

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. БУРШТЕЙН и М. Д. СУРОВА

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО НА ЖЕЛЕЗЕ КИСЛОРОДА
НА КОНТАКТНУЮ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 27 IV 1948)

В литературе имеется много данных о влиянии окисных пленок на работу выхода электрона из металла, однако эти данные крайне разноречивы. По одним данным окисная пленка увеличивает работу выхода электрона из Fe, Pt, Ag и др. ⁽¹⁾, по другим — уменьшает работу выхода из этих же металлов ⁽²⁾. В монографиях, посвященных этому вопросу, авторы приходят к выводу, что кислород, адсорбированный на поверхности металла, повышает работу выхода электрона ⁽³⁾.

Следует отметить, что в указанных выше работах не известно было количество адсорбированного кислорода на металле, а измерялась контактная разность потенциалов или изменение фотоэлектрической чувствительности после соприкосновения поверхности металла с некоторым количеством кислорода или воздуха, причем это количество в разных опытах было различным. Для выяснения механизма первичной стадии окисления железа представляло интерес изучить зависимость между изменением работы выхода электрона и количеством кислорода, адсорбированного на железе. Изучение этих вопросов имеет существенное значение для понимания механизма пассивации железа газообразным кислородом.

Лэнгмюром ⁽⁴⁾ было показано, что на железе наблюдается быстрая и медленная адсорбция кислорода. В работе Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберта ⁽⁵⁾ было показано, что количество быстро адсорбируемого кислорода в интервале температур 140—190° К сохраняет постоянное значение, равное $1 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности, что соответствует 1,5 монослоям, если считать, что площадь, занимаемая молекулой кислорода, равна 15 \AA^2 . При более высокой температуре количество быстро адсорбируемого кислорода возрастает. Так например, при 300° К количество быстро адсорбированного кислорода соответствует $2 \cdot 10^{15}$ молекулам кислорода, что при пересчете на Fe_2O_3 соответствует пленке толщиной в 6 \AA , а при 450° К — пленке толщиной в 30 \AA .

Изучение изменения работы выхода электрона в присутствии адсорбированного кислорода производилось термоионным методом. Прибор, в котором производились наши измерения, представляет собой диод, в котором катодом являлся вольфрам, а анодом — железо. Снимая вольт-амперные характеристики диода с чистым железом и с железом, на поверхности которого адсорбировано определенное количество кислорода, можно по сдвигу характеристик определить контактную разность потенциалов, а следовательно, и изменение работы выхода электрона. Такие измерения сопряжены с экспериментальными

трудностями, которые в основном связаны с тем, что при измерениях методом, обычно применяемым в термоионных измерениях, кислород одновременно адсорбируется на аноде и катоде. При прокаливании катода с его поверхности испаряется окись вольфрама, которая садится на железный электрод, и это искажает результаты измерений.

Для того чтобы избежать загрязнения железного электрода, нами был применен прибор сдвигающимся катодом. При помощи электромагнита катод можно было выводить из ячейки, в которой находился анод, и разделять оба электрода краном. При помощи особого приспособления при движении электрода сохранялся электрический контакт с измерительной схемой. Кран смазывался смазкой апизон L,

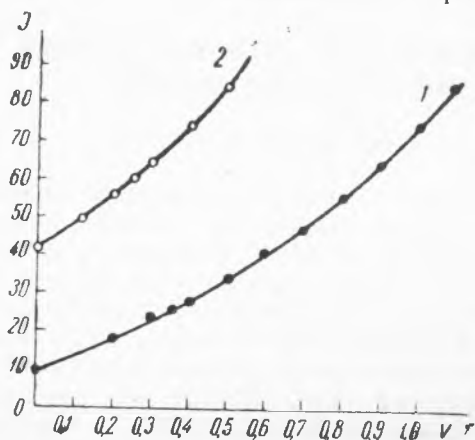


Рис. 1. 1 — обезгаженное железо, 2 — железо + кислород $2 \cdot 10^{15}$ молекул/см²

обладающей ничтожной упругостью пара. Специальными опытами было показано, что введение этой смазки не оказывает влияния на характеристику лампы. Железный электрод изготовлялся из проволоки диаметром 0,2 мм спектрально чистого железа фирмы Хильгер. Железная проволока сматывалась в виде спирали и укреплялась на стеклянной рамке. Истинная поверхность электрода была равна 50 см². В наших опытах необходимо было применить электрод с большой поверхностью для того, чтобы можно было измерять относитель-

но небольшие адсорбционные эффекты.

Измерение количества адсорбированного кислорода производилось при помощи манометра МакЛеода. Перед опытами железо восстанавливалось водородом при 600° и затем обезгаживалось при 750° С.

Измерение температуры анода производилось двумя методами — по измерению сопротивления анода и при помощи термпары. Эти измерения показали, что при накале катода железный электрод в процессе наших измерений нагревался до 90° С, поэтому влияние адсорбции кислорода на контактную разность потенциалов в описанном приборе не могло быть исследовано ниже указанной температуры. Температура адсорбции кислорода в наших опытах менялась от 100 до 270° С.

Для измерения влияния кислорода, адсорбированного на железе при низкой температуре, на контактную разность потенциалов был применен прибор, в котором анод охлаждался жидким воздухом; в этом случае температура анода при накаленном катоде была равна -120° С.

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики для чистого железа (кривая 1) и для железа, на поверхности которого адсорбирован кислород в количестве $2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см² при 100° С (кривая 2). Как видно из этих данных, в присутствии указанного количества кислорода на железе эмиссионный ток возрастает, что соответствует уменьшению работы выхода на 0,6 В. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного кислорода эмиссионный ток падает. Зависимость контактной разности потенциалов от количества адсорбированного кислорода представлена на рис. 2.

На рис. 2 на оси абсцисс отложено количество адсорбированного кислорода на 1 см^2 истинной поверхности, а на оси ординат — контактная разность потенциалов, причем знак $+$ соответствует уменьшению работы выхода электрона, а знак $-$ — увеличению. Точки на кривых соответствуют быстрой адсорбции кислорода на железе, а кружки — медленной адсорбции. Кривые, выражающие зависимость между количеством адсорбированного кислорода и контактной разностью потенциалов, измеренные при температурах адсорбции кислорода 100 — 270° C , свидетельствуют о том, что максимум на кривых при увеличении температуры адсорбции сдвигается в сторону больших количеств адсорбированного кислорода. При 100° C максимум

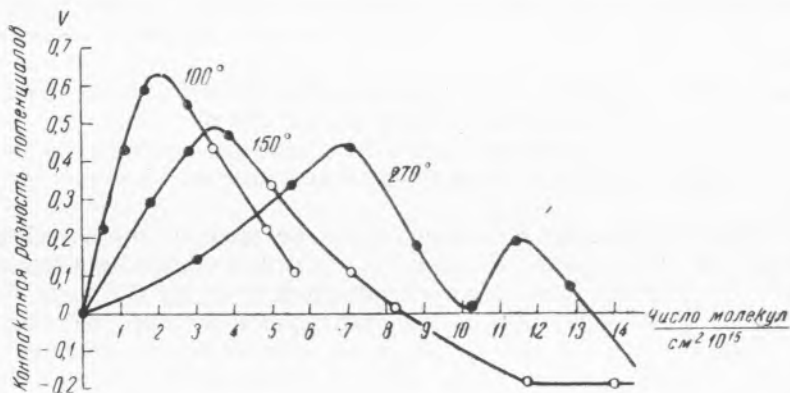


Рис. 2. Зависимость контактной разности потенциалов от количества адсорбированного кислорода

соответствует $2 \cdot 10^{15}$ молекул/см², при 150° — $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул/см², а при 270° — $7 \cdot 10^{15}$ молекул/см².

Пленки, образующиеся при 270° C и соответствующие толщинам, превышающим 20 \AA (в пересчете на Fe_2O_3), разрываются, о чем свидетельствуют резкие скачки в изменении контактной разности потенциалов.

Из кривых, измеренных при 100 и 150° C , видно, что после того, как контактная разность потенциалов на нисходящей ветви кривой достигает определенного значения, начинается процесс медленной адсорбции. По мере увеличения количества медленно адсорбированного кислорода работа выхода увеличивается и становится больше работы выхода из чистого металла на $0,2 \text{ V}$.

Дальнейшее увеличение количества адсорбированного кислорода не изменяет работы выхода. В этих условиях на поверхности железа, по видимому, образуется окисел в виде отдельной фазы.

Полученные нами результаты по влиянию кислорода, адсорбированного на железе при низких температурах, имеют пока ориентировочный характер. Они свидетельствуют о том, что кислород, адсорбированный на железе при -120° , увеличивает работу выхода электрона.

Из полученных данных следует, что характер связи кислорода с поверхностью железа меняется с температурой. При низкой температуре кислород адсорбирован на поверхности железа. По мере повышения температуры кислород, вероятно, подползает под верхний слой металла, что приводит к уменьшению работы выхода электрона. При значительных количествах адсорбированного кислорода происходит образование фазового окисла, приводящее к увеличению работы выхода электрона по сравнению с чистым металлом. Характер кривых, выражающих зависимость между количеством адсорбированного

кислорода и контактной разностью потенциалов при температуре 100° , аналогичен данным, полученным Лукирским и Рожановым ⁽⁶⁾ для адсорбции водорода на калии. В указанной работе авторы приходят к выводу, что то количество водорода, которое надо адсорбировать на калии для того, чтобы получить максимальное уменьшение работы выхода, соответствует монослою. Уменьшение работы выхода авторы связывают с подползанием водорода под калий. Нисходящая ветвь кривой соответствует монослою водорода, адсорбированного на поверхности калия.

С. З. Рогинский ⁽⁷⁾ высказал предположение о возможности подобных эффектов в случае адсорбции кислорода. Соответствует ли адсорбция водорода в опытах Лукирского и Рожанова монослою, остается неясным, так как истинная поверхность калия не была измерена.

Приведенные выше опыты по адсорбции кислорода на железе свидетельствуют о том, что максимум на кривых (рис. 2) соответствует значительно большим покрытиям, причем количество адсорбированного кислорода, соответствующее максимуму, зависит от температуры.

Смещение максимума с температурой не может быть объяснено растворением кислорода в железе, так как адсорбция кислорода при 150° С, в количествах, соответствующих пределу быстрой адсорбции при 100° С, не приводит к дополнительной адсорбции при понижении температуры до 100° С. Причина смещения максимума с температурой пока не вполне ясна и будет исследована в дальнейшем.

Полученные результаты позволили выяснить влияние адсорбированного на железе кислорода на контактную разность потенциалов и указывают на зависимость между контактной разностью потенциалов и законами роста окисной пленки.

Изучение механизма взаимодействия железа с кислородом продолжается.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкичу за интерес к работе.

Поступило
20 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Dubois, *Ann. de Phys.*, **14**, 1 (1930); K. Schaaf, *Z. phys. Chem.*, **26**, 413 (1934); K. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1909 (1934); J. A. Welo, *Phys. Rev.*, **12**, 257 (1918). ² E. Eichler, *Z. wiss. Photogr.*, **16**, 10 (1916); K. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1909 (1934). ³ А. Л. Рейман, Термоионная эмиссия, 1940; Ж. Г. Де Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, 1936; А. Л. Юз и Л. А. Дюбридж, Фотоэлектрические явления, 1936. ⁴ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1380 (1918). ⁵ Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, *ЖФХ*, **20**, 789 (1946). ⁶ П. И. Лукирский, О фотоэффекте, 1933. ⁷ С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **3**, 1936.