

УДК 541.138.3 : 546

**РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ**

E. I. Хрушева, M. P. Тарасевич

Рассмотрены основные принципы электрохимического метода определения площади поверхности металлов. Проанализированы условия и способы расчета площади поверхности гладких и порошкообразных металлов платиновой группы, никеля, подгруппы меди и углеродистых материалов.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	804
II. Основные принципы электрохимического метода измерения площади истинной поверхности	805
III. Определение площади истинной поверхности различных материалов	809

I. ВВЕДЕНИЕ

При изучении кинетики гетерогенных процессов необходимо знание площади истинной поверхности твердого тела, которая принимает участие в реакции. В настоящее время существует несколько достаточно разработанных способов ее определения, основанных на измерении величины адсорбции объемным или весовым методом. Их детальное рассмотрение дано в ряде монографий и обзоров¹⁻⁴.

В результате интенсивных работ, проведенных в последнее десятилетие, получил распространение новый электрохимический метод определения площади поверхности ряда металлов в компактной и порошкообразной форме⁵⁻⁶. Впервые на возможность определения площади истинной поверхности с помощью электрохимических измерений указано Боуденом и Райдилом⁷, а позднее Шлыгиным и Фрумкиным⁸. Среди достоинств этого метода, достаточно полно рассмотренных Брунауэром¹, можно отметить высокую чувствительность, которая позволяет проводить измерения образцов с площадью поверхности до 10^{-2} см^2 . С помощью электрохимического метода можно измерять площадь поверхности катализатора непосредственно в ходе процесса в тех случаях, когда реакция протекает в растворе электролита⁹⁻¹⁰. Указанные преимущества, а также быстрота измерений и возможность их проведения доступными, серийно выпускаемыми приборами привлекают к этому методу внимание все большего числа исследователей. Однако в литературе отсутствуют обобщающие работы, посвященные электрохимическому способу определения площади поверхности. Это затрудняет выбор оптимального варианта метода в зависимости от природы металла и условий измерений.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОЩАДИ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Электрохимический метод определения площади истинной поверхности катализатора основан на измерении количества электричества, расходуемого на изменение заряда электрода в данном интервале потенциалов. Теоретической основой метода является разработанная Фрумкиным и Петрием^{11–13} термодинамическая теория состояния поверхности электродов, адсорбирующих водород и кислород. Было показано^{11–13}, что в общем случае полный (или термодинамический) заряд, сообщенный электроду, расходуется на заряжение двойного электрического слоя на границе электрод — раствор и на адсорбцию водорода, кислорода или компонентов электролита. Экспериментальная проверка подтвердила применимость термодинамической теории к описанию состояния поверхности металла в растворе электролита. В случае полностью обратимой системы (например, платиновый электрод в области потенциалов адсорбции водорода) установлено однозначное соответствие между зарядом, сообщенным электроду, и его потенциалом, выражаемое кривой заряжения. Экспериментально определяется либо заряд, расходуемый на адсорбцию частиц (чаще водорода), либо свободный заряд (дифференциальная емкость двойного электрического слоя). С помощью исследований на электродах из данного металла с известной площадью истинной поверхности (измеренной, например, методом БЭТ) находят заполнение поверхности адсорбированными частицами или емкость двойного слоя. Эти величины используются в дальнейшем в качестве коэффициентов для определения площади поверхности других образцов этого же металла.

Перейдем теперь к более подробному рассмотрению двух указанных групп методов, оценке их чувствительности и перспектив использования для различных объектов и условий эксперимента.

1. Метод кривых заряжения

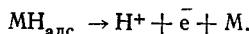
В настоящее время существует несколько модификаций метода измерения кривых заряжения. Они отличаются способом создания условий, при которых все количество электричества, подводимое к электроду, расходуется на изменение его заряда.

Фрумкиным и Шлыгиным^{8, 14–15} разработана методика медленного измерения кривых заряжения на электродах с большой площадью истинной поверхности. Измерение кривых заряжения осуществляется из раствора, насыщенного инертным газом, что исключает участие в электрохимическом процессе растворенных в электролите водорода или кислорода. Для измерения кривых заряжения порошкообразных материалов они помещаются в сетку из электропроводного материала¹⁶, служащую токоподводом. Передача заряда может осуществляться соударением порошка с инертным токоподводом¹⁷. В работе¹⁸ снижение количества электрохимически активных примесей достигалось уменьшением объема раствора. В этом случае медленные равновесные кривые заряжения при низких плотностях тока можно снимать и на гладких электродах.

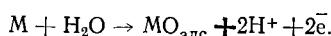
Предложен^{7, 19} метод снятия быстрых гальваностатических кривых заряжения при высокой плотности тока. Такой способ исключает влияние посторонних растворенных веществ, которые могли бы диффундировать к поверхности электрода при медленном снятии кривых.

Указанные методы находят в настоящее время широкое применение в электрохимических исследованиях.

Типичная кривая заряжения платинового электрода в 1 N растворе серной кислоты, полученная при малых плотностях тока (аналогичную форму имеет кривая заряжения, полученная быстрым гальваностатическим методом), представлена на рис. 1²⁰ (здесь и далее потенциал электрода отнесен к потенциальну обратимого водородного электрода сравнения в том же растворе). На кривой наблюдаются две задержки (области I и III) с высоким значением псевдоемкости. В области первой задержки происходит ионизация адсорбированного водорода:



Вторая задержка соответствует разряду молекул воды с образованием адсорбированного кислорода или поверхностных окислов:



Между двумя задержками имеется область II с низким значением емкости, где большая часть электричества расходуется на изменение заряда двойного слоя.

В последнее время широкое распространение для измерения кривых заряжения получил потенциодинамический метод, впервые использован-

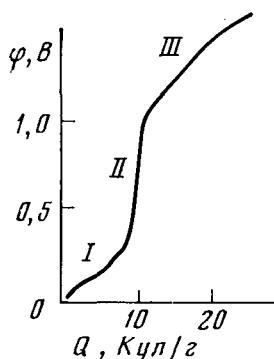


Рис. 1

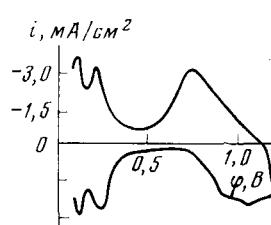


Рис. 2

Рис. 1. Кривая заряжения платины в 1 N растворе H_2SO_4 при $20^\circ C$ ²⁰

Рис. 2. i, φ -Кривая на Pt в атмосфере аргона в 1 N растворе H_2SO_4 при скорости наложения потенциала 1 В/сек²⁸

ный для этой цели Виллом и Кнорром²¹ и Колотыркиным и Чемодановым²². Разработана конструкция электронной аппаратуры для реализации этого метода^{23–25} и проведены исследования состояния поверхности различных металлов^{16, 24, 26–27}. При линейной развертке потенциала со скоростью $d\varphi/dt = v$ i, φ -кривые (рис. 2)²⁸, измеренные с помощью треугольных импульсов напряжения, представляют собой по существу дифференциальную форму гальваностатических Q, φ -кривых: $I = v \cdot dQ/d\varphi$. Поэтому задержкам на гальваностатической кривой соответствуют максимумы на потенциодинамической i, φ -кривой. Потенциодинамический метод может быть использован как для гладких^{16, 29–30}, так и для дисперсных^{16, 31} электродов. Этот метод характеризуется высокой воспроизводимостью результатов, что обусловлено в значительной мере воспроизводимым состоянием поверхности электродов, получаемым при периодическом электрохимическом окислении и восстановлении^{32–33} или

предварительной программированной обработке поверхности³⁴. Однако при использовании этого метода необходимо учитывать ограничения по скорости наложения потенциала, связанные с дисперсным характером образцов.

Расчет площади истинной поверхности можно осуществлять по каждой из указанных областей кривой заряжения. Однако чаще всего для определения площади поверхности используется водородная область кривой заряжения, что обусловлено большей обратимостью процессов посадки и снятия водорода по сравнению с кислородом. При расчете количества электричества, соответствующего адсорбированному водороду, необходимо введение поправки на заряжение двойного электрического слоя и выделение молекулярного водорода. Нахождение заряда, пошедшего на выделение водорода,— более трудная задача. В связи с этим для предотвращения выделения молекулярного водорода измерение медленных кривых заряжения ограничивается потенциалом на 30—50 мВ положительнее потенциала обратимого водородного электрода.

В случае i, ϕ -кривых, измеренных потенциодинамическим методом, количество адсорбированного водорода определяется по величине площади под кривой, ограничивающей водородную область (см. рис. 2). Это эквивалентно интегрированию Q, ϕ -кривой:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} i \cdot d\phi$$

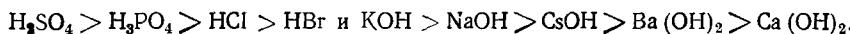
В работе³⁴ за конечную точку отсчета количества электричества, израсходованного на адсорбцию водорода на платине, принимается потенциал минимума, предшествующего выделению водорода. Это соответствует предположению, что количество электричества, необходимое для адсорбции водорода при $\phi < \Phi_{\min}$, компенсируется зарядом, идущим на выделение водорода при $\phi < \Phi_{\min}$. Аналогичное предположение принимается и для других металлов³⁵. Для уменьшения влияния процесса выделения водорода на количество адсорбированного водорода авторы работы³⁶ предлагают снимать i, ϕ -кривые при пониженной температуре (до —72° С).

Кислородная область кривой заряжения или потенциодинамической кривой также может быть использована для расчета площади истинной поверхности^{30, 37—42}. В этом случае возникают, однако, дополнительные осложнения, обусловленные неравновесным характером адсорбции кислорода и изменением во времени прочности его связи с поверхностью^{16, 27, 43—44}. В результате количество адсорбированного кислорода зависит от плотности тока при снятии кривой заряжения или от скорости наложения потенциала.

Для расчета заполнения поверхности электрода водородом и кислородом необходимо знать количество электричества, расходуемое на образование монослойного водородного или кислородного покрытия. Предполагается, что один атом водорода или кислорода адсорбируется на одном атоме металла. В электрохимических исследованиях используются, как правило, поликристаллические электроды. Поэтому большинство авторов^{16, 37—40, 45—47} при определении числа поверхностных атомов исходит из величины межатомного расстояния. В случае платины это соответствует $1,31 \cdot 10^{15} \text{ ат}/\text{см}^2$ истинной поверхности. Монослойное покрытие поверхности платины водородом или кислородом при этом требует затраты 210 и 420 $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ соответственно. Указанные значения непосредственно используются для расчета величин заполнения водородом

(θ_H) и кислородом (θ_O). Возможность раздельного измерения количества электричества, расходуемого на адсорбцию водорода и кислорода и на заряжение двойного электрического слоя, имеется далеко не во всех случаях. Если области протекания этих процессов перекрываются (например, на никеле, серебре и углеродистых материалах), то для расчета площади истинной поверхности приходится использовать некоторый числовой коэффициент, определяемый зарядом, который необходим для изменения потенциала электрода в данном интервале значений.

При определении площади поверхности электрохимическим методом следует учитывать, что характер кривой заряжения существенно зависит от состава электролита ¹¹. Это обусловлено конкурентным характером адсорбции водорода и кислорода и компонентов электролита на поверхности электрода. В последние годы указанные явления были детально исследованы на гладких и дисперсных платиновых ⁴⁸⁻⁵¹ и палладиевых ⁵²⁻⁵³ электродах. Так, для палладиевого электрода в присутствии различных анионов и катионов заполнение водородом уменьшается в рядах



Поэтому снятие гальваностатических или потенциодинамических кривых заряжения для определения площади поверхности электрода-катализатора желательно проводить в стандартном электролите, компоненты которого не проявляют сильной специфической адсорбируемости. Существенное влияние на характер адсорбции и количество адсорбированных водорода и кислорода оказывают органические примеси в растворе ⁵⁴. В работах ^{33, 52, 55-57} описаны специальные методы очистки растворов, обеспечивающие проведение опытов в достаточно чистых условиях. Особо важное значение это имеет при исследовании гладких электродов.

2. Измерение дифференциальной емкости

Другой метод определения величины площади истинной поверхности основан на измерении дифференциальной емкости двойного слоя. Время релаксации двойного электрического слоя значительно меньше характерных времен адсорбции и обмена, протекающих с полным или частичным переносом заряда через границу раздела. Применяя высокочастотные переменнотоковые ⁵⁸⁻⁵⁹ или импульсные ⁵⁹ методы с малым временем разрешения ($\sim 10^{-6}$ сек), можно измерить емкость двойного слоя и использовать ее значение для оценки площади истинной поверхности. При определении площади поверхности по величине дифференциальной емкости электрода обычно предполагается ⁶⁰⁻⁶⁵, что емкость двойного электрического слоя на различных металлах одинакова и равна емкости ртутного электрода ($16-20 \text{ мкФ/см}^2$). Однако, по данным новейших прецизионных измерений ⁶⁶, емкость различных металлических электродов может отличаться в 1,5—2 раза. Релаксационные методы измерения дифференциальной емкости двойного слоя применимы лишь к гладким электродам, что существенно ограничивает их возможность для определения площади истинной поверхности.

В отдельных работах ⁸ определение емкости двойного слоя производилось с помощью медленных кривых заряжения. Однако эти попытки нельзя признать удачными, так как в большинстве случаев в «двойно-слойной» области протекают также процессы, связанные с адсорбцией электрохимически активных частиц. В работе ⁶⁷ с помощью термодинамического метода Фрумкина ¹¹ показано, что кислород начинает адсорбироваться на платине уже при потенциалах положительнее 0,3 В.

Сопоставление двух групп электрохимических методов определения площади истинной поверхности — метода кривых заряжения и метода измерения дифференциальной емкости — свидетельствует о большей простоте, универсальности и надежности метода кривых заряжения. В связи с этим на нем основано большинство электрохимических методик измерения площади истинной поверхности. Необходимо отметить, что в последнее время обсуждается возможность определения площади истинной поверхности по скорости электродной реакции с известным удельным током обмена⁶⁸.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Конкретный способ измерения площади истинной поверхности различных металлов определяется их природой, способностью адсорбировать водород и кислород. Удельная поверхность большинства металлов, исследованных в электрохимическом отношении, определяется по адсорбции водорода. К ним относятся металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) и никель. В случае платины и родия область потенциалов адсорбции и десорбции водорода определена довольно четко. Для рутения и никеля области потенциалов адсорбции водорода и кислорода перекрываются. Адсорбция водорода на палладии (а также в некоторой степени и на никеле) осложнена растворением водорода в объеме электрода. На золоте, меди и серебре водород практически не адсорбируется, и площадь поверхности определяется по адсорбции кислорода или величине поляризационной емкости в определенной области потенциалов. Последняя методика используется также для определения площади поверхности углеродистых материалов.

1. Платиновые металлы и никель

Платина и родий. В работах^{10, 16} методом гальваностатических кривых заряжения проведено исследование заполнения поверхности высокодисперсных платиновых и родиевых порошков адсорбированным водородом и кислородом. Показано, что потенциал полного снятия адсорбированного водорода с поверхности платины и родия составляет 0,40 и 0,27 В (1 N H₂SO₄). Определение количества адсорбированного водорода производилось с помощью метода касательных. При этом поправка на величину двойнослоевой емкости не учитывалась, что приводило к некоторому завышению величины θ_п. Однако вклад емкости двойного слоя, как следует из данных работы⁵¹, не превышает 5—7%, т. е. меньше ошибки метода БЭТ. Зная величину площади истинной поверхности порошков, измеренную методом БЭТ, можно вычислить значения θ_п на платине и родии при различных потенциалах.

Монослойное заполнение поверхности платины и родия водородом в электрических единицах соответствует 210 и 220 мкКул/см². Как видно из рис. 3, заполнение поверхности как платиновых, так и родиевых порошков водородом достигает монослоя ($\theta_{\text{п}} \approx 1$) вблизи обратимого водородного потенциала. Аналогичные данные были получены на монокристалле платины⁷⁰. Величина площади поверхности платины и родия не зависит от способа получения порошков и степени их дисперсности, что позволяет использовать водородную область кривой заряжения для определения площади истинной поверхности порошков этих металлов. В работе¹⁶ гальваностатические кривые заряжения на порошках платины и родия сопоставлены с *i*, φ-кривыми, полученными методом треугольных импульсов напряжения на гладких электродах. Установлено хоро-

шее совпадение θ_n , φ -кривых для гладких и дисперсных электродов (рис. 3). Описанная методика применима также для определения площади истинной поверхности платинородиевых сплавов ⁷¹.

В литературе обсуждается возможность измерения площади истинной поверхности платины по адсорбции кислорода ³⁷⁻⁴¹. При этом величина заполнения кислородом θ_0 определялась как отношение количества электричества, расходуемого на адсорбцию кислорода, к удвоенному количеству электричества, соответствующему монослоиному заполнению водородом: $\theta_0 = Q_0/2Q_n$. Однако в работах различных авторов

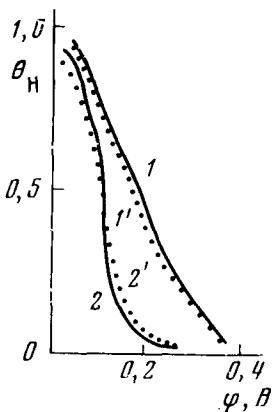


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость заполнения водородом поверхности Pt- и Rh-порошков (1, 2) ($s=20 \text{ м}^2/\text{г}$) и гладких Pt- и Rh-электродов (1', 2') ¹⁶

Рис. 4. Кривая заряжения на Pd-порошке ($s=30 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале потенциалов 0,0—0,7 В в H_2SO_4 при 25°C ⁷³

Рис. 5. Зависимость заполнения поверхности Pd-порошка в 1 N растворах: H_2SO_4 (1), H_3PO_4 (2), HCl (3), HBr (4) ⁵²

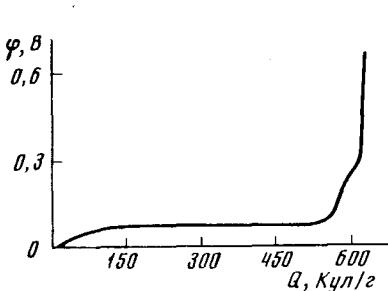


Рис. 4

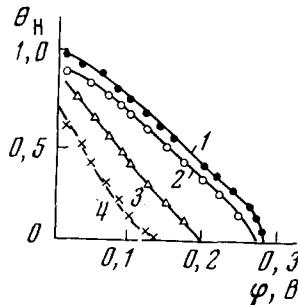


Рис. 5

указываются разные значения потенциалов, при которых величина $\theta_0 \approx 1$: 1,76 В ³⁷; 1,83 В ³⁸; 1,05 В ⁴¹; 1,24 В ⁴⁰. Такое расхождение связано с неравновесным характером адсорбции кислорода и его накоплением на поверхности электрода во времени.

Рутений. Определение площади истинной поверхности рутениевой черни электрохимическим методом проведено в работе ⁷². Сопоставление с методом БЭТ показало, что при потенциале, близком к потенциалу обратимого водородного электрода, количество электричества, расходуемого на адсорбцию водорода, составляет в растворе серной кислоты 280 $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$, а в растворе HCl — 218 $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$. В случае $Q = 280 \mu\text{Кул}/\text{см}^2$ это соответствует монослоиному заполнению. Определение площади истинной поверхности по величине заряда, расходуемого в двойнослоиной области, привело к сильно завышенным значениям, обусловленным наличием на поверхности рутения в этой области адсорбированного кислорода.

Палладий. Возможность определения площади истинной поверхности палладиевых порошков по адсорбции водорода подробно исследована в работах^{16, 52, 53, 73}. Сложность определения площади поверхности палладия по адсорбции водорода обусловлена растворением водорода в объеме металла. Типичная кривая заряжения, измеренная в 1 N растворе H_2SO_4 на порошке палладия, представлена на рис. 4. В интервале потенциалов 0,0—0,08 V имеет место растворение водорода с образованием α и β -фаз. При 0,08 V < φ < 0,28 V на палладии происходит адсорбция водорода. Некоторая адсорбция водорода наблюдается и при φ < 0,08 V⁵². Авторами^{52, 53} предложен способ разделения количества адсорбированного и десорбированного водорода в интервале потенциалов хемосорбции водорода и определения заполнения хемосорбированным водородом при каждом данном потенциале в предположении, что θ_n не зависит от степени дисперсности образцов. Это предположение было подтверждено для порошков палладия с площадью истинной поверхности 0,3—100 m^2/g . На рис. 5 представлена зависимость заполнения поверхности палладия водородом в интервале потенциалов 0—0,28 V в 1 N растворе H_2SO_4 (кривая I). Из этих данных следует, что количество водорода, хемосорбированного при потенциале 0,075 V, соответствует значению $\theta_n = 0,82$, а при потенциале, близком к нулю, $\theta \approx 1$. При расчетах принималось, что количество электричества, расходуемое на монослойное заполнение водородом, составляет 210 $\mu Kул/cm^2$.

При исследовании влияния анионов (PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-})⁵² и катионов (K^+ , Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+})⁵³ на адсорбцию водорода на палладии было показано, что в области α — β -фазового перехода ход кривых заряжения практически не зависит от состава исследуемого раствора, в то время как на хемосорбцию водорода существенно влияет природа аниона и катиона. С увеличением адсорбируемости анионов величина θ_n уменьшается (см. рис. 5). Аналогичная картина наблюдается и в случае катионов⁵³.

Таким образом, площадь истинной поверхности палладиевых порошков может быть определена по адсорбции водорода. Расхождение между величинами площади истинной поверхности, определенными по адсорбции водорода и методом БЭТ, не превышает 10%¹⁶.

Авторами¹⁶ установлено, что θ , ф-кривые для гладких палладиевых электродов, рассчитанные из i , ф-потенциодинамических кривых, снятых при скорости наложения потенциала 20 мВ/сек, совпадают с θ , ф-кривыми для дисперсных порошков. Это свидетельствует о возможности использования потенциодинамических кривых для определения площади истинной поверхности гладких палладиевых электродов.

Для измерения площади поверхности палладия нельзя использовать величину общего количества электричества, характеризующую адсорбцию водорода, растворенного и адсорбированного на палладии в области потенциалов 0—0,3 V, как это предполагалось в работе⁷⁴, так как количество растворенного водорода не зависит от величины площади поверхности. Так, для порошков с площадями поверхности 39 и 3 m^2 количество растворенного водорода приблизительно одинаково, а количество адсорбированного водорода отличается более чем на порядок¹⁶.

В работе⁴² площадь истинной поверхности гладкого палладия определена по адсорбции кислорода при условии, что монослойное заполнение кислородом в 1 N растворе H_2SO_4 достигается при $\varphi \approx 1,0$ V. Это согласуется с данными работ^{52—53, 73}.

Никель. Электрохимическое поведение никеля вблизи потенциала обратимого водородного электрода изучено хуже по сравнению с платиновыми металлами. В настоящее время отсутствует единое мнение о

механизме процессов адсорбции и растворения водорода и образования окисных слоев в указанной области потенциалов⁷⁵⁻⁸⁵. В связи с тем, что никель находит широкое применение в электрокатализе (жидкофазное гидрирование, химические источники тока и т. п.), неоднократно делались попытки разработать электрохимические методы определения площади его истинной поверхности. Эти методики, как правило, были основаны на определении емкости двойного слоя (с помощью переменного тока⁸⁶⁻⁸⁸, по спаду потенциала после выключения поляризации⁸⁹, по кристальным заряжениям⁹⁰). Для расчета площади истинной поверхности использу-

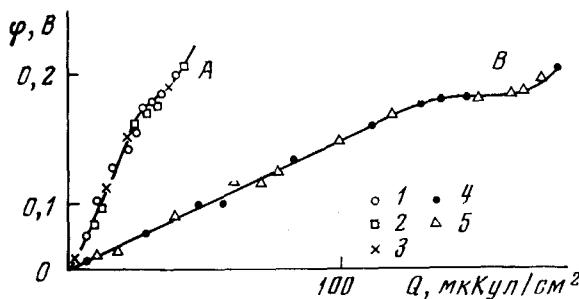
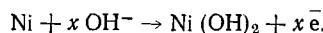
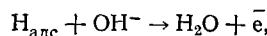


Рис. 6. Кривая заряжения в расчете на единицу площади поверхности никеля, измеренной методом БЭТ: А — скелетный никель, В — карбонильный никель (1 — спеченный электрод из А; 2 — спеченный электрод из смеси 50% А + 50% В; 3 — порошок в сетке из А; 4 — порошок в сетке из В; 5 — спеченный электрод из В⁸¹)

зовались различные величины дифференциальной емкости двойного слоя (от 10⁹¹ до 100 мкФ/см²)⁹⁰. Поэтому вряд ли эти работы могут быть рекомендованы для определения площади истинной поверхности никеля без достаточного экспериментального обоснования. В работе⁹² описан адсорбционный метод определения площади истинной поверхности никеля, основанный на измерении величин адсорбции ионов таллия и натрия. Однако этот метод является лишь сравнительным.

Наиболее обоснованный метод определения площади истинной поверхности гладкого и дисперсного никеля разработан в⁸¹⁻⁸⁵. Авторами показано, что при $\varphi \geq 0,03$ В водород не растворяется в объеме никеля. Аналогичный вывод сделан и в работе⁷⁹. Авторы⁸¹⁻⁸³ сопоставили величины площадей поверхности (измеренные по хемосорбции кислорода из газовой фазы) различных порошков никеля с величиной наклона прямолинейного участка гальваностатической равновесной кривой заряжения (рис. 6) в интервале потенциалов 0,03—0,17 В. Было показано, что псевдоемкость в расчете на единицу площади истинной поверхности составляет 1120 мкФ/см². Такое значение емкости объяснено протеканием электрохимических процессов с участием адсорбированных слоев нейтральных частиц:



Для определения степени заполнения поверхности никеля водородом (θ_{H}) и кислородом (θ_{O}) был использован вакуумно-электрохимический метод, позволивший показать, что $\theta_{\text{H}} > 0,95$; $\theta_{\text{O}} < 0,5$ при $\varphi \approx 0,0$ В, и $\theta_{\text{O}} < 0,2$ при $\varphi \approx 0,17$ В. Эти данные дают возможность определять площадь истинной поверхности дисперсного никеля в указанной области потенциалов.

Если предположить, что природа адсорбированных частиц одинакова для гладких и порошкообразных образцов, то полученные результаты можно использовать для исследования гладких электродов^{83, 85}. В этом случае измеряются i , φ -потенциодинамические кривые в щелочном рас-

творе в интервале потенциалов 0,03—0,18 В и значения количества электричества при разных скоростях наложения потенциалов (V) экстраполируются на $V=0$. Найденная величина сопоставляется со значением 1120 мкФ/см^2 . Авторы⁸³ указывают, что для получения воспроизводимых данных требуется специальная (ступенчатая) обработка электрода при $\varphi=0,2$, $\varphi=0,1$ и $\varphi=0,0$ В. В противном случае может быть получена иная величина псевдомемкости в расчете на единицу площади поверхности никелевого порошка⁸⁰.

Электрохимический метод определения площади истинной поверхности платиновых металлов и никеля нашел практическое применение при исследовании процессов электрокатализа на пористых газодиффузионных и жидкостных электродах. Этот метод использовался для определения площади поверхности катализатора в пористых электродах⁹³, в процессе их приготовления и эксплуатации^{41, 94—95}, при измерении распределения жидкостной и газовой пористости⁹⁴, для определения площади поверхности платиновых металлов на носителе⁹⁶, а также при расчете кинетических параметров электрохимических реакций⁹³.

2. Металлы подгруппы меди

В отличие от металлов платиновой группы элементы подгруппы меди (медь, серебро и золото) плохо адсорбируют водород, что исключает возможность определения площади истинной поверхности этих металлов по величине $\theta_{\text{п}}$. В связи с этим для определения площади их истинной поверхности используется либо область потенциалов, соответствующая адсорбции кислорода (медь и золото), либо какой-то участок кривых заряжения или i , ф-потенциодинамических кривых, на котором в предварительных экспериментах определена поляризационная емкость (серебро).

Золото. Электрохимический метод определения площади истинной поверхности дисперсного и гладкого золота по адсорбции кислорода разработан в^{16, 29}. Заполнение поверхности золота кислородом в кислых растворах рассчитано из кривых заряжения или из потенциодинамических кривых в интервале потенциалов 1,3—1,7 В. Установлено, что покрытие поверхности дисперсного золота кислородом достигает монослоя при потенциале 1,7 В при предположении, что на одном атоме металла адсорбируется один атом кислорода. Адсорбция кислорода на гладком и дисперсном золоте протекает по аналогичным закономерностям; удельная адсорбция на таких электродах совпадает. Сопоставление величин площадей поверхности, полученных из кривых заряжения и методом БЭТ, показывает их хорошее соответствие.

Медь. Электрохимический метод определения площади истинной поверхности меди основан на измерении количества поверхностного окисла Cu_2O , который в известной области потенциалов образует монослойное покрытие⁹⁷. Авторами⁹⁷ найдены условия образования монослоя Cu_2O и показано, что определение площади поверхности наиболее удобно проводить в щелочных растворах. Количество электричества, соответствующее монослойному заполнению Cu_2O , равно 180 мкКул/см^2 ⁹⁸. Количество Cu_2O рассчитывается по задержке кривой заряжения в интервале потенциалов 0,87—0,47 В. Количество образовавшейся Cu_2O может быть найдено также путем измерения потенциодинамических кривых, снятых при скорости наложения потенциала 2—10 мВ/сек. Таким методом была определена площадь истинной поверхности медных покрытий с фактором шероховатости 2—10. Указанный метод был использован при изучении коррозии меди⁹⁹.

Серебро. В отличие от золота и меди определение площади истинной поверхности серебра по адсорбции кислорода затруднительно из-за образования многослойных покрытий. В работе ¹⁰⁰ сделана попытка определить площадь поверхности серебряных порошков по адсорбции кислорода в интервале потенциалов 0,25—0,8 В. В ряде случаев наблюдалось хорошее соответствие с данными метода БЭТ. В работах ^{101, 102} фактор шероховатости гладких серебряных электродов оценивался по количеству электричества, определяемому из i , ф-кривых, измеренных при наложении треугольных импульсов напряжения в интервале потенциа-

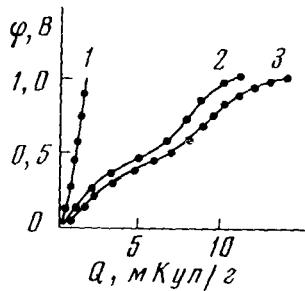


Рис. 7

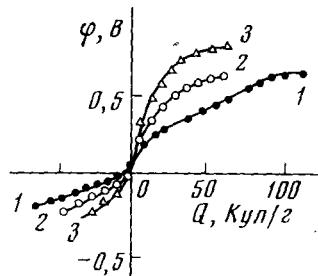


Рис. 8

Рис. 7. Кривые заряжения на порошках серебра с различными величинами площади удельной поверхности: 1 — 2,5; 2 — 3,0; 3 — 10 м²/г ¹⁰⁰

Рис. 8. Кривые заряжения на активированном угле (1), саже (2) и графите (3) с площадью поверхности 710, 760 и 670 м²/г соответственно в 0,01 N растворе H₂SO₄ ¹⁰⁷

лов 0,0—0,2 В. Авторы ^{101, 102} полагают, что количество электричества в этой области потенциалов расходуется только на заряджение двойного слоя серебряного электрода.

В работе ³¹ предложен более быстрый метод определения площади поверхности серебряных порошков с использованием импульсов напряжения треугольной формы. Импульс накладывается на электрод после его катодного восстановления при отрицательных потенциалах; i , ф-кривая снимается в интервале потенциалов 0,2—0,0 В при скорости наложения потенциала 3—40 мВ/сек. Авторы ³¹, как и авторы работы ^{101—102}, считают, что эта область потенциалов соответствует зарядению двойного слоя. Для расчета принималось, что в этом интервале потенциалов истинная емкость серебра равна 50 мкФ/см². Результаты находятся в хорошем соответствии с данными метода БЭТ.

В работе ¹⁰⁰ величины площади истинной поверхности серебряных порошков, полученных различными способами, измерялись методом БЭТ и сопоставлялись с данными электрохимических измерений с помощью медленных кривых заряжения в растворе 0,1 N KOH. Кривые заряжения на порошках серебра с различными величинами площади удельной поверхности представлены на рис. 7. Авторы сопоставили величины площади поверхности, измеренные методом БЭТ, с количеством электричества, расходуемым в области потенциалов 0,0—0,25 В. Оказалось, что практически для всех порошков серебра, полученных разными методами, $Q/S_{БЭТ} = 0,02 \pm 0,003$ мКул/см². Следовательно, площадь истинной поверхности серебра может быть определена по величине поляризационной емкости в интервале потенциалов 0,0—0,25 В.

3. Углеродистые материалы

Измерение площади удельной поверхности углеродистых материалов является одной из наиболее важных и трудных задач. Трудности разработки электрохимического метода измерения площади истинной поверхности углеродистых материалов обусловлены возможностью их существования в различных модификациях (уголь, сажа, графит, пирографит, стеклоуглерод), электрохимические свойства которых в значительной степени зависят от их структуры и от метода измерения. Заметные затруднения может вносить также наличие в ряде видов углеродистых материалов (например, в активированном угле) микропор, размеры которых соизмеримы с радиусами гидратированных ионов. Это должно приводить к изменению величины емкости двойного слоя.

Адсорбция кислорода и водорода на различных углеродистых материалах в растворах электролитов исследована в работах^{103—108}. На рис. 8 представлены типичные кривые заряжения на активированном сахарном угле, саже ПМ-100 и графите в 0,01 N растворе H_2SO_4 ¹⁰⁷. В области потенциалов от 0,05 до 0,25 В емкость минимальна. Этот участок кривой заряжения соответствует емкости двойного слоя. Величины емкости для угля, сажи и графита составляют 7,0; 4,5; 2,5 $\mu\Phi/cm^2$ площади истинной поверхности. При потенциалах отрицательнее тех, которые соответствуют двойнослоевой области, имеет место адсорбция водорода; при более положительных — адсорбция кислорода. Из данных, полученных для угля и саж с различной поверхностью в 0,1 N растворе H_2SO_4 , следует, что «кислородный» участок кривой заряжения может быть использован для определения площади истинной поверхности этих адсорбентов. В случае угля среднее значение поляризационной емкости составляет $28 \pm 2 \mu\Phi/cm^2$ для величин площади поверхности, равных 450 и $710 m^2/g$, что соответствует точности 10%, а в случае сажи среднее значение составляет $13 \pm 2 \mu\Phi/cm^2$ в интервале величин площади поверхности $160—760 m^2/g$, что соответствует точности 15%. В работе¹⁰⁸ значение поляризационной емкости в той же области потенциалов для сажи XC-72 и угля АГ-3 составили 15 и $19 \mu\Phi/cm^2$. Наблюдаемые расхождения с результатами работы¹⁰⁷ могут быть обусловлены различием в технологии получения углеродистых материалов.

В работе¹⁰⁶ сделана попытка применить для измерения площади поверхности пористых углеродных материалов (уголь и графит различных марок) метод поляризации переменным током. Задача определения площади поверхности в этом случае сводится к измерению емкости двойного слоя. Однако, как отмечено выше, удельная емкость двойного слоя зависит от природы углеродистого материала¹⁰⁷. Поэтому требуется специальное экспериментальное обоснование величин емкости, принимаемых для расчета площади удельной поверхности по электрохимическим данным.

* * *

В настоящее время электрохимический метод определения площади истинной поверхности достаточно разработан для платиновых металлов, металлов подгруппы меди, никеля и некоторых типов углеродистых материалов. Он с успехом используется при изучении ряда электрокаталитических процессов на электродах из указанных материалов. Число объектов, к которым применим электрохимический метод определения площади поверхности, будет расширяться по мере распространения исследований строения двойного электрического слоя и адсорбции из растворов электролитов на другие металлы и сплавы. Еще одним важным

направлением развития электрохимического метода является измерение площади поверхности металлических или полупроводниковых катализаторов на носителях, платины на угле; окислов на угле; никелевых или серебряных порошков, стабилизированных окислами.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. 1, ИЛ., М., 1948.
2. С. Грег, С. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», М., 1970.
3. Экспериментальные методы исследования катализа, ред. Р. Андерсон, «Мир», М., 1972, стр. 48.
4. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 996.
5. Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы — катализаторы гидрогенизации, «Наука», Алма-Ата, 1970.
6. Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1973.
7. Е. Р. Bowden, Е. К. Rideal, Proc. Roy. Soc., 120, 59, 90 (1928).
8. А. Slygin, А. Н. Frumkin, Acta Physico-chim. URSS, 4, 911 (1936).
9. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1962.
10. А. М. Сокольская, Родий — катализатор гидрогенизации, «Наука», Алма-Ата, 1974.
11. А. Н. Frumkin, in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, v. 3, ed. P. Delahay; N. Y., Intersci., 1963, p. 287.
12. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 2, 387 (1966).
13. О. А. Петрий, Успехи химии, 44, 2048 (1975).
14. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 773.
15. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, ДАН СССР, 2, 173 (1934).
16. Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, К. А. Радюшкина, Каталитические реакции в жидкой фазе (Тр. II Всесоюзн. конф.), «Наука», Алма-Ата, 1967, стр. 315.
17. Ю. А. Подвязкин, А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 31, 1305 (1957).
18. Г. А. Деборин, Б. В. Эршилер, Там же, 14, 708 (1940).
19. J. A. V. Butler, G. Armstrong, Proc. Roy. Soc., 137A, 604 (1932).
20. О. А. Петрий, Р. В. Марвэт, Ж. Н. Малышева, Электрохимия, 3, 962 (1967).
21. F. G. Will, C. A. Knorr, Z. Elektrochem., 64, 258, 270 (1960).
22. Я. М. Колотыркин, А. Н. Чемоданов, ДАН СССР, 134, 128 (1960).
23. В. Н. Алексеев, Л. Л. Кноц, М. Р. Тарасевич, Н. А. Шумилова, Ж. физ. химии, 38, 1048 (1964).
24. В. С. Вилинская, Б. И. Ленцнер, Л. Л. Кноц, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 7, 1763 (1971).
25. М. Р. Тарасевич, Ф. З. Сабиров, Б. И. Ленцнер, Л. Л. Кноц, Там же, 7, 586 (1971).
26. Н. А. Шумилова, Г. В. Жутаева, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Бурштейн, Ж. физ. химии, 39, 1012 (1965).
27. Е. И. Хрущева, Н. А. Шумилова, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 2, 277 (1966).
28. А. Н. Фрумкин, Е. И. Хрущева, М. Р. Тарасевич, Н. А. Шумилова, Там же, 1, 17 (1965).
29. А. А. Мичри, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Бурштейн, Там же, 8, 364 (1972).
30. D. A. J. Rand, R. Woods, J. Electroanal. Chem., 31, 29 (1971).
31. В. С. Багоцкий, Г. В. Жутаева, Л. С. Каневский, Г. В. Бойкова, Н. А. Шумилова, Кинетика и катализ, 16, 264 (1975).
32. О. А. Петрий, И. Г. Щигорев, Электрохимия, 4, 370 (1968).
33. S. D. James, J. Electrochim. Soc., 114, 1113 (1967).
34. S. Gilman, J. Electroanal. Chem., 7, 382 (1964).
35. S. Gilman, J. Phys. Chem., 71, 4339 (1967).
36. R. Woods, J. Electroanal. Chem., 49, 217 (1974).
37. S. Schuldiner, R. M. Roe, J. Electrochim. Soc., 110, 332 (1963).
38. S. Trasatti, Electrochim. Metal, 2, 12 (1967).
39. R. Thacher, J. P. Hoare, J. Electroanal. Chem., 30, 1 (1971).
40. J. S. Mayerll, S. H. Langer, J. Electrochim. Soc., 111, 438 (1964).
41. J. Giner, J. M. Parry, S. Smith, M. Turchan, Там же, 116, 1692 (1969).
42. S. H. Cadle, Там же, 14, 645 (1974).
43. М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская, В. С. Вилинская, Электрохимия, 8, 89 (1972).
44. Г. М. Алипова, Е. И. Хрущева, Г. П. Самойлов, Н. А. Шумилова, Е. И. Зимаков, Там же, 8, 1537 (1972).
45. S. B. Brummer, J. Phys. Chem., 69, 562 (1965).
46. M. W. Breiter, S. Gilman, J. Electrochim. Soc., 109, 622 (1962).
47. T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, J. Electroanal. Chem., 29, 269 (1971).
48. В. Я. Вебер, Дж. Пирчхалава, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 5, 1037 (1969).

49. Дж. Пирцхалава, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 6, 110 (1970).
50. Н. А. Балашова, Там же, 3, 750 (1967).
51. V. E. Kazarinov, N. A. Balashova, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 4184 (1965).
52. В. С. Вилинская, Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 6, 1497 (1970).
53. Р. Х. Бурштейн, В. С. Вилинская, М. Р. Тарасевич, Там же, 6, 1861 (1970).
54. O. A. Petrii, B. I. Podlozhchenko, A. N. Frumkin, *Hira Lal*, J. Electroanal. Chem., 10, 253 (1965).
55. M. L. Kronenberg, Там же, 12, 122 (1966).
56. A. Damjanovic, A. Dey, J. O'M. Bockris, Electrochim. Acta, 11, 791 (1966).
57. Н. П. Березина, Н. В. Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 3 (1967).
58. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Изд-во МГУ, М., 1965, стр. 61.
59. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968, стр. 12.
60. H. Dahms, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 111, 728 (1964).
61. E. Gildeadi, B. T. Rubin, J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 69, 3335 (1965).
62. J. P. Hoare, Nature, 204, 71 (1964).
63. J. N. Sarmousakis, M. J. Prager, J. Electrochem. Soc., 104, 454 (1957).
64. P. V. Popat, N. Hacherman, J. Phys. Chem., 62, 1198 (1958).
65. M. H. Cottlieb, J. Electrochem. Soc., 111, 465 (1964).
66. Д. И. Лейкис, К. В. Рыбалка, Э. С. Севастьянов, в сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 5.
67. Р. В. Марвэт, О. А. Петрий, Электрохимия, 3, 901 (1967).
68. M. Prazak, B. Eremias, Corros. Sci., 12, 463 (1972).
69. M. R. Тарасевич, K. A. Радюшкина, Р. Х. Бурштейн, Электрохимия, 3, 455 (1967).
70. A. T. Hubbard, R. M. Ishikawa, J. Katekaru, J. Electroanal. Chem., 86, 271 (1978).
71. К. А. Радюшкина, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 6, 1703 (1970).
72. Т. Н. Стояновская, Г. П. Хомченко, А. И. Плетюшкина, Г. Д. Вовченко, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., 1963, № 6, 50.
73. Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, Электрохимия, 3, 349 (1967).
74. Г. А. Богдановский, Г. П. Хомченко, Г. Д. Вовченко, Ж. физ. химии, 39, 1408 (1965).
75. Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Э. Паст, Уч. записки Тартусск. ун-та, Труды по химии, вып. 289, 3 (1971).
76. J. L. Weiningen, M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., 111, 707 (1964).
77. В. Р. Лоодмаа, М. Э. Хага, В. Э. Паст, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 9, 794 (1966).
78. Г. П. Самойлов, Е. И. Хрущева, Н. А. Шумилова, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 8, 1169 (1972).
79. H. Ewe, Electrochim. Acta, 17, 2267 (1972).
80. H. H. Ewe, E. W. Yusti, K. Stephan, Energy Conversion, 13, 109 (1973).
81. Р. Х. Бурштейн, А. Г. Пшеничников, В. Д. Ковалевская, М. Е. Беляева, Электрохимия, 6, 1756 (1970).
82. Р. Х. Бурштейн, В. Д. Ковалевская, А. Г. Пшеничников, Там же, 8, 1388 (1972).
83. А. Г. Пшеничников, Р. Х. Бурштейн, В. Д. Ковалевская, Л. А. Буркальцева, Катализические реакции в жидкой фазе (Тр. III Всесоюз. конф.), ч. 2, «Наука», Алматы, 1974, стр. 441.
84. А. Г. Пшеничников, Л. А. Буркальцева, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Материалы симпозиума, Тарту, 1975, стр. 261.
85. Л. А. Буркальцева, А. Г. Пшеничников, Электрохимия, 12, 42 (1976).
86. R. J. Brodd, N. Hackerman, J. Electrochim. Soc., 104, 704 (1957).
87. Г. Н. Трусов, В. М. Новаковский, М. Ф. Фадеева, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Материалы симпозиума, Тарту, 1970, стр. 368.
88. O. Rüsoën, Acta Chem. Scand., 18, 1961 (1964).
89. Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст, Уч. записки Тартусск. ун-та, труды по химии, вып. 302, 3 (1972).
90. S. E. S. El Wakkad, Sayeda H. Emara, J. Chem. Soc., 1953, 3504.
91. D. Berndt, Electrochim. Acta, 10, 1067 (1965).
92. С. А. Лилин, Н. А. Балашова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 16, 1395 (1973).
93. О. С. Абрамзон, С. Ф. Чернышов, А. Г. Пшеничников, Электрохимия, 11, 1307 (1975).
94. Р. Х. Бурштейн, А. В. Дрибинский, Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, М. Р. Тарасевич, Там же, 6, 1356 (1970).
95. Н. М. Каган, Г. Ф. Мучник, Ю. Н. Писарев, Я. А. Каллер, В. А. Панченко, Там же, 9, 1498 (1973).
96. Н. А. Уриссон, Л. Н. Мокроусов, Г. В. Штейнберг, З. И. Кудрявцева, И. И. Астахов, В. С. Багоцкий, Кинетика и катализ, 15, 1009 (1974).
97. А. Вашкялис, Д. Кимтене, Электрохимия, 10, 834 (1974).
98. Th. Neumann, In. Hyung Monn, Surf. Sci., 24, 370 (1971).

99. *L. M. Blanco, G. Cabrera, C. Lariot, M. R. Tarasevich*, Memoria 10 Aniversario del CENIC 5 Seminario Científico, Editorial ORBE, Gavana, 1975, p. 785.
100. *P. X. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, Е. А. Пономаренко, В. В. Кароник*, Электрохимия, 7, 1295 (1971).
101. *Г. В. Жугаева, Н. А. Шумилова*, Там же, 4, 99 (1968).
102. *Г. В. Жугаева, Л. Л. Кноц, Б. И. Ленцнер, Н. Д. Меркулова, Н. А. Шумилова*, Там же, 4, 482 (1968).
103. *E. M. Кучинский, P. X. Бурштейн, A. H. Фрумкин*, Acta Physicochim. U. R. S. S., 12, 795 (1940).
104. *E. A. Пономаренко, A. H. Фрумкин, P. X. Бурштейн*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1549.
105. *J. F. Connolly, R. J. Frannery, G. Aronowitz*, J. Electrochem. Soc., 113, 577 (1966).
106. *A. A. Янковский, Т. Д. Бессалова, И. А. Кедринский*, Электрохимия, 4, 1483 (1968).
107. *P. X. Бурштейн, В. С. Вилинская, Н. М. Загудаева, М. Р. Тарасевич*, Там же, 10, 1094 (1974).
108. *Л. Н. Мокроусов, Н. А. Урриссон, Г. В. Штейнберг*, Там же, 9, 683 (1973).

Институт электрохимии АН СССР, Москва