . . .	171
2.4. Другие процессы на карбидных электродах и их практическое использование . . . . .	179
3. Основные факторы, определяющие электрохимическое поведение карбидных материалов . . . . .	180
3.1. Некоторые закономерности коррозии карбидов и анодная активация . . . . .	180
3.1.1. Коррозионно-электрохимическое поведение компактных карбидов . . . . .	181
3.1.2. Коррозия дисперсных WC-катализаторов . . . . .	188
3.1.3. Адсорбционные свойства карбидных электродов и природа стационарного потенциала . . . . .	189
3.1.4. Окислительная активация WC-материалов . . . . .	193
3.2. Некоторые факторы, влияющие на электрохимическое поведение карбидов, и их взаимосвязь . . . . .	195
4. Сопоставление активности различных карбидных материалов . . . . .	197
5. Заключение . . . . .	199
Литература . . . . .	199

Технический редактор *Г. И. Репкина*

Сдано в набор 05.08.87 . . . . . Подписано в печать 23.11.87 . . . . . Т—20105  
 Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. . . . . Бум. тип. № 2 . . . . . Литературная гарнитура  
 Высокая печать. . . . . Усл. печ. л. 13,0 . . . . . Усл. кр.-отт. 13,19 . . . . . Уч.-изд. л. 14,06  
 Тираж 800 экз. . . . . Заказ 6284 . . . . . Цена 1 р. 65 к.  
 Адрес редакции: 125219, Москва, А-219, Балтийская ул., 14. Тел. 155-43-19  
 Производственно-издательский комбинат ВИНТИ  
 140010, Люберцы, 10, Московской обл., Октябрьский просп., 403

УДК 541.135.5:539.124

**Н. М. Алнатова, Л. И. Кришталик, Ю. В. Плесков.** Электрохимия сольватированного электрона. «Электрохимия» (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР), 1987 24, с. 3—93

Рассмотрена совокупность теоретических представлений об электрохимических свойствах сольватированного электрона и результатов их экспериментального исследования. Обсуждены уровни энергии локализованных (сольватированных) и делокализованных электронов в растворах и методы их определения; условия электрохимического образования сольватированных электронов и свойства получаемых растворов; равновесие на «электронном» электроде. Проанализированы кинетика и механизм катодной генерации сольватированных электронов, а также их анодного окисления. Рассмотрена проблема участия сольватированных электронов в «обычных» электродных реакциях, а также возможность их использования в катодных электросинтезах. Библ. 262.

УДК 621.357.7.001.2

**О. А. Петрий, А. С. Лапа.** Электрохимия адатомных слоев. «Электрохимия» (Итоги науки и техники, ВИНТИ, АН СССР), М., 1987, 24, с. 94—153

Рассмотрены основные закономерности образования и поведения субмонослоев адатомов на поверхностях поли- и монокристаллических электродов. Обсуждены термодинамические и модельные подходы к описанию адсорбции ионов с переносом заряда. Показана роль исследований свойств адатомов для фундаментальной и прикладной электрохимии.

УДК 621.35.035.22:666.762.856

**Г. А. Цирлина, О. А. Петрий.** Электрохимия карбидов. «Электрохимия» (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР), 1987, 24, с. 154—206.

Обсуждены результаты исследований электрокаталитических свойств и коррозионного поведения карбидных материалов. Выявлены основные факторы, определяющие особенности электрохимии карбидов. Рассмотрены механизмы ряда важнейших электронных процессов и методы сопоставления электрокаталитической активности карбидов. Показаны области и перспективные направления практического применения карбидов в электрохимии.