

УДК 541.13

## ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ ГАЗОВ НА РАБОТУ ВЫХОДА МЕТАЛЛОВ

*P. X. Бурштейн и Н. А. Шурмовская*

Большинство работ в области изучения механизма адсорбции и хемосорбции газов на металлах было посвящено исследованию кинетики этих процессов и теплот адсорбции. Однако еще в 30-х годах появился ряд работ, в которых делались попытки установить связь между скоростью взаимодействия металлов с газами и изменением работы выхода металла.

Райдил и сотрудники<sup>1</sup> исследовали зависимость между энергией активации и работой выхода. В работах Лэнгмюра<sup>2</sup>, Де-Бура<sup>3</sup>, Лукирского<sup>4</sup> и других было определено изменение контактной разности потенциалов (к. р. п.) при адсорбции атомов щелочных металлов на вольфраме и кислорода и водорода на щелочных металлах. Наряду с очень ценными работами того времени в литературе из-за недостаточно совершенной техники измерений появился ряд противоречивых результатов, что уменьшило интерес к этому вопросу. В последнее время в связи с новыми теориями взаимодействия металлов с газами, развитием техники высокого вакуума и электронных измерений, интерес к изучению механизма адсорбции газов на металлах и их влияния на работу выхода значительно возрос. Было исследовано влияние адсорбции водорода, кислорода, окиси углерода, благородных газов и др. на работу выхода металлов и были сделаны попытки установить связь между изменением работы выхода и теплот адсорбции с увеличением степени покрытия поверхности<sup>5, 6</sup>.

Данные, полученные для изменения работы выхода под влиянием адсорбированного газа, были использованы рядом авторов для вычисления теплот адсорбции. Или<sup>7</sup> предложил для этой цели полуэмпирическую формулу, которая основана на уравнении Полинга для определения энергии ковалентной связи

$$-\Delta H_0 = H_c + 23,06 (x_m - x_a)^2 \quad (1)$$

где  $H_c$  — начальная энергия ковалентной связи, а  $(x_m - x_a)$  — разность электроотрицательностей адсорбента и адсорбата.

Вычисленные по этому уравнению значения теплот адсорбции для водорода, хемосорбированного на вольфраме, хорошо совпадают с экспериментальными данными. В случае адсорбции кислорода, азота, а также органических молекул наблюдается значительное различие между указанными величинами. Расчет, примененный Или, отвечает линейному характеру изменения контактной разности потенциалов с заполнением поверхности, что не всегда соответствует опытным данным.

Метод контактной разности потенциалов был применен также для выяснения механизма каталитических и электрохимических процессов.

Для проблемы Вольта-потенциала, которая на основе теоретических представлений, развитых Фрумкиным, устанавливает связь между нулевыми точками металлов и работой выхода, существенное значение имеют величины работ выхода<sup>8, 9</sup>.

Контактная разность потенциалов при хемосорбции газов на металлах зависит от природы адсорбента и адсорбата<sup>5, 6, 10</sup>. В большинстве случаев при хемосорбции газов происходит образование ковалентной связи частично ионного характера. Возникновение поверхностного потенциала при этом вызывается переходом электрона от адсорбента к адсорбату или в обратном направлении. Эти процессы приводят соответственно либо к увеличению, либо к уменьшению работы выхода. Согласно представлениям ряда исследователей<sup>5, 6, 10</sup>, знак поверхностного потенциала металла  $\Delta\varphi$  зависит от разности между работой выхода ( $\varphi$ ) и электроотрицательностью адсорбата ( $\psi$ ).

$$\Delta\varphi = \varphi - \psi \quad (2)$$

При этом

$$\psi = 1/2(I + E) \quad (3)$$

где  $I$  — потенциал ионизации, а  $E$  — сродство к электрону.

В соответствии с этими представлениями хемосорбция газов, обладающих большим электронным сродством, таких как кислород и галоиды, должна сопровождаться увеличением работы выхода. Между тем уже из ранних исследований в этой области было известно<sup>11-14</sup>, что хемосорбция кислорода на некоторых металлах по одним данным приводит к увеличению, а по другим — к уменьшению  $\varphi$ .

Для более детального изучения механизма хемосорбции газов на металлах и влияния их на электрохимические процессы, например, пассивность и коррозию металлов, было исследовано влияние условий хемосорбции и природы адсорбатов, обладающих различным электронным сродством (фтора, кислорода, хлора и иода) на работу выхода.

При исследовании процессов хемосорбции методом контактной разности потенциалов в большинстве опубликованных работ не учитывалось изменение поверхностного потенциала электрода сравнения, вызванное адсорбатом.

Измерение контактной разности потенциалов в наших исследованиях проводили вибрационно-конденсаторным и термоэлектронным методом по сдвигу характеристик диода. Для конденсаторного метода был использован прибор, в котором в качестве электрода сравнения служила молибденовая пластинка, опаянная тонким слоем стекла, что предохраняло электрод сравнения от адсорбции газов<sup>15</sup>. При проведении измерений термоэлектронным методом был применен прибор, позволявший защищать катод от адсорбции исследуемых газов<sup>16</sup>. Значения контактной разности потенциалов, полученные при хемосорбции кислорода на железе конденсаторным методом<sup>17</sup>, находятся в хорошем согласии с результатами, измеренными нами в аналогичных условиях термоэлектронным методом<sup>16, 18</sup>.

Получение чистой поверхности металла является весьма сложной проблемой. Для этой цели обычно используются либо очистка поверхности металла восстановлением его окислов водородом с последующим длительным обезгаживанием в ультравакууме, либо испарение металла в ультравакууме. При использовании второго метода может происходить поглощение испаряющимся металлом газов, выделяющихся из компакт-

ного металла. Кроме того, структура тонких пленок отлична от массивного металла, что может оказаться на работе выхода<sup>19-23</sup>. В связи с этим в наших исследованиях был использован первый метод.

Исследуемые металлы восстанавливались при 450° и обезгаживались при 700—900° железо<sup>17, 18</sup> и никель<sup>24</sup> или при 1200° платина<sup>25</sup>. Специальными опытами было показано, что при такой обработке изменение вакуума от 10<sup>-7</sup> до 10<sup>-9</sup> мм рт. ст. не привело к заметному изменению контактной разности потенциалов при хемосорбции кислорода<sup>26</sup>.

Методика работы с галоидами в сочетании с вакуумом представляет значительные трудности. Для обеспечения чистоты газов вместо кранов были использованы сферические мембранны<sup>27, 28</sup>.

Классическим примером, подтверждающим изложенные выше представления об изменении работы выхода в зависимости от разности значений электронного сродства адсорбата и адсорбента, является хемосорбция кислорода на вольфраме. Как литературные данные<sup>29-32</sup>, так и проведенные у нас в лаборатории измерения<sup>16</sup> показали, что в большом диапазоне температур и давлений работа выхода вольфрама при хемосорбции кислорода увеличивается. Для большинства исследований, выполненных с применением различных методов определения контактной разности потенциалов,  $\Delta\phi$  составляет 1,7—1,9 В.

Для выяснения зависимости поверхностного потенциала от условий взаимодействия электроотрицательных газов с железом была определена контактная разность потенциалов между чистой поверхностью металла и поверхностью, покрытой хемосорбированными газами.

При изучении кинетики хемосорбции кислорода поверхность железа приводили в соприкосновение с небольшими порциями кислорода и определяли скорость поглощения каждой порции. Зависимость скорости поглощения кислорода от покрытия поверхности представлена на рис. 1 (кривая 1), где скорость процесса выражена через  $\lg \frac{1}{\tau}$ , а  $\tau$  — время поглощения половины порции кислорода. Хемосорбция кислорода на железе протекает в две стадии. Для быстрой стадии характерно небольшое изменение скорости по мере покрытия поверхности. Эта стадия, как в случае компактного металла, так и порошка, заканчивается при поглощении  $2 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2$  на 1  $cm^2$  истинной поверхности. При дальнейшем поглощении кислорода скорость хемосорбции резко падает<sup>33, 34</sup>. При прогреве железа, хемосорбированного кислородом, десорбция кислорода не происходит. Однако после прогрева и последующего охлаждения железо приобретает способность снова поглощать кислород (рис. 1, кривые: 2 — 100°, 3 — 200°, 4 — 300°). Подобная активация железа может быть повторена многократно. Таким образом, увеличение количества поглощенного кислорода при повышенных температурах связано с нарушением защитных свойств окисной пленки, образовавшейся при 20°. По мере увеличения температуры толщина предельной пленки возрастает, что требует и дополнительной хемосорбции кислорода<sup>17</sup>.

Результаты исследования взаимодействия железа с кислородом методом контактной разности потенциалов приведены на рис. 2, 3 и 4. Дан-

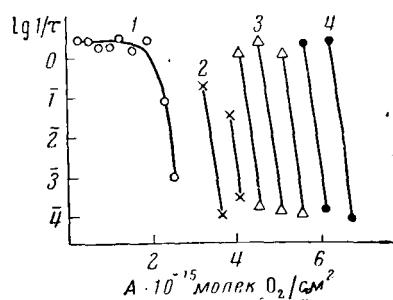


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику хемосорбции кислорода железом

ные рис. 2 и 3 получены термоэлектронным методом. Адсорбция кислорода на железе при  $-120^\circ$  приводит к увеличению работы выхода (рис. 2), что находится в соответствии с изложенными выше представлениями. Однако при повышении температуры до  $100^\circ$ , при том же количестве хемосорбированного кислорода ( $0,8 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$ ), работа выхода уменьшается и становится на  $0,3$  В меньше, чем для чистого железа. При увеличении количества хемосорбированного кислорода до  $2 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  работа выхода уменьшается на  $0,6$  В. При больших количествах хемосорбированного кислорода происходит увеличение работы выхода (рис. 3).

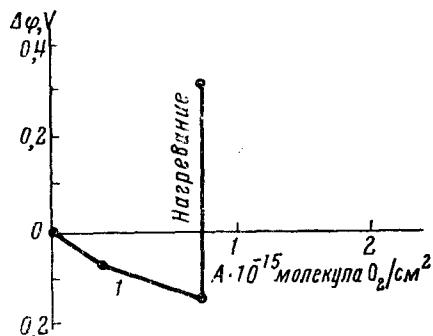


Рис. 2. Влияние кислорода, хемосорбированного железом при  $-120$  и  $100^\circ$  на к.р.п.

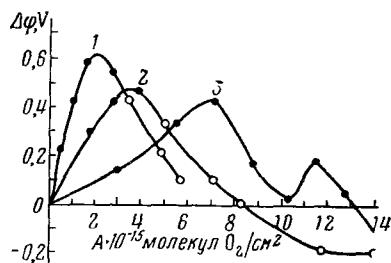


Рис. 3. Зависимость к.р.п. железа от количества хемосорбированного кислорода. 1 — при  $100^\circ$ , 2 — при  $200^\circ$ , 3 — при  $300^\circ$

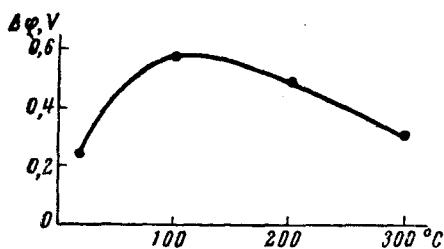


Рис. 4. Влияние температуры на к.р.п. железо  $+ 2 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$

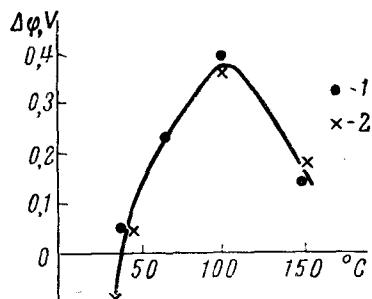


Рис. 5. Влияние температуры на к.р.п. никель  $+ 1,3 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$ . Точки 1 и 2 — из различных опытов

Аналогичная зависимость контактного потенциала от количества поглощенного  $O_2$  имеет место при  $150$  и  $270^\circ$ . Однако наименьшее значение работы выхода с повышением температуры хемосорбции сдвигается в сторону увеличения количества хемосорбированного кислорода. Как видно из рис. 3, при количествах  $O_2$ , превышающих  $8 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$ , работа выхода становится на  $0,2$  В больше, чем для восстановленного железа.

Данные опытов<sup>17</sup>, полученные конденсаторным методом с железом, хемосорбировавшим  $2 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$ , качественно подтверждают полученные выше результаты. При  $100^\circ$  уменьшение работы выхода является максимальным и соответствует  $0,6$  В (рис. 4).

Так как наиболее надежным значением работы выхода железа является  $4,7 \text{ V}^{35}$ , что согласуется с нашими экспериментальными данными, то минимальная работа выхода железа при поглощении  $\text{O}_2$  составляет  $4,1 \text{ V}$ , а максимальная  $4,9 \text{ V}$ .

Результаты, полученные нами по адсорбции кислорода на никеле и влиянию хемосорбированного  $\text{O}_2$  на работу выхода очень близки к закономерностям, приведенным для железа (рис. 5). Для этой системы также наблюдается наличие двух типов адсорбции: быстрой и медленной. При  $20^\circ$  быстрая стадия соответствует  $1,3 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{O}_2/\text{см}^2$  истинной поверхности. Как следует из рис. 5, при  $35^\circ$  быстрая стадия хемосорбции приводит к увеличению работы выхода на  $0,1 \text{ V}$ . При повышении температуры поглощения кислорода до  $45$  и  $100^\circ$  работа выхода уменьшается, соответственно на  $0,02$  и  $0,35 \text{ V}$  по сравнению с восстановленным никелем.

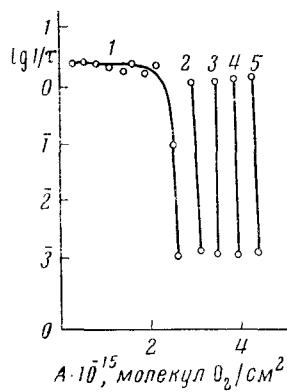


Рис. 6. Влияние паров воды на кинетику хемосорбции кислорода железом

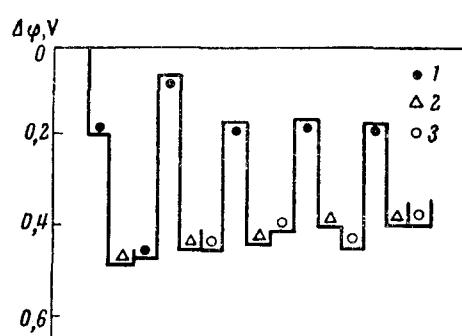


Рис. 7. Влияние кислорода, паров воды и обезгаживания на к.р.п. железа. Точки: 1 — кислород, 2 — вода, 3 — вакуум

лем. При более высокой температуре ( $150^\circ$ ) наблюдается увеличение работы выхода<sup>24</sup> по отношению к предыдущему значению.

Однако из ряда работ следует<sup>14, 36-40</sup>, что на никеле и железе, полученных в виде пленок испарением этих металлов в вакууме, хемосорбция кислорода при  $20^\circ$  увеличивает работу выхода. Отличие этих результатов от наших, как было выше указано, по-видимому, можно объяснить недостаточной чистотой пленок и их структурными особенностями.

Следует отметить, что обе формы хемосорбированного кислорода различным образом влияют на электрохимические свойства железа. Вакуумно-электрохимическим методом исследования было показано, что быстрая стадия хемосорбции кислорода увеличивает скорость анодного окисления железа, в то время как медленная стадия уменьшает скорость анодного процесса. Поглощение кислорода в количестве, соответствующем  $4 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{O}_2/\text{см}^2$ , приводит к полной пассивации этого процесса<sup>33, 34, 41</sup>. При потенциалах, близких к стационарному, наличие на поверхности железа малых количеств  $0,2 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{O}_2/\text{см}^2$ , хемосорбированных из газовой фазы, приводит к увеличению емкости, которое связано с ростом электрохимической адсорбции<sup>42</sup>.

Сопоставление данных по влиянию хемосорбированного кислорода на работу выхода<sup>16-18</sup> и на электрохимическое поведение железа<sup>33, 34, 41</sup> показало, что активация железного электрода является следствием поглощения  $\text{O}_2$  в условиях, приводящих к уменьшению работы выхода,

а пассивация имеет место при хемосорбции кислорода, сопровождающейся увеличением работы выхода.

Метод контактной разности потенциалов был применен также для исследования механизма газовой коррозии железа во влажной атмосфере<sup>17</sup>.

Как было уже указано выше, хемосорбция кислорода при 20° приводит к уменьшению работы выхода на 0,2 V. После соприкосновения с парами  $H_2O$  работа выхода уменьшается еще на 0,3 V. Однако после полной десорбции паров воды изменение  $\Delta\varphi$  не имеет места. Между тем

железо приобретает способность дополнительно адсорбировать кислород. Такая активация железа по отношению к процессу взаимодействия с кислородом может быть повторена многократно. Как видно из рис. 6, адсорбция кислорода в количестве  $2,5 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  приводит к уменьшению скорости хемосорбции кислорода примерно на 3 порядка (кривая 1). После воздействия паров воды на железо, покрытое предельной окисной пленкой, скорость поглощения  $O_2$  снова возрастает до первоначальной величины. Однако после дальнейшего поглощения небольшого количества кислорода скорость реакции резко падает и может быть увеличена повторным действием паров воды (кривые 2, 3, 4 и 5, рис. 6). Значения контактной разности потенциалов, полученные для железа в присутствии кислорода, паров воды и после обезгаживания, приведены на рис. 7. Сопоставление адсорбционных измерений и данных по влиянию паров во-

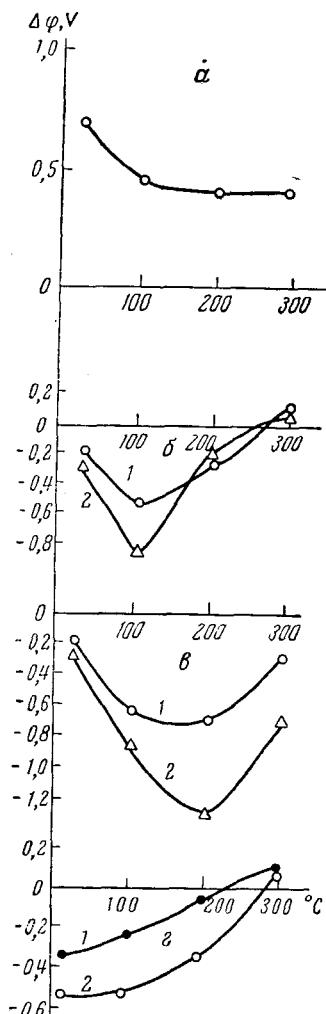


Рис. 8. Влияние галоидов на к.р.п. а — при прогреве железа с хемосорбированным фтором в вакууме ( $p_{F_2}=6 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.), б — при прогреве железа с хемосорбированным хлором в вакууме ( $1-p_{Cl_2}=5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.; 2 —  $p_{Cl_2}=6 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст.), в — при прогреве железа в присутствии хлора в газовой фазе ( $1-p_{Cl_2}=5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.; 2 —  $p_{Cl_2}=6 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст.), г — при прогреве железа с хемосорбированным йодом в вакууме ( $1-p_{I_2}=-1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.; 2 —  $p_{I_2}=7 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.)

ды на работу выхода приводит к выводу, что адсорбция паров  $H_2O$  способствует миграции атомов металла. В этих условиях на поверхности металла образуется двойной электрический слой, повернутый положительным знаком наружу, о чем свидетельствует уменьшение работы выхода.

Перейдем к рассмотрению влияния галоидов на работу выхода железа.

Особенно ярко уменьшение работы выхода выражено при хемосорбции наиболее электроотрицательного газа, каким является фтор<sup>28</sup>. На рис. 8, а показано изменение поверхностного потенциала железа после его взаимодействия с фтором. Хемосорбция фтора исследовалась при давлении  $6 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Из полученных результатов следует, что максимальное уменьшение работы выхода при хемосорбции фтора на железе имеет место при комнатной температуре и составляет 0,6—0,7 В. Это значение не изменяется после удаления фтора из газовой фазы. При прогреве в вакууме железа с хемосорбированным фтором до 100° наблюдается некоторое увеличение работы выхода в интервале температур 20—100°. Дальнейшее повышение температуры до 300° практически не приводит к изменению работы выхода. В этих условиях  $\Phi$  на 0,4 В меньше, чем для чистого железа.

Изменение поверхностного потенциала железа при хемосорбции хлора было исследовано в интервале давлений  $4 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст.<sup>27</sup>. Результаты этих опытов приведены на рис. 8, б и 8, в. Из этих данных следует, что при всех исследованных давлениях  $\Delta\Phi$  в случае хемосорбции хлора при 20° увеличивается от 0,1 до 0,27 В. Как видно из рис. 8, б, прогрев железа с хемосорбированным хлором в вакууме приводит к значительным изменениям свойств поверхности. При 100° наблюдается увеличение  $\Delta\Phi$  в указанном выше интервале давлений от 0,1 до 0,85 В. С дальнейшим повышением температуры работа выхода уменьшается и после прогрева при 300° становится на 0,1 В меньше, чем для чистой поверхности железа. Если хлор имеется в газовой фазе, то, как видно из рис. 8, в, наблюдается аналогичная температурная зависимость. Отличие этих данных от приведенных на рис. 8, б заключается в том, что максимальное значение контактной разности потенциалов наблюдается после прогрева при 200° и составляет 1,3 В.

Для выяснения влияния хемосорбированного иода на работу выхода электрона были проведены опыты при давлениях 0,01 и 0,07 мм рт. ст.<sup>27</sup>. Данные представлены на рис. 8, г. В отличие от результатов, полученных при взаимодействии с хлором, максимальное увеличение работы выхода наблюдается при хемосорбции иода на железе при 20° и в указанном интервале давлений возрастает от 0,3 до 0,5 В. Количество хемосорбированного иода при давлении  $7 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. составляет  $2,7 \cdot 10^{15}$  молекул  $I_2/cm^2$  истинной поверхности. После прогрева при 300° работа выхода электрона становится меньше, чем работа выхода чистой поверхности железа на 0,1—0,15 В. В отличие от результатов, полученных с хлором, прогрев железа с хемосорбированным иодом в вакууме приводит к постепенному уменьшению контактной разности потенциалов.

Как уже было указано, согласно общепринятым представлениям, адсорбция на металле кислорода и галоидов, обладающих большим сродством к электрону, должна сопровождаться увеличением работы выхода. Приведенные выше данные по хемосорбции кислорода свидетельствуют о том, что в зависимости от условий адсорбции (температуры и количества хемосорбированного газа) может иметь место как увеличение, так и уменьшение работы выхода. Сопоставление данных по влиянию кислорода и галоидов, полученных при 20°, приводит к заключению, что чем выше электроотрицательность адсорбата, тем меньше работа выхода. Зависимость между значением  $\Delta\Phi$  и  $x$  (электроотрицательностью по Полингу) представлена на рис. 9 кривой 1. Одновременно на рис. 9 (кривая 2) сопоставлены значения контактной разности потенциалов с размерами радиусов ионов исследованных нами адсорбатов. Из этих данных следует, что значение положительного заряда на поверхности увеличивается с уменьшением радиуса иона адсорбата.

Согласно представлениям, развитым нами ранее<sup>16–18, 24, 28</sup> и принятых теперь также другими авторами<sup>43–45</sup>, уменьшение работы выхода электрона при адсорбции электроотрицательных газов является следствием проникновения адсорбата под верхний слой атомов металла или выходом последних на поверхность адсорбированного слоя. В первом случае размер иона адсорбата играет решающую роль при его проникновении между поверхностными атомами металла. Из приведенных опытов следует, что адсорбция при 20° фтора, обладающего наименьшим ионным радиусом, приводит к наибольшему уменьшению работы выхода. Приведенные данные свидетельствуют также о том, что температура, при которой наблюдается максимальное смещение потенциала в положительную сторону, тем ниже, чем меньше радиус иона исследованных нами адсорбатов. Наблюдаемые изменения контактной разности потенциала с температурой можно объяснить на основе следующих соображений.

Сдвиг потенциала в положительную сторону на железе и никеле вызван проникновением адсорбата на некоторую глубину. Вследствие различного значения радиуса иона это расстояние достигается для исследованных нами адсорбатов при разных температурах (для фтора при 20°, для кислорода при 100°, для хлора и иода выше 300°). Положительный потенциал

наличия

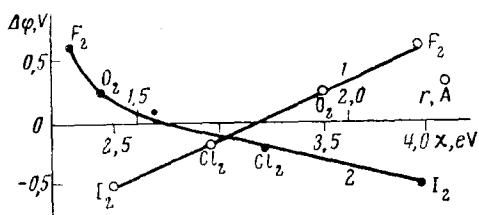


Рис. 9. Изменение работы выхода железа в зависимости от электроотрицательности,  $\chi$  (1) и радиуса ионов,  $r$  (2) адсорбата

верхности уменьшается по мере проникновения кислорода в глубь металла. Возможность проникновения хемосорбированного кислорода в глубь металла подтверждается также результатами для платины<sup>25</sup>, приведенными ниже.

В тех случаях, когда проникновение электроотрицательных адсорбатов в железо или другие металлы невозможно, как это имеет место в случае хлора и иода (при 20°), поверхность заряжается отрицательно. При хемосорбции хлора на железе повышение температуры от 20 до 100° приводит к дальнейшему увеличению работы выхода, что, по-видимому, вызывается изменением характера связи хлора с железом. В области температур выше 100° может иметь место испарение талогенидов с поверхности, что сопровождается снижением отрицательного заряда.

Кинетика и механизм адсорбции хлора на напыленных пленках никеля были изучены Андерсоном<sup>43</sup> в интервале давлений  $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 20 и —122°. В этих условиях вплоть до монослойного покрытия адсорбция хлора протекает очень быстро. При малых покрытиях ( $\theta < 0,1$ ) контактный потенциал приобретает положительное значение, которое составляет 0,2 В. Наблюдающееся уменьшение работы выхода автор объясняет тем, что хемосорбированный хлор располагается под поверхностным слоем металла. При более высоких покрытиях контактный потенциал становится отрицательным с максимальным значением — 1,6 В. После прогрева никелевой пленки с хемосорбированным хлором до 300° работа выхода уменьшается, что вполне согласуется с приведенными выше результатами наших исследований<sup>27</sup>.

Иное влияние оказывает кислород на работу выхода платины<sup>25</sup>. При комнатной температуре и низком давлении адсорбция кислорода на платине незначительна и практически не оказывает влияния на кон-

тактную разность потенциалов. В интервале 200—800° хорошо обезгаженная платина может поглотить значительные количества кислорода, соответствующие 600 монослоям при 800°.

На платине, поглотившей кислород в количестве  $15 \cdot 10^{15}$ — $40 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  при 200°, происходит небольшое увеличение работы выхода (0,2 V), исчезающее при выдерживании электрода в течение 12 часов в вакууме. Работа выхода платины при этом практически совпадает со значением для чистого металла. Это можно объяснить проникновением кислорода в глубь платины. Такое же количество кислорода ( $40 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$ ) совсем не влияет на работу выхода в случае хемосорбции

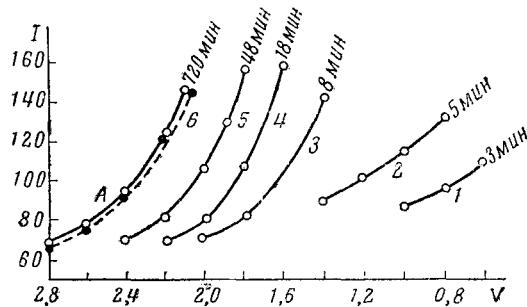


Рис. 10. Вольтамперные характеристики,  $A$  — платина, 1—6 — платина +  $125 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  через 3—720 минут после окончания хемосорбции

при 400°. Это явление, по-видимому, связано с тем, что кислород настолько быстро уходит в глубь платины, что  $\Delta\varphi$  недоступно измерению.

Однако с увеличением количества поглощенного кислорода при 400° происходит заполнение прилегающих к поверхности платины слоев, и проникновение кислорода в глубь платины замедляется. Большее количество кислорода порядка  $100 \cdot 10^{15}$ — $200 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  приводит к увеличению работы выхода на 1,5 V. Контактная разность потенциалов, однако, уменьшается со временем и через 12 часов работа выхода становится равной работе выхода чистой платины, что, как и в описанных выше случаях, связано с проникновением кислорода в глубь платины (рис. 10). Иначе ведет себя кислород, поглощенный платиной при 800° С. Результаты измерений одной серии опытов представлены на рис. 11. Увеличение количества хемосорбированного кислорода приводит к увеличению работы выхода, которая практически не меняется со временем и при поглощении  $233 \cdot 10^{15}$  молекул  $O_2/cm^2$  составляет 1,5 V. Дальнейшая хемосорбция кислорода практически не изменяет работы выхода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшая часть хемосорбированного кислорода прочно удерживается на поверхности металла, в то время как основное количество  $O_2$  проникает в глубь платины.

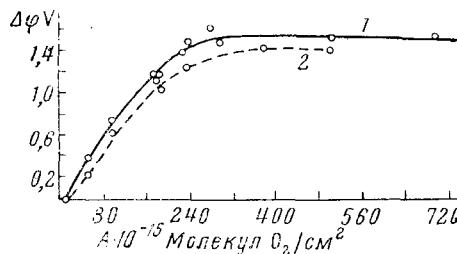


Рис. 11. Зависимость к.п. от количества кислорода, поглощенного платиной при 800°. 1 — непосредственно после окончания адсорбции, 2 — через 12 часов

Эти выводы хорошо подтверждаются измерением кривых заряжения платинового электрода, предварительно поглотившего кислород при 200—800°. Катодной поляризацией можно снять с поверхности платины только небольшую часть кислорода, соответствующую примерно монослою. Если спустя некоторое время вновь провести катодную поляризацию, то можно еще удалить некоторое количество кислорода, растворенного в металле и успевшего проникнуть к поверхности платины<sup>46</sup>.

Возможность проникновения больших количеств кислорода в серебро при повышенных температурах была показана в работах Темкина и Кульковой<sup>47</sup>.

Из приведенных выше данных следует, что для ряда металлов хемосорбция газов, обладающих большим сродством к электрону, сопровождается в ряде случаев миграцией ионов адсорбата ниже поверхностного слоя атомов металла, что приводит к появлению на поверхности металла положительного заряда. Размер радиуса иона адсорбата имеет существенное значение для этого процесса. Происходящее при этом уменьшение работы выхода вызывает активацию электрохимических процессов растворения таких металлов, как железо. Хемосорбция, приводящая к повышению работы выхода, вызывает пассивацию железа. В тех случаях, когда имеет место проникновение кислорода в металл на значительную глубину, влияние поглощенного кислорода на поверхностные свойства металла уменьшается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. L. Bosworth, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London), **A162**, 1 (1937); E. K. Rideal, Proc. Cambridge Phil. Soc., **35**, 130 (1939).
2. I. Langmuir, K. H. Kingdon, Phys. Rev., **21**, 380 (1923).
3. J. H. de Boer, C. F. Vesepens, Physics, **1**, 960 (1934).
4. П. И. Лукинский, С. Рыжанов, Ztschr. Physik., **75**, 249 (1932).
5. R. V. Culver, F. C. Tompkins, Advances in Catalysis, **11**, 67 (1959).
6. A. Eberhagen, Fortschr. Phys., **8**, 245 (1960).
7. D. D. Eley, Disc. Faraday Soc., **8**, 34 (1950); D. D. Eley, Trans. Faraday Soc., **49**, 643 (1953).
8. А. Н. Фрумкин, Сборник «Электрические и электрохимические свойства металлов», **1928**, 116; А. Фрумкин, Colloid Symp. Ann., **1930**, 89; А. Фрумкин, J. Chem. Phys., **7**, 552 (1939).
9. М. И. Темкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1946**, 235.
10. J. H. de Boer, Advances in Catalysis, **8**, 18 (1956).
11. E. Dubois, Ann. de Phys., **14**, 627 (1930).
12. J. S. Hunter, Phil. Mag., **19**, 959 (1935).
13. A. K. Brewster, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1909 (1934).
14. R. C. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc., **35**, 397 (1939).
15. Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, ЖФХ, **32**, 194 (1958).
16. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, ДАН, **61**, 75 (1948).
17. Р. Х. Бурштейн, Г. М. Корначева, Н. А. Шурмовская, ДАН, **146**, 631 (1962).
18. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, И. А. Зайденман, ЖФХ, **24**, 214 (1950).
19. С. Метфесель, Тонкие пленки, их изготовление и измерение, Госэнергоиздат, 1963, стр. 42.
20. Л. Холленд. Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, 1963, стр. 286.
21. Z. Oda, N. Agata, J. Phys. Chem., **62**, 1471 (1958).
22. S. M. Bulya, C. Feldman, J. Appl. Phys., **33**, 774 (1962).
23. J. R. Anderson, B. G. Baker, J. Phys. Chem., **66**, 482 (1962).
24. Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, **31**, 1150 (1957).
25. Т. В. Каиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **81**, 1093 (1950).
26. Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **129**, 172 (1959).
27. Г. М. Попова, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **137**, 904 (1961).
28. А. Н. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, Н. С. Миролюбова, Г. М. Корначева, ДАН, **154**, 926 (1964).
29. R. Burgeon, J. Phys. Radium, **12**, 930 (1951).

30. R. Klein, J. Chem. Phys., **21**, 1177 (1953).
31. J. C. P. Mignolet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **74**, 685 (1955).
32. G. K. Holm, J. Chem. Phys., **27**, 1363 (1957).
33. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт, ЖФХ, **20**, 789 (1946).
34. Н. А. Шумилова, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **61**, 475 (1948).
35. A. Cardwell, Phys. Rev., **92**, 554 (1953).
36. J. C. P. Mignolet, Disc. Faraday Soc., **8**, 105 (1950).
37. J. Ogawa, T. Doke, J. Nakada, J. Appl. Phys. (Japan), **21**, 223 (1952).
38. M. M. Siddigi, F. C. Tompkins, Fortschr. Phys., **8**, 281 (1960).
39. C. M. Quinn, M. W. Roberts, J. Chem. Soc., **1962**, 246.
40. C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans. Faraday Soc., **60**, 899 (1964).
41. Р. Х. Бурштейн, В. И. Лукьянченко, ЖФХ, **31**, 1370 (1957).
42. В. И. Лукьянченко, Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, **35**, 1343, (1961).
43. J. R. Anderson, J. Phys. Chem. Solids, **16**, 291 (1960).
44. J. S. Anderson, D. F. Klempereger, Proc. Roy. Soc. (London), **258A**, 350 (1960).
45. D. F. Klempereger, J. Appl. Phys., **23**, 1532 (1962).
46. Т. В. Кашиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **88**, 863 (1955).
47. М. И. Темкин, Н. В. Кулькова, ДАН, **105**, 1021 (1955).

Институт электрохимии  
АН СССР