

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

А. М. КУЗНЕЦОВ

Казанский государственный технологический университет

WATER ADSORPTION ON METALLIC SURFACES

A. M. KUZNETSOV

Some features of water interaction with metal substrates are considered on the basis of experimental and theoretical results. The factors which influence dissociative versus associative adsorption pathways are discussed in detail. The role of water adsorption on metal electrodes in the formation of an electric double layer is showed as well.

На основе экспериментальных и теоретических данных рассмотрены некоторые особенности взаимодействия воды с поверхностью металлов. Проанализированы факторы, влияющие на ассоциативный или диссоциативный характер адсорбции молекул воды. Показана роль взаимодействия воды с поверхностью металлических электродов в образовании двойного электрического слоя.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Контакт и взаимодействие воды с различными поверхностями, в частности с металлами, представляют фундаментальный интерес для специалистов широкого круга научных областей: метеорологии, геологии, электрохимии, коррозионной химии, гетерогенного катализа, физической химии. Например, в электрохимии водных растворов фундаментальной проблемой является исследование так называемого двойного электрического слоя (ДЭС), который возникает на границе раздела электрод/раствор. Для исследования коррозии и процессов пассивации немаловажное значение имеет поверхностная диссоциация воды. В многочисленных гетерогенных каталитических реакциях, например при синтезе углеводородов, молекула воды рассматривается в качестве одного из реагентов или продуктов реакции. Незначительное количество воды может существенно влиять на селективность реакций, как, например, в каталитическом гидрировании бензола над металлическим рутением. Все это далеко не полный перечень примеров, показывающих важность исследования взаимодействия воды с металлами.

МОЛЕКУЛА ВОДЫ И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Природу взаимодействия воды с поверхностью можно понять из рассмотрения свойств ее молекулы в газовой фазе, фундаментальные параметры которой приведены в табл. 1.

Молекула H_2O имеет угловое строение и обладает дипольным моментом. С точки зрения теории валентных связей (ВС) связывание в молекуле H_2O определяется взаимодействием валентных $2s$ - и $2p$ -электронов атома О с $1s$ -электронами атомов Н. Четыре из шести валентных электронов атома О, не участвующие в образовании ОН-связей, образуют две неподеленные электронные пары (НЭП). Эти НЭП дают возможность атому кислорода молекулы H_2O связываться с другими молекулами. При этом молекула воды проявляет

Таблица 1. Основные параметры изолированной молекулы воды

Параметр	Значение
Валентный угол НОН $\theta_{\text{НОН}}$	104,5°
Длина связи ОН $r_{\text{ОН}}$	0,957 Å
Ван-дер-ваальсов радиус r_{vw}	1,45 Å
Дипольный момент $ \vec{\mu} $	1,84 Д (1 Д = 1 дебай = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)
Средняя поляризуемость α_0	$1,444 \cdot 10^{-30}$ м ³
Энергия ионизации I	12,6 эВ
Энергия диссоциации связи ОН $D_{\text{O-H}}$	498 кДж/моль

свойства электронного донора. В случае адсорбции неподеленные электронные пары молекулы способны образовывать связь как с атомами поверхности, так и с другими адсорбированными на поверхности молекулами.

Решение квантово-механической задачи об электронном строении молекулы H_2O в рамках метода молекулярных орбиталей (МО) (см. [7]) приводит к набору так называемых канонических молекулярных орбиталей, энергетическая диаграмма которых показана на рис. 1. Из приведенной диаграммы видно, что орбиталь $1b_1$ имеет несвязывающий характер, так как она состоит только из $2p_x$ -орбитали кислорода, которая не перекрывается с $1s$ -орбиталями атомов водорода. Орбиталь $1b_2$ чисто связывающая, поскольку ее энергетический уровень лежит ниже уровней образующих ее $2p_y$ -орбитали кислорода и $1s$ -орбиталей атомов Н. Анализ состава молекулярной орбитали $3a_1$ показывает, что наибольший вклад в нее вносит $2p_z$ -орбиталь кислорода, которая слабо перекрывается с $1s$ -орбиталями атомов Н, что указывает на заметный несвязывающий характер орбитали $3a_1$. Электронную плотность, обусловленную электронами на орбиталях $1b_1$ и $3a_1$, проявляющих несвязывающий характер, весьма приближенно принято трактовать как неподеленные пары молекулы H_2O .

С помощью некоторого математического преобразования канонические МО могут быть трансформированы в так называемые локализованные орбитали, которые дают более наглядную картину связывания в молекуле. Такой переход приводит к модели H_2O , в ко-

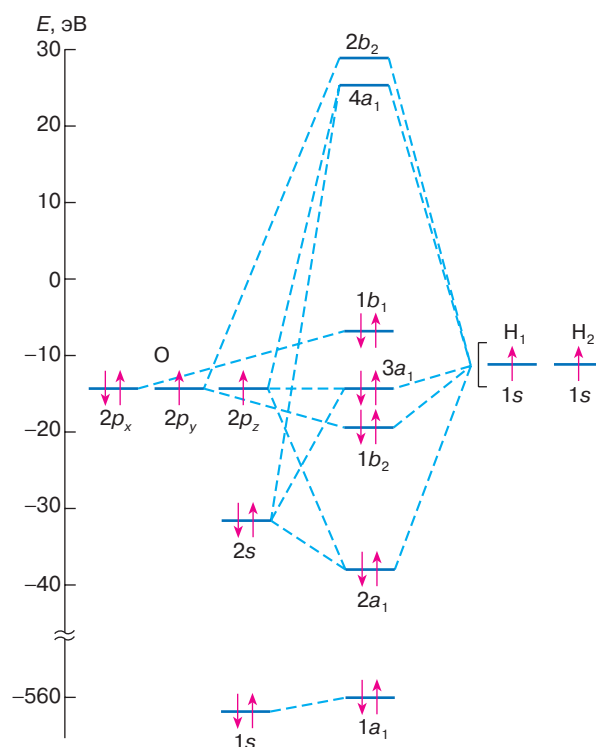


Рис. 1. Диаграмма молекулярных орбиталей молекулы H_2O по данным неэмпирических квантово-химических расчетов

торой две эквивалентные МО направлены вдоль связей ОН, а две другие представляют собой орбитали НЭП. Общепринятая картина связывания в молекуле H_2O в терминах локализованных МО показана на схеме 1.

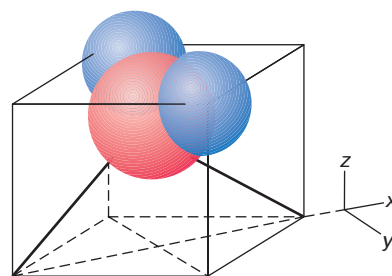


Схема 1

Результирующая форма молекулы описывается четырьмя двукратно заполненными орбиталями, составляющими тетраэдр вокруг атома О с углами, несколько отличными от угла 109,5° в правильном тетраэдре. Две ОН-связи лежат в плоскости yz , а две неподеленные пары — в плоскости xz . Орбитали, окружающие атом О,

являются приблизительно sp^3 -гибридными, а отклонения от идеальной тетраэдрической структуры обусловлены тем, что неподеленные пары имеют несколько больший s -характер, а связывающие пары — несколько более заметный p -характер.

Молекула воды является, по-видимому, уникальной среди других малых молекул вследствие того, что образуемые ею при адсорбции водородные связи с другими адсорбированными на поверхности молекулами могут быть соизмеримы по прочности с взаимодействием молекула—поверхность. Связь H_2O с субстратом (поверхностью) можно трактовать в терминах простого кислотно-основного взаимодействия по Льюису: молекула H_2O выступает в роли электронного донора (льюисово основание), а субстрат — в роли электронного акцептора (льюисовой кислоты).

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ НА МЕТАЛЛАХ

Вакуумная адсорбция. В зависимости от природы металла адсорбция воды может иметь недиссоциативный или диссоциативный характер. На основе экспериментальных методов исследований к настоящему времени можно получить следующую феноменологическую картину недиссоциативной адсорбции воды на металлах.

1. Вода связывается с поверхностью посредством атома кислорода. Случаи связи с поверхностью атомами водорода практически не встречаются.

2. Связывание с поверхностью сопровождается переносом электронного заряда с молекулы H_2O на металл, то есть вода проявляет себя как основание Льюиса. Перенос заряда на металл приводит к снижению работы выхода электрона из металла.

3. Длина связи ОН, валентный угол НОН и частоты внутримолекулярных колебаний адсорбированной молекулы воды претерпевают незначительные изменения по сравнению с таковыми для молекулы в газовой фазе.

4. Даже при весьма незначительной степени покрытия поверхности молекулами воды проявляется тенденция к образованию поверхностных ассоциатов из нескольких молекул H_2O вследствие водородных связей, энергия которых часто соизмерима с прочностью связи вода—металл.

Следует отметить, что экспериментально сложно создать условия, при которых можно наблюдать адсорбцию изолированных молекул H_2O , исключив их ассоциацию. Например, соадсорбированные молекулы могут взаимодействовать и с молекулами второго адсорбционного слоя (схема 2). Идеальную адсорбцию изолированных молекул можно изучать лишь на основе теоретических моделей, некоторые из которых будут рассмотрены ниже. Лишь в немногочисленных экспе-

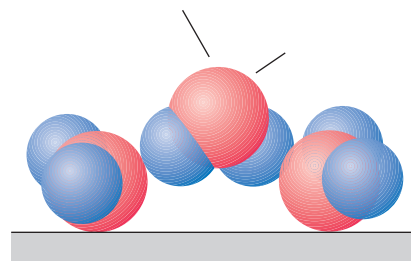


Схема 2

риментальных работах удалось провести исследования, которые можно отнести к данным по адсорбции мономеров воды. Так, например, Андерсон с сотрудниками [1] спектроскопическим методом энергетических потерь электрона установили, что мономерная адсорбция воды при низких заполнениях поверхности молекулами из газовой фазы может наблюдаться на грани (100) монокристаллов меди и палладия при очень низкой температуре (примерно 10 К). Однако повышение температуры всего лишь до 20 К приводит к поверхностной диффузии молекул и образованию поверхностных ассоциатов (кластеров) воды. В этих экспериментах удалось установить, что на меди и палладии молекулы H_2O связаны с поверхностными атомами металла через кислородный атом, а из анализа колебательного спектра сделан вывод, что молекулярная плоскость составляет с нормалью к поверхности угол α , равный приблизительно 60° .

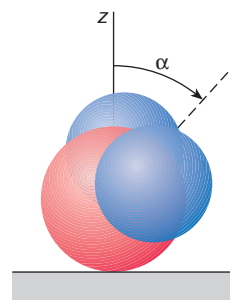


Схема 3

В экспериментальных работах других авторов было установлено, что мономеры воды могут быть обнаружены при температуре около 160 К на тонких пленках никеля и меди, при низких степенях покрытия на грани (001) рутения и температуре 80 К, причем в последнем случае мономеры воды фиксируются в основном на дефектных участках поверхности.

Как показывают исследования скорости адсорбции воды на металлах из газовой фазы, до тех пор пока

на поверхности не образуется монослой из молекул, скорость адсорбции не зависит от поверхностного заполнения, а вероятность адсорбции близка к единице. Иными словами, каждой из адсорбируемых молекул практически безразлично, то ли непосредственно адсорбироваться на металле или же образовать водородную связь с одной из преадсорбированных молекул. Такой результат может указывать на соизмеримость энергии связи металл–вода и водородной связи вода–вода.

Энергетический барьер перехода адсорбированной молекулы из одного устойчивого положения адсорбции в ближайшее другое при ее диффузии по поверхности принято называть энергетическим барьером поверхностной диффузии. Экспериментальные оценки энергетического барьера поверхностной диффузии воды для большинства металлов, на которых ее адсорбция имеет недиссоциативный характер, составляют от 5 до 20 кДж/моль. Столь низкая активация и соответственно высокая скорость диффузии могут, по-видимому, объяснить отмеченный выше факт, что на палладии и меди уже при 20 К образуются поверхностные водномолекулярные ассоциаты.

К настоящему времени в литературе появилось значительное количество теоретических работ, в которых исследуется адсорбция молекул воды на различных гранях монокристаллов металлов с позиций квантово-химических методов расчета. Поверхность металла моделируется с помощью кластера (cluster в переводе с английского означает “рой, гроздь”), включающего в себя, как правило, небольшое количество атомов поверхности [2]. На рис. 2 показаны фрагменты поверхности трех наиболее типичных монокристаллических граней металлов, обладающих гранецентрированной кубической решеткой.

Все выполненные к настоящему времени кластерные расчеты адсорбции (хемосорбции) воды на метал-

лах подтверждают экспериментальный факт связывания ее молекулы с поверхностью через атом кислорода. Главную роль в связывании играют при этом орбитали $1b_1$ и $3a_1$ молекулы H_2O . На рис. 2 показаны наиболее типичные места хемосорбции молекулы H_2O . В вершинном положении атом кислорода контактирует непосредственно только с одним поверхностным атомом, в мостиковом положении — с двумя, а в поверхностной “ямке” — с тремя или четырьмя атомами.

По вопросу о том, в каком из названных положений молекула воды адсорбируется наиболее выгодно с энергетической точки зрения, есть различные экспериментальные и расчетные данные. Например, некоторые авторы пытаются в ответе на этот вопрос использовать концепцию Льюиса кислотно-основного взаимодействия. На атомно-гладких поверхностях вершинные положения имеют электронный дефицит, поэтому они наиболее “кислотные”, в то время как более обогащенные электронной плотностью мостиковые положения и положения в ямке должны проявлять более “основные” свойства. Эти аргументы приводят к выводу об энергетической предпочтительности вершинных положений при адсорбции воды, что согласуется со многими квантово-химическими кластерными расчетами. Так, по расчетам Мюллера и Харриса, выполненным для воды на девятиатомном кластере, вершинное положение на 27 кДж/моль выгоднее мостикового. Расчеты, моделирующие адсорбцию воды в недиссоциированной форме на платине и железе, проведенные другими авторами, указывают лишь на незначительную энергетическую выгодность вершинного положения по сравнению с другими адсорбционными положениями.

Определение энергии адсорбции воды на металлах экспериментальными методами — задача довольно сложная. Сделанные для некоторых металлов оценки показывают, что энергия недиссоциативной адсорбции

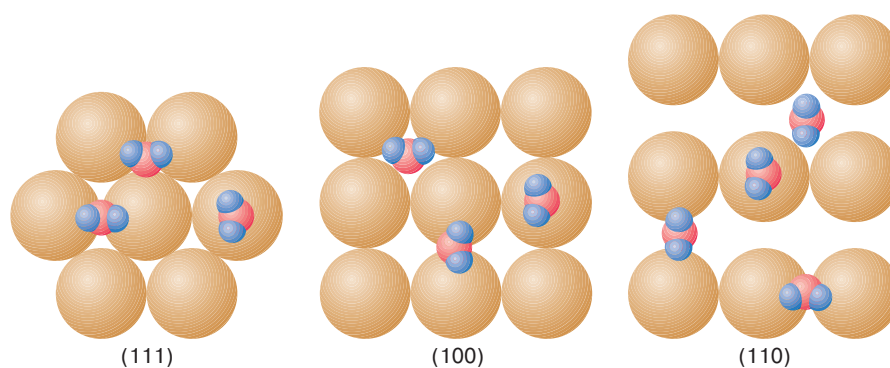


Рис. 2. Фрагменты граней (111), (100) и (110) монокристаллов металлов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку, и несколько наиболее типичных положений адсорбции отдельной молекулы H_2O (показан первый слой атомов поверхности)

молекул H_2O не превышает ~ 50 кДж/моль. Так, например, для меди ее экспериментальное значение равно 34 кДж/моль [1].

По данным кластерных расчетов адсорбции воды на грани (100) меди, серебра и золота, выполненных методом функционала плотности [3], энергия адсорбции $E_{\text{ад}}$ составляет 31,8 кДж/моль для Cu, 26,6 кДж/моль для Ag и 29,7 кДж/моль для Au, то есть она убывает в ряду $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$. По расчетам нашей рабочей группы, выполненным тем же методом, но для грани (111) этих же металлов, для $E_{\text{ад}}$ были получены значения 35,0; 25,0 и 19,6 кДж/моль, что приводит к другой последовательности: $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$. Приведенные результаты показывают, что энергия взаимодействия воды с металлом зависит не только от природы металла, но и от рельефа его поверхности (в данном случае от вида грани монокристалла).

Выше были рассмотрены случаи недиссоциативной адсорбции воды на металлах. Для некоторых металлов имеются экспериментальные и расчетные данные, подтверждающие возможность адсорбции воды на ряде металлов и в диссоциированной форме. Очевидно, что если энергия адсорбции продуктов диссоциации молекулы воды компенсирует энергетические затраты на разрыв связей в молекуле, то действительно диссоциативная адсорбция может оказаться энергетически более предпочтительной. Условно процесс диссоциации можно представить схемой 4.

Большинство имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по адсорбции воды получено для переходных и благородных металлов. Установлено, что на таких металлах, как Ti, Cr, Fe, Mo и W, вода адсорбируется в диссоциированной форме. Довольно определенно можно также сказать, что вода при адсорбции на Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au сохраняет свою молекулярную форму. Пограничный случай представляет собой адсорбция на Co, Cu, Ni, Cd и Re. Возможность диссоциации воды на этих металлах дискуссионна или зачастую определяется состоянием поверхности, то есть зависит от типа грани монокристалла или наличия на поверхности атомарных “ступенек”. Например, при адсорбции на поверхности кобальта и никеля с неровностями атомного масштаба вода диссоциирует, в то время как на атомно-гладких плотноупакованных гранях монокристаллов этих металлов она остается в

молекулярной форме. На рении H_2O более заметно диссоциирует на атомарных “ступеньках”, чем на “террасах”. И наконец, остается до конца неясным механизм адсорбции воды на грани Cu(110), хотя для атомно-гладких поверхностей Cu(111) и Cu(100) вопрос решен в пользу недиссоциативного характера адсорбции воды.

Для Ti, Cr, Fe, Mo и W экспериментальные данные указывают на механизм частичной диссоциации воды по схеме $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ад})} \longrightarrow \text{OH}_{(\text{ад})} + \text{H}_{(\text{ад})}$. Термодинамические оценки процесса диссоциации H_2O на других металлах, для которых экспериментальные результаты еще нельзя считать в полной мере надежными, не исключают возможности и полной диссоциации: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ад})} \longrightarrow 2\text{H}_{(\text{ад})} + \text{O}_{(\text{ад})}$. Следует отметить одно важное обстоятельство. Термодинамические оценки диссоциации воды, выполненные для всех рассмотренных выше металлов, указывают на энергетическую предпочтительность диссоциации по сравнению с молекулярной формой адсорбции. Однако тот факт, что не на всех металлах диссоциация наблюдается, связан, по-видимому, с возможностью существования значительного энергетического барьера диссоциации, что приводит к малой вероятности этого процесса с точки зрения кинетики. Так, например, С. Андерсон [5] исследовал возможность диссоциации воды на чистых и окисленных кислородом поверхностях платины и железа. Расчеты проводили на модельных кластерах Pt_4 и Fe_5 с помощью расширенного метода Хюккеля. Был обнаружен барьер диссоциативной адсорбции, который, как оказалось, снижается под влиянием преадсорбированного атомарного кислорода (рис. 3). Аналогичная картина наблюдалась и для железа. Была предложена схема диссоциации $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ад})} \longrightarrow \text{OH}_{(\text{ад})} + \text{H}_{(\text{ад})}$. Следует отметить, что полученные автором результаты нельзя считать достаточно надежными, поскольку использованный метод, а также кластеры столь малых размеров вряд ли пригодны для расчетов адсорбции на металлах.

Среди других примеров квантово-химического моделирования диссоциации воды на металлах следует отметить расчеты методом функционала плотности, выполненные Мюллером и Харрисом для грани (111) алюминия. В их модели обнаружена диссоциация воды с образованием адсорбированных атомарного кислорода и молекулярного водорода: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ад})} \longrightarrow \text{O}_{(\text{ад})} + \text{H}_{2(\text{ад})}$.

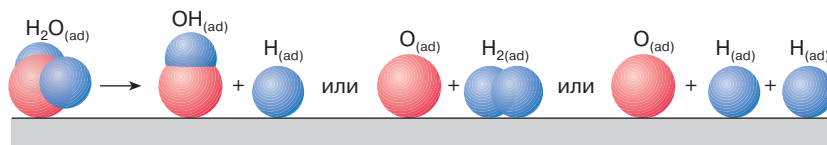


Схема 4

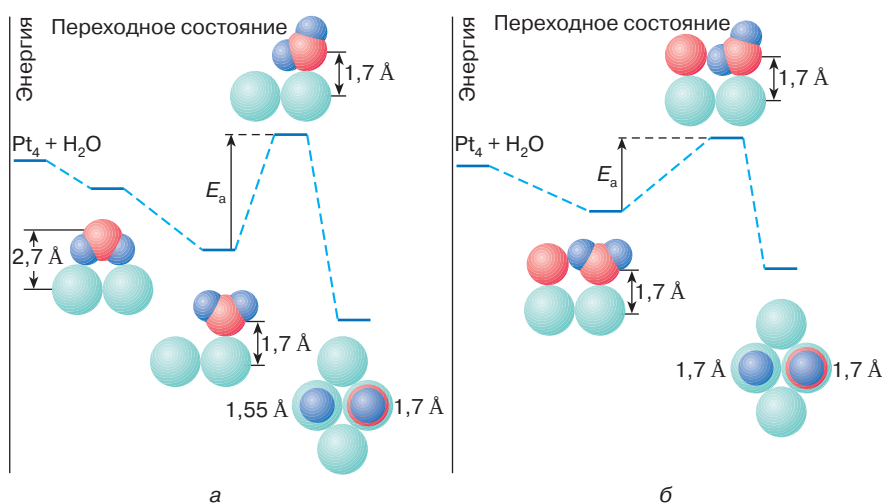


Рис. 3. Энергетическая диаграмма адсорбции молекулы H_2O на чистой (а) и покрытой адсорбированными атомами кислорода (б) грани (111) платины [5]

Квантово-химические расчеты Янга и Виттена для воды на грани $\text{Ni}(111)$ показали значительный энергетический выигрыш (-217 кДж/моль) процесса $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})} \rightarrow \text{OH}_{(\text{ad})} + \text{H}_{(\text{ad})}$, начальное и конечное состояния которого разделены существенным барьером.

Адсорбция из водных растворов. Адсорбция воды из водных растворов электролитов представляет фундаментальный интерес прежде всего с точки зрения электрохимии. Как известно, молекулы воды и ионы фонового электролита, обеспечивающего электропроводность раствора, способны адсорбироваться на поверхности электрода, образуя при этом двойной электрический слой (ДЭС), особенности формирования которого показаны на рис. 4.

На поверхности электрода помимо адсорбированных молекул воды могут присутствовать специфически адсорбированные ионы (например, анионы), то есть ионы, частично дегидратированные и образующие с металлом непосредственную химическую связь. Плоскость, в которой расположены центры таких ионов, называют внутренней плоскостью Гельмгольца. Ионы, взаимодействующие с металлом главным образом электростатически, составляют внешнюю плоскость Гельмгольца.

Исследование адсорбции воды из водных растворов представляет собой гораздо более сложную экспериментальную задачу по сравнению с исследованием газовой адсорбции. При адсорбции воды из растворов каждая из молекул взаимодействует не только с поверхностью, но и с другими молекулами H_2O за счет водородных связей, энергия которых, как правило, соизмерима с энергией адсорбционной связи металл–

вода. Специфика проявляется и в том, что на ориентацию молекулы, адсорбированной на электроде, а также на прочность связи металл–вода влияет как заряд элект-

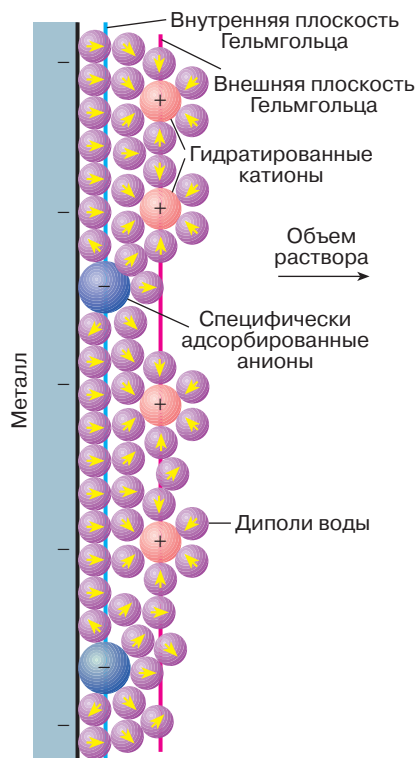


Рис. 4. Модель двойного электрического слоя на отрицательно заряженной электродной поверхности в присутствии специфически адсорбированных анионов

трода, так и поле двойного электрического слоя, обусловленное присутствием ионов. Отметим, что при смещении электродного потенциала в положительную область (область более положительных зарядов электрода) доля молекул воды, ориентированных отрицательно заряженным атомом кислорода к поверхности, возрастает, и, наоборот, при сдвиге потенциала в отрицательную область (область более отрицательных зарядов электрода) молекулы воды стремятся к переориентации положительным концом диполя к поверхности (см. рис. 4). Очевидно, что степень переориентации диполей зависит не только от прочности связи вода–металл, но и от межмолекулярных водородных связей в адсорбционном монослое. Восприимчивость диполей к переориентации отражается на форме кривой зависимости емкости плотной части ДЭС от электродного потенциала.

Область вблизи электродной поверхности принято разделять на две, одна из которых состоит из ионов, адсорбированных на поверхности и образующих плотную часть ДЭС (ее толщина примерно равна диаметру молекул воды), а вторая соответствует диффузному слою, простирающемуся в объем раствора.

Двойной электрический слой электрохимии моделируют с помощью двух последовательно соединенных конденсаторов емкостью C_1 и C_2 , где C_1 — емкость плотной части ДЭС, C_2 — емкость диффузного слоя. При этом экспериментально измеряемая общая емкость C оказывается функцией концентрации раствора и заряда электрода, имеющей минимум при некотором потенциале электрода. Считается, что при этом потенциале заряд электрода становится нулевым, а сам потенциал называют потенциалом нулевого заряда (п.н.з.) электрода [4]. Из экспериментальной зависимости общей емкости ДЭС от потенциала электрода ϕ может быть рассчитана зависимость от потенциала емкости плотной части C_1 . При этом наибольшую информацию о строении плотной части можно получить по ее емкости при п.н.з., которая определяется главным образом природой металла и ориентацией к поверхности диполей молекул растворителя (воды). Степень ориентации диполей воды отражает скачок потенциала $\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$, положительное значение которого указывает на преимущественную ориентацию диполей воды атомом

кислорода к поверхности. Так, например, для ртути экспериментальная модельная оценка этой величины не превышает 0,1 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в развитии экспериментальных методов исследования адсорбции, весьма важная информация о строении адсорбционных систем может быть получена на основе квантово-химических кластерных моделей. Для описания коллективных свойств больших ансамблей частиц наиболее информативными являются статистико-механические подходы, например метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson S., Nyberg C., Tengstam C.G. // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 104. P. 305–310.
2. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // Итоги науки. Строение молекул и хим. связь. 1984. Т. 9. С. 1–21.
3. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 420. P. 209–218.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. 260 с.
5. Anderson A. // Surf. Sci. 1981. Vol. 105. P. 159–176.
6. Немухин А.В. Компьютерное моделирование в химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 6. С. 48–52.
7. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Там же. 1996. № 6. С. 58–64.

Рецензент статьи Н.Ф. Степанов

* * *

Андрей Михайлович Кузнецов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Казанского государственного технологического университета. Область научных интересов – теоретическая химия и электрохимия, квантовая химия молекул и адсорбционных процессов. Автор более 140 научных публикаций.