

УДК 620.193.013 : 669

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА
РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Горичев И. Г., Киприянов Н. А.

Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и теорий, интерпретирующих кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислотах. Теории сопряженного перехода в раствор электролита катионов и анионов оксида не позволяют объяснить полученные результаты. В связи с этим кинетические закономерности процесса растворения оксидных фаз впервые интерпретированы на основе современной теории полупроводников, электрохимических представлений и моделей гетерогенной кинетики. Предложенный электронно-протонный механизм объясняет все имеющиеся данные по кинетике процесса растворения оксидов в минеральных кислотах и комплексонах.

Библиография — 214 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1790 |
| II. Анализ кинетических кривых растворения оксидов металлов в кислых средах | 1791 |
| III. Структура двойного электрического слоя на границе раздела фаз оксид/электролит и распределение в нем заряда и потенциала | 1793 |
| IV. Формальные электрохимические теории растворения оксидов металлов | 1802 |
| V. Полупроводниковая теория окисления и восстановления оксидных фаз | 1806 |
| VI. Механизм растворения оксидов металлов при катодной и анодной поляризации | 1808 |
| VII. Модели, описывающие изменение площади поверхности растворяющейся частицы | 1818 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация и оптимизация процессов травления металлов, выщелачивания и обогащения руд, удаления отложений с теплоэнергетического оборудования — важная научно-техническая задача, требующая знания механизмов этих процессов. В этом обзоре сложный характер процессов растворения показан на примере взаимодействия оксидов металлов с водными растворами различных кислот, данные по кинетике и механизму которого до настоящего времени недостаточно обобщены в литературе. При углубленном анализе полученных кинетических закономерностей использованы современные электрохимические представления, зонная теория оксидов и гетерогенные модели процесса растворения оксидных фаз в кислых средах.

На кинетику растворения оксидов металлов в электролитах оказывают влияние физико-химические свойства как полупроводников-оксидов (степень ковалентности связи, наличие дефектов в кристаллической решетке, концентрация легирующих добавок, кристаллографическая ориентация активной поверхности кристалла, природа активных центров, специфика поверхностных состояний, существенно отличающихся от состояний в объеме твердой фазы), так и растворов (концентрация, величина рН, редокс-потенциал, наличие комплексообразователей).

Имеющиеся обзоры по этому вопросу [1—16] охватывают источники неполно. Исчерпывающий анализ данных по влиянию воздействия ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел имеется в [5, 17]. В настоящем обзоре систематизированы теоретические аспекты кинетики растворения оксидных фаз. На основе электрохимических представлений объяснены многие кинетические параметры (порядок реакции по различным ионам электролита), влияние окислителей, восстановителей, комплексообразователей и адсорбции протонов. Для количеств-

венного расчета кинетических параметров растворения экспериментальные данные обработаны с привлечением современных представлений о кинетике гетерогенных процессов. Показано, что морфологические модели позволяют не только учесть изменение во времени площади поверхности растворяющегося оксида, но и помогают объяснить сравнительно высокую энергию активации растворения оксидных фаз в кислотах.

II. АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

1. *Форма кинетических кривых.* Типичный вид кривых растворения порошкообразных образцов оксидов в координатах доли растворенного вещества α — время t представлен на рис. 1. В общем случае скорость растворения $(\partial\alpha/\partial t)$ проходит через максимум (при $\alpha \approx 0,5 \div 0,7$) [2, 18—20]. Участок спада скорости растворения труден для анализа, поскольку он в заметной степени зависит от особенностей распределения частиц по размерам на этой стадии указанного процесса.

2. *Анализ кривых растворения оксидов металлов в кислотах на основе аффинных преобразований.* Методом аффинных преобразований [9, 21, 22] можно определить, не вызывает ли изменения механизма (стадийности) процесса тот или иной фактор, влияющий на скорость растворения. Если кинетические кривые, соответствующие различным значениям какого-либо параметра, привести к единому масштабу относительно времени $t/t_{0,5}$ (рис. 2), то последовательность стадий процесса растворения принимается всегда одной и той же от начала до конца реакции; скорость процесса лимитируется одной, а не совокупностью нескольких стадий. Это позволяет представить скорость растворения $(\partial\alpha/\partial t)$ в виде функции с разделяющимися переменными

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = f(T, a_{\text{H}^+}, E) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

где $f(T, a_{\text{H}^+}, E) = (\partial\alpha/\partial t)_{\text{уд}}$ — удельная скорость растворения, приходящаяся на единицу поверхности образца; $f(\alpha)$ — функция, отражающая характер изменения площади поверхности образца в этом процессе. Изменение переменных T, E, a_{H^+} влияет на время достижения определенной доли (α) растворившегося оксида, тогда как морфология поверхности образца при различных последовательных значениях α остается неизменной [21].

3. *Теория удельной скорости растворения оксидных фаз, предложенная Нернстом.* До сих пор в литературе для расчета удельной скорости растворения кристаллов (1) использовалось математическое выражение, предложенное Нернстом и Нойесом [23]. Покажем несовершенство метода вычисления удельной скорости растворения по теории Нернста. Из теории Нернста [23] следует, что диффузия ионов в пристенном слое электролита на границе его раздела с оксидом является лимитирующей стадией при растворении твердого тела

$$(\partial\alpha/\partial t)_{\text{уд}} = D(c_{\text{нас}} - c)/V \cdot \delta = k_1(1 - \alpha) \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии ионов, c — концентрация соли в объеме, $c_{\text{нас}}$ — концентрация соли при насыщении раствора, V — объем раствора, δ — толщина двойного электрического слоя. Поскольку уравнение (2) не позволяет полностью описать все кинетические закономерности растворения, то используют выражение вида

$$(\partial\alpha/\partial t)_{\text{уд}} = k_2(c_{\text{нас}} - c)^n \quad (3)$$

где n, k_2 не зависят от гидродинамического режима. Движущей силой процесса растворения, согласно (3), является разность между концентрациями соли ($c_{\text{нас}} - c$).

К недостаткам уравнений (2) и (3) относят невозможность объяснить высокое значение энергии активации (65—85 кДж/моль). При процессе, протекающем в диффузационной области, ее величина равна 15—20 кДж/моль. На практике уравнения (2) и (3) применимы в редких случаях,

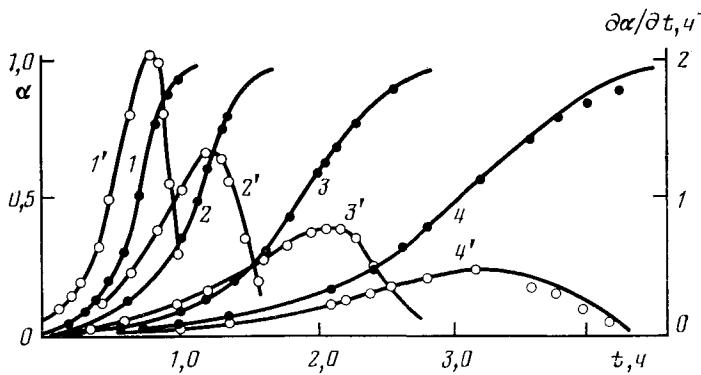


Рис. 1. Зависимости от времени доли (α) растворенного окисла CuO ($1-4$) и удельной скорости $\partial\alpha/\partial t$ ($1'-4'$) процесса растворения данного оксида в водном растворе H_2SO_4 , имеющем различные значения pH при температуре электролита 25°C : $1-0,43$, ($k_i=7,37 \text{ ч}^{-1}$); $2-0,65$ ($k_i=3,65 \text{ ч}^{-1}$); $3-0,85$ ($k_i=2,14 \text{ ч}^{-1}$); $4-1,05$ ($k_i=1,34 \text{ ч}^{-1}$). Точки — опыт, линии — расчет по уравнению (52), где $A=0,022$ [166]

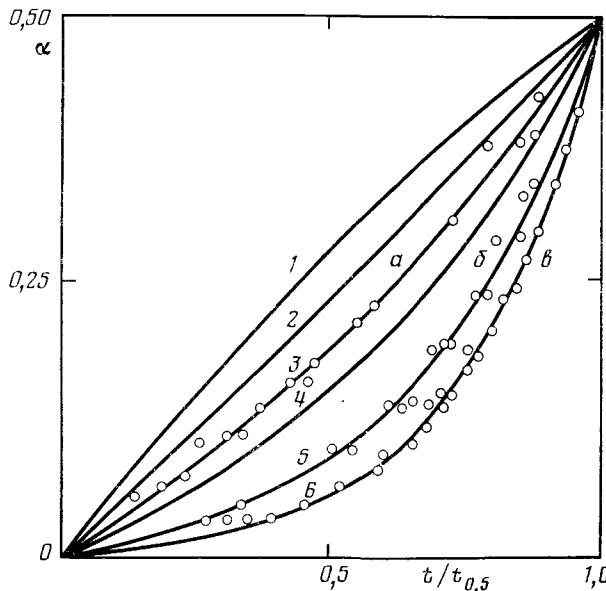


Рис. 2. Зависимости доли растворенного магнетита от приведенного времени $t/t_{0,5}$ в водных растворах H_3PO_4 (a), ЭДТА (б) и ОЭДФ (в) при различных условиях опыта (концентрации, температуры, pH). Линии — расчет по уравнению (52) при различных значениях A : $1-A=10$; $2-A=0,45$; $3-A=0,20$; $4-A=0,10$; $5-A=0,025$; $6-A=0,010$. Точки — экспериментальные данные при различных условиях опыта

так как значения k_i и k_e зависят от времени растворения и от состояний объемной и поверхностной фаз. Уравнения (2) и (3) описывают разделение концентрации растворенного вещества на определенном расстоянии от границы твердой фазы, но не отражают изменения концентрации во времени [2]. Данные работы [24] были получены при сильном перемешивании электролита, когда дальнейшее увеличение скорости движения частиц не влияет на скорость их растворения; в таких условиях уравнение диффузионной кинетики неприменимо. Кабай [24—27] модифицировал уравнения (1) и (3) и получил выражение

$$\alpha = c/c_\infty = 1 - \exp[-(kt)^\gamma] \quad (4)$$

где γ — постоянная, зависящая от характера системы. Детальная проверка уравнения (4) показывает, что оно неприменимо даже при $\gamma=1$.

В начале 50-х годов были получены экспериментальные данные [2], которые показали неприменимость таких представлений для описания кинетических закономерностей растворения оксидов металлов, поскольку при анализе зависимости удельной скорости растворения оксидных фаз в кислотах от различных факторов найдено, что она определяется градиентом концентраций протонов, электронов (потенциала) и стехиометрическим составом твердой фазы, что не находит отражения в уравнениях (2) и (3). Явный вид математического выражения описывающего удельную скорость растворения оксидов, пока не найден.

III. СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ОКСИД/ЭЛЕКТРОЛИТ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НЕМ ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛА

При растворении нестехиометрических оксидов (вюстита, магнетита, уранинита, оксида кобальта (II), пиролюзита, оксида никеля (II), тенорита и других образцов) наблюдается зависимость скорости процесса от разности потенциалов (рис. 3), так как данный процесс определяется скоростью перехода ионов через двойной электрический слой [2, 3, 28, 29]. Различают ускорение растворения за счет восстановления (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) или за счет окисления поверхностных слоев оксидов (NiO , Cu_2O , UO_2) [2, 3, 30, 31].

1. Природа потенциала на границе раздела фаз оксид/раствор

При соприкосновении окисла с раствором на границе раздела фаз оксид/электролит возникает двойной электрический слой (рис. 4). Полное падение потенциала (E) относительно потенциала соответствующего электрода сравнения (E^0) равно

$$E = E_{sc} + E_H + E_{el} + E^0$$

где E_{sc} — величина потенциала в объемной зоне оксида, а E_H и E_{el} — падения потенциала соответственно в слое Гельмгольца и в электролите [32]. По обе стороны от границы раздела фаз возникают области объемного заряда [32]. Эквивалентная схема границы раздела представляет собой три включенных последовательно конденсатора [33]. Образование объемного заряда в оксиде при его контакте с электролитом происходит за счет процесса внедрения протонов (гидроксильных групп) в твердую фазу [34]. Плотность заряда в таком оксиде значительно меньше, чем в металле [33, 35]. В связи с этим межфазный скачок потенциала [33] сосредоточен почти целиком в твердой фазе, а вклад в него слоя Гельмгольца обычно пренебрежимо мал [35, 36].

Для вычисления величины и распределения зарядов и потенциалов используют два фундаментальных соотношения:

1) уравнение Пуассона

$$d^2E/dr^2 = -\rho/\epsilon\epsilon_0 \quad (5)$$

где ρ — плотность зарядов (складывается как из подвижных — электроны $n(r)$ и дырки $p(r)$, так и неподвижных зарядов — ионизированные доноры (N_D) и акцепторы (N_A), т. е. $\rho(r) = e[-n(r) + p(r) - N_D + N_A]$); ϵ, ϵ_0 — диэлектрические постоянные образца и вакуума соответственно;

2) уравнение Гаусса

$$dE/dr = -Q/\epsilon\epsilon_0 \quad (6)$$

где Q — плотность поверхностных зарядов. Из (5) и (6) следует, что величина потенциала в трех областях будет определяться выражением (см. рис. 4)

$$E = \epsilon_{sc}r_{sc} + \epsilon_Hr_H + \epsilon_{el}\mathcal{N}^{-1}$$

где ϵ_{sc} , ϵ_H , ϵ_{el} — напряженности электрического поля в области объемного заряда, слоя Гельмгольца и электролита соответственно; r_{sc} , r_H и

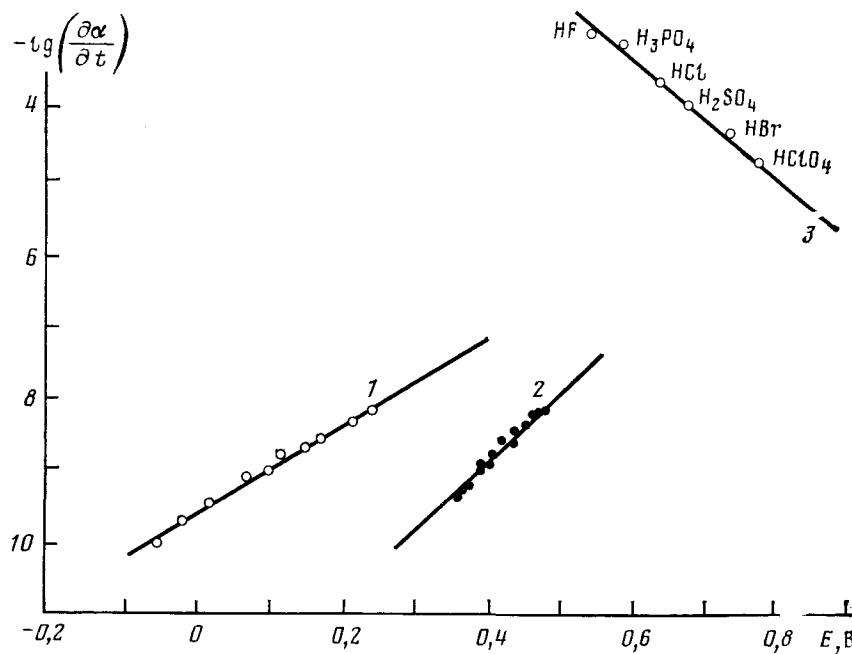


Рис. 3. Зависимость скорости растворения от потенциала для следующих оксидов: 1 — UO_2 ($0,2 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0,2 \text{ M NaHCO}_3$, 25°C ; $\partial E / \partial \lg \partial \alpha / \partial t = 150 \text{ мВ}$); 2 — UO_2 (1 M HClO_4 , 25°C ; $\partial E / \partial \lg \partial \alpha / \partial t = 120 \text{ мВ}$) [30]; 3 — Fe_2O_3 (1 M растворы кислот, 50°C ; $\partial E / \partial \lg \partial \alpha / \partial t = 120 \text{ мВ}$ [153])

χ^{-1} — дебаевская длина (характеризует протяженность слоя, где имеется объемный заряд), протяженность слоя Гельмгольца и толщина слоя Гуи соответственно. Аналитическое [37] и графическое [38] решения уравнений (5) и (6) позволяют количественно рассчитать многие параметры, характеризующие распределение скачка потенциала. Следует отметить, что вычисляемая величина $r_{sc} = (\epsilon_{sc} kT / 4\pi e^2 n_0)^{1/2}$ зависит от концентрации свободных зарядов (n_0) в оксиде. Пусть $n_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а в $0,01 \text{ M}$ растворе электролита концентрация ионов равна 10^{19} см^{-3} , тогда протяженность области пространственного заряда ($r_{sc} \sim 10^{-4} \text{ см}$) оказывается в 100 раз больше, чем толщина диффузного слоя. С ростом концентрации свободных носителей (например, в процессе восстановления оксидов, имеющих n -проводимость) величина $r_{sc} \rightarrow 0$ при $n_0 \rightarrow \infty$. В этом случае весь пространственный заряд «стягивается» на поверхность электрода.

Скорость растворения оксидов в основном регулируется величиной потенциала в слое Гельмгольца. Величина потенциала в данном случае не может быть найдена экспериментально. Значения других составляющих доступны определению. Так например, величину потенциала E_{sc} вычисляют из зависимости фотопотенциала, дифференциальной емкости и поверхностной проводимости от потенциала поляризации оксидного электрода [39—41]. Обычно находят значение потенциала плоских зон (E_{fb}), когда $E_{sc} = 0$ и $E_{el} = 0$. Значения E_{fb} приведены в табл. 1.

При исследовании кинетики растворения оксидов было сделано предположение, что скорость процесса лимитирует скачок потенциала в слое Гельмгольца [29, 48]. В этой связи рассмотрим факторы, влияющие на его величину.

a) *Факторы, влияющие на величину потенциала в слое Гельмгольца.* При $E_{sc} = 0$ (т. е. в отсутствие скачка потенциала в области пространственного заряда) величина суммарного E определяется скачком потенциала в слое Гельмгольца. В настоящее время изучение влияния различных факторов [32] на потенциал плоских зон стало не только стимулом, но и одним из методов исследования указанного слоя. Установлено,

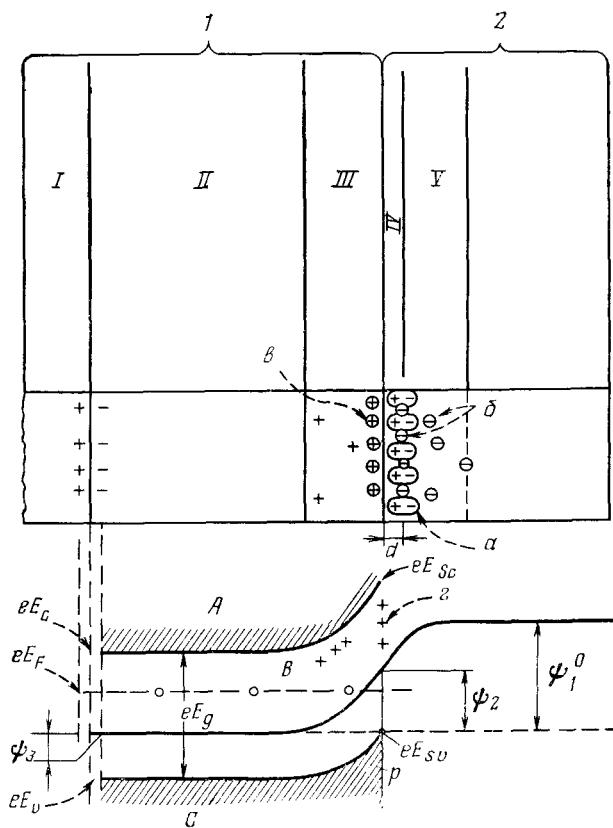


Рис. 4. Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз оксид/электролит. 1 — твердые фазы: I — металл, II — оксид, III — область пространственного заряда в оксиде; 2 — электролит: IV — слой Гельмгольца, V — слой Гуи. Частицы, создающие двойной электрический слой: *a* — ориентированные диполи воды; *b* — избыточные ионы растворов; *c* — адсорбированные ионы на оксиде, создающие поверхностные состояния; *g* — ионные состояния. Энергетические характеристики полупроводника (оксида): *A* — зона проводимости, *B* — нескомпенсированные ионы доноров, *C* — валентная зона; ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 — Гальванический потенциал раствора, поверхностных состояний оксидной фазы и металла соответственно [73]

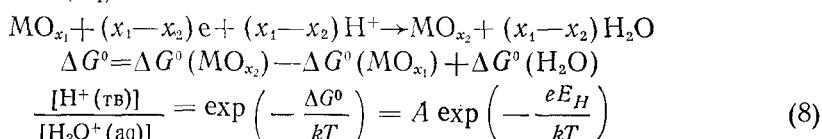
что на оксидах (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3) величина E_H является линейной функцией pH

$$E_H = E^0 - \left(\frac{2,3 kT}{e} \right) (\text{pH})$$

так как между потенциалом E_H и концентрацией адсорбированных протонов H^+ (потенциал-определяющий ион) имеется связь. Предположим, что емкость C_H на единицу поверхности оксидного электрода не зависит от E_H ; тогда имеем:

$$e[H_s^+] = C_H E_H \quad (7)$$

Здесь зависимость от pH обусловлена протеканием реакций: $H_3O^+(aq) \rightarrow H^+(tb) + H_2O(aq)$



Сопоставление уравнений (7) и (8) показывает, что $eE_H = B - 2,3 kT$

ТАБЛИЦА 1

Ширина запрещенной зоны оксидов металлов (eE_g) и потенциалы плоских зон оксидных электродов (E_{fb} , В (н. в. э.) при различных значениях pH раствора

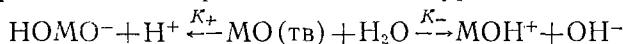
| Оксид | eE_g , эВ | pH 2,0 | pH 4,0 | pH 6,0 | pH 8,0 | pH 10,0 | pH 12,0 | pH 14,0 | Ссылки |
|--------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|
| TiO ₂ | 3,0 | -0,14 | -0,26 | -0,38 | -0,49 | -0,61 | -0,73 | - | [42] |
| NiO* | от 1,72—1,90 до > 3,7 | +0,97 | +0,89 | — | — | — | — | — | [43] |
| WO ₃ | 2,4±0,1 | +0,64 | +0,51 | +0,39 | +0,27 | +0,15 | — | — | [44] |
| ZnO | 3,2 | +0,09 | -0,02 | -0,14 | -0,24 | -0,34 | — | — | [45] |
| SnO ₂ | 3,5±0,1 | +0,36 | +0,17 | -0,12 | -0,32 | — | — | — | [46] |
| SnO ^{**} | 3,5±0,1 | — | +0,09 | -0,10 | -0,28 | -0,48 | — | — | [46] |
| Fe ₂ O ₃ | 2,2 | — | — | +0,14 | -0,11 | -0,23 | -0,34 | -0,45 | [47] |

* p -проводимость, в остальных случаях — n -проводимость.

** Исследован в ацетатном буфере, содержащем Fe (ЭДТА) ²⁻/Fe (ЭДТА) ⁻.

(pH). Следует отметить, что, если происходит адсорбция других ионов электролита, она приводит к изменению величины E_H .

Этот скачок потенциала практически не зависит от поляризующего напряжения, причем на его величину не оказывают влияния ионы, которые не адсорбировались на электроде. Причина состоит в том, что протяженность слоя Гельмгольца меньше толщины слоя пространственного заряда. При переносе заряда из объема к поверхности полупроводника только небольшая часть вызванного этим изменения разности потенциалов приходится на E_H . Падение напряжения происходит в основном в области пространственного заряда, а не в слое Гельмгольца. Установлено, что скачок потенциала в слое Гельмгольца на границе оксид/электролит зависит от поверхностных свойств полупроводника, ионной силы электролита, pH раствора, а также от специфической адсорбции. Изменение потенциала в слое Гельмгольца обусловлено установлением равновесия между раствором и оксидным электродом [49]. При соприкосновении оксидов с растворами электролитов происходит формирование поверхностного заряда за счет диссоциации кислотных и основных групп; этот процесс можно представить в виде уравнений



где K_+ и K_- — константы диссоциации кислотных и основных групп соответственно.

Обычно для оксидов потенциал-определяющими являются ионы водорода или гидроксид-анионы [50]. В случае оксидов изменение pH заметно влияет на знак заряда поверхности. Существует состояние раствора (значение pH), соответствующее электрокапиллярным максимумам, когда поверхность оксида обладает равным числом положительных и отрицательных групп. Эта точка (точка нулевого заряда) — наиболее важный параметр границы раздела фаз. Точка нулевого заряда (т. н. з.) окисла (табл. 2) связана с изменением заряда поверхности. Так, поверхностный заряд (σ_0) удобно описывать с помощью удельной адсорбции потенциал-определяющих ионов (H^+ или OH^-): $\sigma_0 = eF \cdot (\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-})$, где F — число Фарадея, Γ_{H^+} и Γ_{OH^-} — количество адсорбированных протонов и гидроксид-ионов соответственно. Этот заряд приводит к возникновению потенциала, изменяющегося с удалением от поверхности. Состояние раствора, соответствующее нулевому потенциалу, называют изоэлектрической точкой (и. э. т.). В отсутствие специфической адсорбции, т. е. в растворе индифферентного электролита т. н. з. и и. э. т. совпадают (нулевой дзета-потенциал).

Было показано, что при изменении свойств катиона величина pH_{и.э.т.} для оксидов изменяется систематическим образом. В работе [51] исследован ряд из 18 оксидов и показано, что это изменение описывается уравнением

$$\text{pH}_{\text{и.э.т.}} = 18,6 - 11,5 (z/r)$$

ТАБЛИЦА 2
Точка нулевого заряда при 25° С и изоэлектрическая точка оксидов металлов

| Оксид | Координация | Структура | рН _{т. н. з.} | рН _{и. э. т. [51]} | |
|--|-------------|-----------|------------------------|-----------------------------|-----------|
| | | | | гидрат | безводный |
| Cu ₂ O | 2—4 | окт. | >11,5 | — | 9,5±0,4 |
| MgO | 6—6 | куб. | 12,4 | — | 12,4±0,3 |
| CdO | 6—6 | куб. | 10,4 | >10,5 | 10,4±0,2 |
| NiO | 6—6 | куб. | 9,85* | — | 10,3±0,4 |
| CuO | 6—6 | куб. | 9,5 | — | 9,5±0,4 |
| ZnO | 4—4 | гекс. | 9—10 | 10,3 | 9,3 |
| α -Al ₂ O ₃ | 6—4 | гекс. | 6,5—9,5 | 9,2 | 6,7 |
| α -Fe ₂ O ₃ | 6—4 | ромб. | 8,5 | 8,0±0,2 | 6,5 |
| α -Cr ₂ O ₃ | 6—4 | ромб. | 7,0 | 7,29 | 6,49 |
| UO ₂ | 8—4 | куб. | 3,5—6,5 | — | 5,8±0,2 |
| TiO ₂ | 6—3 | тетр. | 4,7 | 6,0±0,3 | 3,5±0,2 |
| SnO ₂ | 6—3 | тетр. | 5,5 | 5,5 | 4,7 |
| β -MnO ₂ | 6—3 | тетр. | 7,0 | — | 4,0—4,5 |
| WO ₃ | 6—2 | ромб. | 0,5 | <0,3 | — |
| Co ₃ O ₄ | — | куб. | 10,35* | — | — |
| Fe ₃ O ₄ | — | куб. | 6,4** | — | 6,5±0,2 |

Примечания: окт. — октаэдрическая, куб. — кубическая, гекс. — гексагональная, ромб. — ромбоэдрическая, тетр. — тетрагональная сингония. Значения рН в т. н. з. при 40, 60 и 80° С для NiO соответственно равны 9,58; 9,25 и 9,06, а для Co₃O₄ — 10,04; 9,82 и 9,62 [52].

* Данные работы [52], ** данные [2], для остальных окислов — данные [4].

где z — заряд катиона, r — расстояние между адсорбированным протоном и катионом (оно равно диаметру иона кислорода плюс радиус катиона). Существует экспериментальное доказательство, что положение т. н. з. связано со средним электростатическим полем в решетке оксида [53, 54].

Представляет интерес попытаться найти корреляцию между скачком потенциала в слое Гельмгольца (E_H) и величиной поверхностного заряда. Согласно ион-дипольной модели [55, 56], принято разделять E на внутренний потенциал E_H и пси-потенциал (ψ_1):

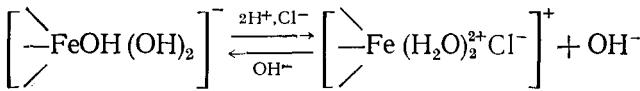
$$d\psi_1 = -59,2 d(\text{рН}).$$

Авторы работ [57, 58] показали, что в случае оксида потенциал поверхности определяется более сложными уравнениями. Определение значений точки нулевого заряда и изоэлектрической точки на оксидах показало, что их величины зависят от структуры поверхности и от ориентации атомов в кристалле (отклонение от идеального кристалла обычно приводит к смещению изоэлектрической точки в более кислую область), от степени поверхностной гидратации (с увеличением степени гидратации изоэлектрической точке соответствует более высокое значение рН [59]), от величины заряда катиона в оксиде [59], характера полупроводниковых свойств окисла [59], присутствия примесей и т. п. На значение рН точки нулевого заряда также влияют различные факторы [59, 60]; часть из них указана в табл. 2.

Следует отметить, что имеется корреляция между положением т. н. з. и скоростью растворения оксидов. Чем меньше величина рН, отвечающая т. н. з., тем труднее растворяется оксид. Так, ZnO и Cu₂O растворяются при одинаковых условиях в кислотах значительно быстрее, чем TiO₂, α -Cr₂O₃, α -Fe₂O₃ [59] и соответственно значения рН в т. н. з. оксидов цинка и меди (I) значительно больше. С повышением температуры т. н. з. ряда исследованных образцов (окислов) смещается в кислую область [52]. У гидратированных образцов по сравнению с негидратированными и. э. т. сдвигается в область более высоких значений рН, поэтому первые обычно легче растворяются [51, 59]. При значениях рН выше т. н. з. поверхность оксида заряжается отрицательно за счет сильной адсорбции OH-групп. С уменьшением значения рН величина поверхностного заряда (q_-) снижается. Величина положительного заряда (напри-

мер, для гематита) зависит в основном от активности a_{H^+} и слабо зависит от анионного состава электролита [59].

Поверхностный заряд в основном обусловлен десорбцией H^+ на нейтральной поверхности. В некоторых электролитах (типа KCl), найдено, что q_+ зависит не только от a_{H^+} , но и от a_{Cl^-} . В этих условиях происходит вытеснение поверхностных OH -групп ионами Cl^- :



При решении вопроса о природе скачка потенциала существуют два подхода. Различают скачок потенциала квазиравновесный [34, 35] и неравновесный (компромиссный) [49, 61, 62]. Реакции, протекающие на границе раздела фаз оксид/электролит, определяют величину скачка потенциала и скорость растворения окисла в кислоте.

б) *Основные типы квазиравновесных реакций, определяющих величину скачка потенциала в слое Гельмгольца.* Согласно теориям электрохимической кинетики, величина скачка потенциала на границе фаз может определяться как обменом катионов водорода и ионов металла между окисной фазой и раствором электролита, так и другими типами реакций [29, 34, 49, 62, 63]. Предполагают, что потенциал-определяющие реакции в многостадийном процессе растворения оксидов близки к равновесным (квазиравновесные), так как ток обмена [64] по потенциал определяющим ионам оксидной фазы превосходит ток растворения окислов [2].

Из анализа экспериментальных данных по зависимости потенциала (E) для FeO_x - и MnO_x -электродов следует, что E является сложной функцией pH , x , $\ln a_{\text{M}^{2+}}$. В сильнокислых средах величина E определяется реакцией



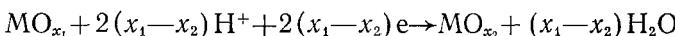
и подчиняется уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^{3+}]}{[\text{M}^{2+}]}$$

В средах, близких к нейтральным, зависимость потенциала от различных факторов (в отсутствие ионов M^{2+}) уже определяется параметрами [49]

$$\partial E / \partial \ln [\text{M}^{2+}] \sim 0; \partial E / \partial (\text{pH}) = 0,059; E^0 = f(x) \quad (10)$$

а значение E — реакцией вида:



Потенциал может линейно зависеть от стехиометрии оксида: $E^0 = a + bx$ или определяться выражением:

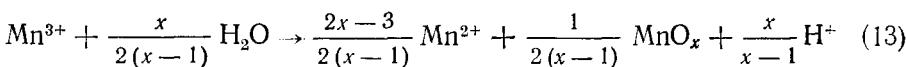
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{M}^{(z-1)+}]} \quad (11)$$

В присутствии ионов M^{2+} (при тех же значениях pH) имеем [49]:

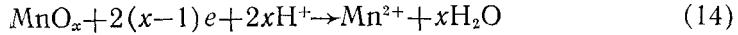
$$\partial E / \partial \lg [\text{M}^{2+}] = -\frac{1}{x-1} 0,029; \partial E / \partial (\text{pH}) = -\frac{x}{x-1} 0,059; E^0 = f(x) \quad (12)$$

Переход от зависимости (10) к (11) и (12) определяется величиной pH и отношением $[\text{M}^{3+}] / [\text{M}^{2+}]$.

Для объяснения зависимости величины потенциала окисно-марганцевого электрода от различных факторов предложено использовать реакцию (9), которая в слабокислых средах осложнена процессом диспропорционирования



В этом случае величина потенциала (11) определяется суммарной реакцией:



и подчиняется уравнению [95]:

$$E = -1,196 + 0,687 \frac{x^2 - 0,155x}{x-1} - \frac{0,059x}{x-1} \text{pH} - \frac{0,029}{x-1} \lg [\text{Mn}^{2+}] \quad (15)$$

Уравнение (15) соответствует теоретической зависимости (14), которую можно рассчитать согласно выражению:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{2(x-1)F} = -\frac{x\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^0(\text{Mn}^{2+}) - \Delta G^0(\text{MnO}_x)}{2(x-1)F} \quad (16)$$

Связь между изобарно-изотермическими потенциалами образования оксидов 3d-элементов ($\Delta G^0(\text{MnO}_x)$) и x выражают уравнением:

$$\frac{\Delta G_x^0}{x} = \frac{\Delta G_i^0}{i} - \frac{\Delta G_i^0/i - \Delta G_j^0/j}{i-j} (i-x) \quad (17)$$

где ΔG_i^0 , ΔG_j^0 — изобарно-изотермические потенциалы образования окислов состава MO_i и MO_j из элементов [65, 66].

Подставив (17) в (16), найдем¹

$$E = E_{\text{M}/\text{M}^{2+}}^0 + \frac{\frac{\Delta G_i^0/i - \Delta G_j^0/j}{2(i-j)F} x^2 - [\Delta G_i^0(i-j)/(\Delta G_i^0/i - \Delta G_j^0/j) + 1]x}{x-1} - \frac{xRT \cdot 2,303}{F(x-1)} (\text{pH}) - \frac{RT \cdot 2,303}{2(x-1)F} \lg [\text{M}^{2+}] \quad (18)$$

что соответствует экспериментально найденному эмпирическому уравнению (15). Можно также проверить зависимость $\Delta G^0(\text{MnO}_x)$ от x :

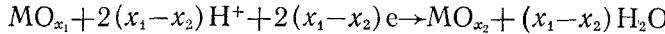
$$\Delta G^0(\text{MnO}_x)/x, \text{ кДж/моль}\cdot\text{г-ат.О} = -496,733 + 132,773x \quad (19)$$

Сравнение справочных [67] и расчетных значений $\Delta G^0(\text{MnO}_x)/x$ приведено ниже:

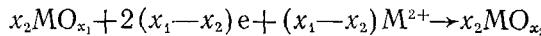
| | x | 1,00 | 1,33 | 1,50 | 2,00 | 2,50 | 3,00 |
|----------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Расчет по (19) | | 363,96 | 320,15 | 297,57 | 231,19 | 164,80 | 98,41 |
| Данные [67] | | 363,86 | 321,16 | 293,72 | 233,68 | — | 98,38 |

Представленные результаты доказывают правильность определения величины потенциала на границе раздела фаз оксид марганца/электролит.

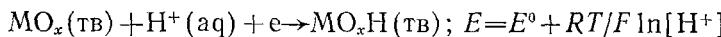
Возможны и другие реакции, определяющие величину потенциала в слое Гельмгольца, когда E зависит от стехиометрического состава оксидной фазы:



$$E = E_{\text{O}_2}^0 + a + b(x_1 + x_2) + RT/F \ln [\text{H}^+]$$



$$E = E_{\text{M}/\text{M}^{2+}}^0 + bx_1x_2 + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^{2+}]$$



где $a = [\Delta G_i^0/j]i - (\Delta G_i^0/i)j]/(i-j)F$, $b = (\Delta G_i^0/i - \Delta G_j^0/j)/2(i-j)F$.

По характеру полученной зависимости потенциала оксидного электрода от pH и $\lg a_{\text{M}^{2+}}$ устанавливают вид равновесия, а на основе уравнения (18) определяют фазовый состав исследуемого окисла, уточняют значение E и находят термодинамические характеристики фазы состава MO_x [61, 65, 66].

в) *Теория стационарных (компромиссных) потенциалов.* Компромиссный скачок потенциала возникает, если окисел не находится в равновесии.

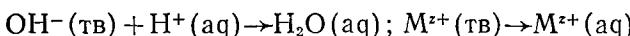
¹ Здесь $\Delta G_i^0 = \Delta G^0(\text{M}^{2+}) + \Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^0(\text{MO})$.

ции с раствором электролита. В [68] изложена теория стационарных потенциалов. Согласно этой теории, при стационарном потенциале сумма катодных токов равна сумме анодных токов

$$\sum k_+ [\text{Ox}] \exp\left(\frac{\beta_j z_j F E}{RT}\right) = \sum k_- [\text{Red}] \exp\left(\frac{\beta_i z_i F E}{RT}\right) \quad (20)$$

где k_+ и k_- — константы скоростей анодной и катодной реакций; β_j и β_i — коэффициенты переноса, E — потенциал электрода. В общем виде это уравнение относительно E не решается.

Детальное изучение кинетических уравнений стационарных потенциалов было проведено в ряде работ [69—71]. Автор работы [72] рассмотрел случаи возникновения компромиссного скачка потенциала на границе раздела фаз оксид/электролит. Согласно его представлениям, при растворении оксида величина E определяется параллельным переходом OH^- (тв) и M^{z+} (тв) в электролите:



Скорость этих реакций зависит от потенциала. Движущей силой процесса растворения является величина падения потенциала в слое Гельмгольца. При $E_{\text{ac}}^0 = \text{const}$ и $E_{\text{el}} = 0$ скорости перехода в раствор ионов M^{z+} (i_M) и OH^- ($i_{\text{он}}$) можно выразить в виде:

$$i_M = +k_M \exp(\beta_+ z_+ F E / RT) \quad (21)$$

$$i_{\text{он}} = -k_{\text{он}} a_{\text{H}^+} \exp(\beta_- z_- F E / RT) \quad (22)$$

Величину стационарного потенциала рассчитывают, решая совместно уравнения (21) и (22):

$$E = \frac{RT}{(\beta_+ z_+ - \beta_- z_-) F} \ln\left(\frac{k_-}{k_+} a_{\text{H}^+}\right) = E^0 - \frac{RT \cdot 2,303}{F(\beta_+ z_+ - \beta_- z_-)} (\text{pH}) \quad (23)$$

Полученная величина E может быть использована для расчета порядков реакции по H^+ и другим ионам.

В связи с тем, что имеются две теории возникновения скачка потенциала (квазиравновесного и компромиссного), существует столько же подходов к объяснению причин влияния E на скорость процесса растворения оксидов. Между E_{fb} и значением $E_{\text{макс}}$, соответствующим максимуму скорости, наблюдается линейная корреляция.

2. Связь между полупроводниковыми свойствами оксида и электрохимическими свойствами электролита

Существует зависимость между полупроводниковыми свойствами оксида и электрохимическими характеристиками системы растворов электролита — оксид. Раствор характеризуется следующими электрохимическими параметрами: стандартным окислительноным (redox) потенциалом для окислительно-восстановительной пары (E^0), средней энергией энергетического уровня молекулы окислителя (незанятого энергетического уровня) в растворе eE_{ox} , средней энергией энергетического уровня молекулы восстановителя (занятого энергетического уровня) в растворе eE_{red} , энергетическим параметром раствора eE_F , аналогичным по смыслу энергии Ферми, так как он выражается соотношением $eE_F = E_F - (eE_{\text{ox}} + eE_{\text{red}}) = -E$ [36].

Свойства оксидов как полупроводников характеризуются следующими параметрами: eE_v и eE_{vs} — соответственно энергия потолка валентной зоны в объеме образца и на поверхности, eE_F — энергия Ферми, eE_c и eE_{cs} — энергии дна зоны проводимости в объеме и на поверхности. Исследованная зависимость в явной форме устанавливается на основе расчета и измерения величин потенциала плоских зон (E_{fb}).

Сопоставление энергетических уровней ионов и границ зон оксида в одной и той же энергетической шкале представляет собой наиболее цен-

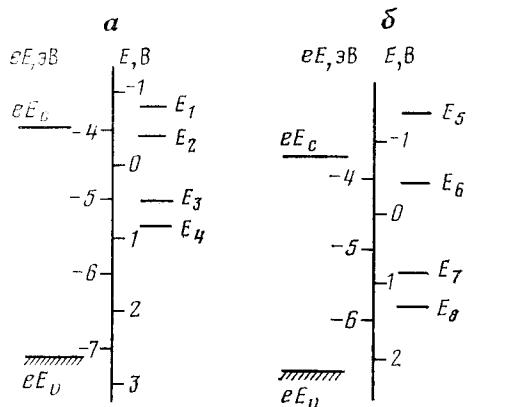


Рис. 5. Расположение энергетических зон оксида (a — ZnO , b — TiO_2) и уровня Ферми (потенциалы $E_1 \div E_8$) для некоторых электродных реакций, протекающих на оксидном электроде в водном растворе при $\text{pH} 7$: 1 — $\text{ZnO} + 2\text{H}^+$ (aq) $\rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ (E_1); 2 — 2H^+ (aq) $\rightarrow \text{H}_2$ (E_2); 3 — $\text{ZnO} + 2\text{Cl}^-$ (aq) $\rightarrow \text{ZnCl}_2$ (aq) $+ \frac{1}{2}\text{O}_2$ (E_3); 4 — $\text{H}_2\text{O} + 2\text{p} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ (aq) $+ \frac{1}{2}\text{O}_2$ (E_4); 5 — $\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$ (aq) $+ 4\text{e} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$ (E_5); 6 — 2H^+ (aq) $+ 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (E_6); 7 — $\text{H}_2\text{O} + 2\text{p} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ (aq) $+ \frac{1}{2}\text{O}_2$ (E_7); 8 — $\text{TiO}_2 + 4\text{Cl}^-$ (aq) $+ 4\text{p} \rightarrow \text{TiCl}_4$ (aq) $+ \text{O}_2$ (E_8) [85]

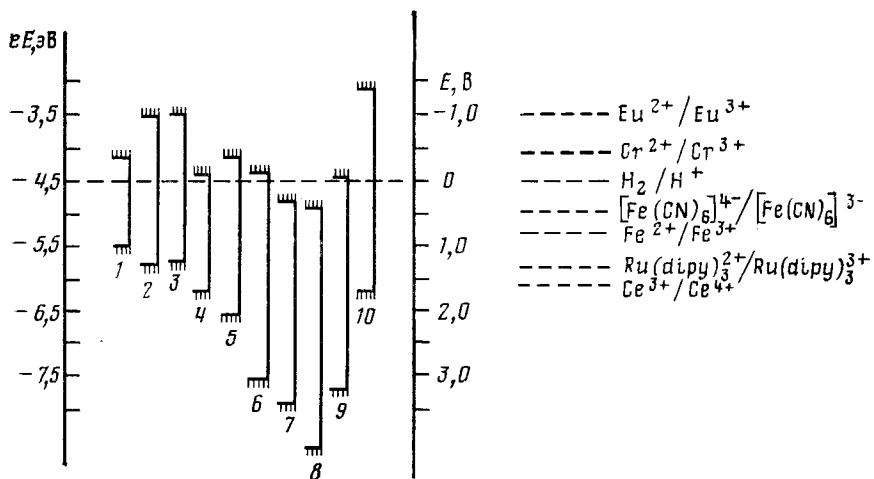


Рис. 6. Относительное положение энергетических уровней полупроводников и уровня Ферми для некоторых окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электроде в водном растворе; 1 — GaAs , $\text{pH} 14$; 2 — GaAsP , $\text{pH} 14$; 3 — GaP , $\text{pH} 1$; 4 — CdSe , $\text{pH} 6$; 5 — CdS , $\text{pH} 6$; 6 — ZnO , $\text{pH} 2$; 7 — SnO_2 , $\text{pH} 14$; 8 — SnO_2 , $\text{pH} 1$; 9 — TiO_2 , $\text{pH} 1$; 10 — SiC , $\text{pH} 1$ [32]

ный вклад электрохимии полупроводников в науку о кинетике растворения оксидов (см. рис. 4). Такое сопоставление энергетических характеристик и электрохимических параметров производят следующим образом. Используя экспериментальную зависимость между дифференциальной емкостью оксидного электрода (C_{sc}) и потенциалом поляризации оксида E (при $1/C_{sc}^2 \rightarrow 0$), определяют величину E_{fb} по уравнению Мотта—Шоттки:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} \left(eE_{sc} - \frac{kT}{e} \right) \quad (24)$$

Согласно (24), при поляризации оксидов обычно наблюдается линейная связь между C_{sc}^{-2} и потенциалом поляризации оксидного электрода. В этом случае, если $E_{el} \rightarrow 0$ (концентрированный раствор), измеряют потенциал плоских зон:

$$E_{fb} \approx E_{\text{II}} + E^0 \quad (25)$$

Иными словами, основной скачок потенциала приходится на слой Гельмгольца. Линейные соотношения между C_{sc}^{-2} и E , полученные для оксидов, указывают на то, что потенциал в слое Гельмгольца сохраняет постоянное значение при поляризации электрода; изменяется при этом только величина потенциала в объеме оксидной фазы [32]. Определив E_{fb} , находят электрохимический потенциал уровня Ферми оксида в энергетической шкале:

$$eE_{fb} = eE_F = -eE^0$$

Например, для ZnO найдено значение $eE_{fb} = -0,231$ эВ (н. в. э.) [73]. Отсюда, с учетом (25), имеем: $eE_F = -eE + eE^0 = +0,231 + (-4,5) = -4,269$ эВ, где $eE^0 = 4,5$ эВ [32] (см. рис. 5). Используя величины eE_F , n , зная концентрацию N_c , легко определить положение дна зоны проводимости eE_c :

$$eE_F = eE_c - 2,3 kT \lg(N_c/n)$$

Принимая во внимание ширину запрещенной зоны $eE_g = eE_c - eE_v$, можно найти положение границ зон.

Построенные таким способом энергетические диаграммы границы раздела фаз служат для качественного и полуколичественного объяснения всех закономерностей растворения оксидов металлов в различных средах.

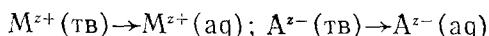
Используя схему энергетических уровней, представленную на рис. 6, можно, например, попытаться определить, какие из оксидов могут восстановить феррицианид-ионы за счет электронов проводимости, а какие полупроводники — путем инжекции дырок, т. е. отдавая электроны из валентной зоны (см. рис. 6, GaP и GaAs). Такие схемы могут служить только отправным моментом для анализа возможных реакций между оксидами и ионами жидкой фазы (растворов). Для осуществления инжекции электронов в оксид энергия уровней eE_{red} должна быть равна или больше энергии незаполненных уровней оксида, а для захвата электрона ионами энергия уровня eE_{ox} должна принимать значения, равные или более низкие, чем энергия занятых уровней. Эмпирическим путем [74] было найдено, что инжекция электронов наблюдается в том случае, когда энергия дна зоны проводимости полупроводника выше энергии $eE^0_{redox} = -eE^0$ не более, чем на 0,8 эВ. Так, автор работы [75] установил, что ионы Cr^{2+} , Eu^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} инжектируют электроны в ZnO ($eE^0 \gg 0,1$ эВ).

Поверхностные реакции (такие, как растворение) с участием оксидов, вместе с усложняющими картину процессами с участием ионов (гидролиз, комплексообразование, димеризация, возникновение неустойчивых состояний), делают ситуацию значительно сложней.

IV. ФОРМАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Существуют различные варианты гипотез о влиянии окислителей и восстановителей, находящихся в электролите, на оксидную фазу при ее растворении. Различают современные физические теории восстановления и окисления оксидов как полупроводников и классические электрохимические теории, объясняющие механизм влияния потенциала на процесс растворения оксидных материалов.

Растворение оксидов возможно в том случае, если концентрации ионов в электролите ниже концентрации насыщения. При заданном отклонении концентрации от предельной скорость растворения связана с реакцией перехода:



При растворении кристаллов в отсутствие внешнего тока плотности токов перехода i_M и i_A равны между собой по величине, имеют разные знаки и являются сопряженными. Для описания электрохимических закономерностей перехода ионов применимо уравнение Фольмера [49]. При

этом зависимость скорости переходов в раствор ионов M^{z+} и A^{z-} от потенциалов можно выразить уравнениями, аналогичными (16) и (17):

$$i_M = +k_M [M] \exp\left(\frac{\beta_+ z_+ F}{RT} E\right) - -k_M a_{M^{z+}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta_+) z_+ F}{RT} E\right] \quad (26)$$

$$i_A = +k_A a_{A^{z-}} \exp\left(\frac{\beta_- z_- F}{RT} E\right) - -k_A [A] \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta_-) z_- F}{RT} E\right] \quad (27)$$

1. Теория сопряженного перехода в раствор электролита катионов и анионов оксида

а) *Теория растворения ионных кристаллов по Енике* [62, 63]. Переход катионов выражают анодным (i_M), а анионов — катодным (i_A) токами. Растворение связано с процессом диффузии (через двойной электрический слой толщиной δ) по уравнению:

$$i_p = i_M = -i_A = zFDc_M/\delta = zFDc_A/\delta$$

Енике и Хаазе [63], комбинируя уравнения (26) и (27), а также учитывая условие электронейтральности ($a_{M^{z+}} = a_{A^{z-}}$), вывели уравнения вида:

$$i_p = \frac{\exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) - \exp(-zF\eta/RT)}{\exp[(1-\beta_+) z_+ F\eta/RT]/i_{o,M} - \exp[(-\beta_- z_- F\eta)/RT]/i_{o,A}} \quad (28)$$

где η — перенапряжение, $i_{o,M}$ и $i_{o,A}$ — токи обмена соответственно ионов металлов и анионов;

$$\frac{c}{c_{\text{нас}}} = \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right) \left\{ 1 - \frac{i_{o,M}}{i_{o,A}} \exp\left[\frac{(1-\beta_-) + \beta_+ zF\eta}{RT}\right] \right\} / \left\{ 1 - \frac{i_{o,M}}{i_{o,A}} \exp \times \right. \\ \left. \times \left[-\frac{1-\beta_+ + \beta_-}{RT} zF\eta \right] \right\} \quad (29)$$

Из (29) следует, что при $c/c_{\text{нас}} \rightarrow 0$ наблюдается максимальное перенапряжение ($\eta = \eta_{\text{макс}}$)

$$\eta_{\text{макс}} = \eta = \frac{RT}{(1-\beta_- + \beta_+) zF} \ln \frac{i_{o,A}}{i_{o,M}}$$

которому соответствует максимальная скорость растворения:

$$i_{p,\text{макс}} = i_{o,A}^{\beta_+/(1-\beta_- + \beta_+)} \cdot i_{o,M}^{\beta_-/(1-\beta_- + \beta_+)}$$

При $\beta_+ = \beta_- = 0,5$ имеем:

$$i_{p,\text{макс}} = (i_{o,A} \cdot i_{o,M})^{1/2} \quad (30)$$

Из анализа уравнения (30) следует, что скорость растворения зависит от величины токов обмена ($i_{o,A}$ и $i_{o,M}$). При низких значениях перенапряжений ($\eta \ll RT/zF$) получим:

$$(\partial\eta/\partial i_p)_{\eta=0} = \frac{RT}{2zF} \left(\frac{1}{i_{o,M}} - \frac{1}{i_{o,A}} \right) \quad (31)$$

Экспериментальное подтверждение справедливости соотношений (30) и (31) пока отсутствует.

б) *Теория растворения оксидных фаз по Энгелью* [29]. При выводе зависимости $E(i)$ Энгель сделал следующие предположения: 1) переходы ионов (M^{z+} (тв) \rightarrow M^{z+} (aq); A^{z-} (тв) \rightarrow A^{z-} (aq)) представляют собой независимые процессы; 2) суммарное значение химического потенциала для анионов (μ_A) и катионов (μ_M) постоянно, т. е. $\mu_M + \mu_A = \mu_{\pm}$; 3) процесс растворения является неравновесным, так как обратная реакция подавлена; 4) постоянство состава объясняется тем, что поток ионов (катионов i_M и анионов i_A) через двойной электрический слой одинаков ($|i_M| = |i_A|$); 5) скорость растворения зависит от потенциала в слое Гельмгольца, согласно уравнению Фольмера; 6) поверхностные кон-

центрации катионов и анионов выражаются уравнением Больцмана:

$$[A] = \exp [(\mu_A - \mu_A^0)/RT]; [M] = \exp [(\mu_M - \mu_M^0)/RT]$$

где μ_M^0 и μ_A^0 — химические потенциалы ионов на поверхности при концентрации ионов $c=1$.

Учитывая приведенные выше допущения, уравнения (26) и (27), а также принимая, что

$$k_+ \exp (-\mu_A^0/RT) = k_A^0; k_- \exp \left(-\frac{\mu_M^0}{RT} \right) = k_M^0;$$

$$\mu_M = \frac{1}{2} \{ \mu_{\pm} RT \ln (k_M^0/k_M) + (\beta_A z_A - \beta_M z_M) FE \};$$

$$\mu_A = \frac{1}{2} \{ \mu_{\pm} + RT \ln (k_M^0/k_A^0) + (\beta_A z_A - \beta_M z_M) FE \}$$

найдем при $z_A = -z_M$

$$i_M = i_A = (k_A^0 k_M^0)^{1/2} \exp (\mu_{\pm}/2RT) \exp \{ (\beta_M |z_M| - \beta_A |z_A|) FE/2RT \} \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует, что тангенс угла наклона тафелевского участка составляет

$$\partial E / \partial \ln i = 2RT/F(\beta_M |z_M| - \beta_A |z_A|)$$

Если $\beta_A z_A > \beta_M z_M$, то наблюдается увеличение скорости при уменьшении потенциала. В [29] приведены значения углов наклона для случаев, если растворение лимитируется переходом анионов

$$\partial E / \partial \ln i = (z_M - \beta_A |z_A|) F/RT$$

или катионов:

$$\partial E / \partial \ln i = [\beta_M z_M - |z_M|] F/RT$$

Так, для FeO [29] найдено $\partial E / \partial \ln i = 0,080$ В. Поскольку

$$z_{Fe^{2+}} = 2, z_{O^{2-}} = -2, \text{ то } (\beta_{O^{2-}} - \beta_{Fe^{2+}}) = 0,32$$

Некоторые положения теории Энгеля вызывают ряд замечаний [2, 48]: 1) Энгель рассматривает оксиды как чисто ионные соединения, при этом совершенно игнорируя влияние важных полупроводниковых свойств оксидов (объемный заряд, электронная и дырочная проводимость, энергетика уровней); 2) потенциал поляризации, согласно Энгелю, приходится только на область объемного заряда (скачок потенциала в слое Гельмгольца не учитывается); 3) ряд предпосылок, сделанных Энгелем, исключает даже незначительное отклонение от стехиометрии.

в) *Теория растворения оксидных фаз по Вермилиа* [72] позволяет объяснить формальные порядки реакции по ионам водорода, зависимость скорости растворения от потенциала, влияние анионного состава электролита. Согласно [72], растворение — процесс электрохимический и состоит из двух сопряженных реакций — переход в раствор ионов металла и ионов кислорода.

Зависимость скорости растворения от потенциала Вермилиа установил, применяя следующие допущения: а) процесс растворения необратим; б) концентрация ионов на поверхности равна $2n^0$:

$$[M] + [A] = 2n^0$$

причем из последнего выражения следует, что возможны отклонения от стехиометрии; в) скорость выхода анионов и катионов одинакова, т. е. $i_M = i_A$. Из уравнений (26) и (27), допущений (а) — (в), приняв во внимание, что

$$k_M^0 [M] \exp (\beta_+ z_+ FE/RT) = k_A^0 [A] \exp (\beta_- z_- FE/RT)$$

можно найти, что скорость растворения равна:

$$i_A = 2i_0 [\exp (-\beta_- z_- F\eta/RT) + \exp (-\beta_+ z_+ F\eta/RT)] \quad (33)$$

где скорость свободного растворения оксида (величина потенциала при этом равна E_f) составляет:

$$i_0 = k_A^0 \exp(\beta_{-z} - FE_f/RT); \eta = E - E_f$$

Если η очень мало, то имеем:

$$i_A = 2i_0 [2 - (\beta_{+z_+} + \beta_{-z_-}) \eta F/RT]^{-1} \quad (34)$$

Полученный результат согласуется с выводом Энгеля [29]. Уравнение (33) достаточно реалистично объясняет природу и наличие максимума скорости растворения оксидных фаз от потенциала.

В случае катодной поляризации, когда величиной анодного тока (i_A) можно пренебречь, выражение (33) принимает вид:

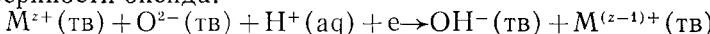
$$i_A = k c_{H^+}^m \exp(\beta_{-z_-} F \eta / RT)$$

где $\eta \gg 0$. При $\beta_{-z_-} = 0,5$ и $z_- = 1$ расчет дает значение $\partial E / \partial \ln i = 120$ мВ, что соответствует экспериментальным данным [76—78].

Изложенные теории исходят из того, что токи ионов металла и кислорода одинаковы, т. е. что эти реакции перехода сопряжены. Обычно скорость выхода ионов такова, что $i_M \gg i_A$ или $i_A \gg i_M$, поэтому скорость растворения определяется переходом какого-то одного иона. В этом случае ток растворения значительно меньше тока обмена по ионам металла и по анионам.

2. Электронно-протонная теория влияния потенциала

Согласно электронно-протонной теории, влияние потенциала на границе раздела проявляется в том, что в оксидах массоперенос осуществляется протон. Первая его стадия включает электрохимический процесс перехода протонов через границу раздела оксид/раствор и адсорбцию их на поверхности оксида:



где $M^{z+}(\text{тв})$, $M^{(z-1)+}(\text{тв})$, $O^{2-}(\text{тв})$ и $OH^-(\text{тв})$ — частицы оксидной фазы. В результате такой реакции поверхностный слой оксида превращается в соединение переменного (нестехиометрического) состава. Концентрация протонов, находящихся в виде OH^- -групп, электропроводность и стехиометрия оксида связаны между собой и зависят от E . Вторая стадия — «диффузия» атомов в глубь оксидной фазы с одновременным переходом электрона от одного иона металла к другому или диссоциативная диффузия. При сдвиге значения потенциала в катодную область происходит увеличение скорости входа протонов в оксид. Концентрация их в оксидах зависит от подвижности H^+ и от величины E .

Справедливость электронно-протонной теории подтверждается рядом фактов. Данные, полученные с помощью применения изотопов водорода и кислорода свидетельствуют о том, что из раствора электролита в оксид и обратно переходит водород, а не кислород [79, 80]. Наличие гистерезиса на катодных и анодных кривых заряжения; а также медленные изменения тока после выключения поляризующего тока свидетельствуют о замедленной диффузии протонов [34]. Большая скорость электрохимических процессов указывает на участие в них достаточно подвижной частицы (протона).

Участием протонов в электрохимических процессах объясняются отличия в активности, наблюдаемые для гидратированных и негидратированных оксидов. Внедрение в оксид протонов не приводит к заметному изменению параметров кристаллической решетки оксида [34, 81]. Установлено, что скорость растворения и величина потенциала прямо пропорциональны количеству адсорбированных протонов (ионов $H^+(\text{адс})$) [82]):

$$i_p = (\partial \alpha / \partial t)_{\text{уд}} = K' [H^+(\text{тв})] = K \theta_{H^+}$$

где θ_{H^+} — степень заполнения протонами поверхности оксида. Известно, что зависимость степени заполнения поверхности адсорбированными

протонами от равновесной концентрации кислоты отвечает уравнению Фрейндлиха [59, 83]

$$\theta_{\text{H}^+} = Ba_{\text{H}^+}^n$$

где $n=0,5 \div 0,6$.

На основе изложенного выше выведена² зависимость удельной скорости растворения оксида от адсорбции ионов H^+ на окислах, величины ρ_{H} электролита и от E :

$$(\partial a / \partial t)_{\text{уд}} = k \cdot a_{\text{H}^+}^n \exp [-(1 - \beta_+) z_+ F E / RT] \quad (35)$$

Это выражение позволяет объяснить все кинетические закономерности по влиянию H^+ , E и T на удельную скорость процесса растворения оксидных фаз.

Порядок скорости растворения оксидов по ионам водорода $n_{\text{H}^+} = m$ должен составлять 0,5. При сдвиге E в катодную область должно наблюдаться увеличение скорости растворения оксида. Частицей, которая участвует в процессе растворения, является протон.

При $\beta_+ = 0,5$ и $z_+ = 1$ величина $\partial E / \partial \lg [(\partial a / \partial t)_{\text{уд}}]$ должна составить 120 мВ, что согласуется с опытными данными.

V. ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ

В работах [35, 36, 84, 86] развивается другой подход для описания кинетических закономерностей процесса растворения оксидов, являющихся полупроводниками, в электролитах, содержащих добавки окислителей и восстановителей. Согласно этой теории, при соприкосновении оксидов с растворами электролитов происходит либо переход электронов на полупроводник с ионов раствора, либо наоборот. Это обусловлено тем, что уровень Ферми (eE_F) в оксиде не соответствует уровню Ферми ($eE_{F,el}$) ионов электролита.

При электрохимической поляризации оксидов в растворах электролитов, имеющих окислительный потенциал E^0 , возможно ускорение их растворения в кислых средах. Термодинамические условия протекания процессов растворения оксидных фаз были рассмотрены в работе [84]. Из термодинамических величин можно определить стандартные потенциалы реакций катодного или анодного разложения оксидных материалов. Если $E < E_{\text{разл}}^0$ или $eE_F > eE_{\text{разл}}^0$, то возможно катодное растворение оксидов, протекающее с участием электронов зоны проводимости (см. рис. 5). В случае, когда $E > E_{\text{разл}}^0$ или $eE_F < eE_{\text{разл}}^0$, возможно анодное растворение оксидов с участием электронов зоны проводимости. Например, для растворения оксидов цинка при анодной поляризации электрода такие реакции можно представить в виде:



$$\Delta G_p^0 = \Delta G^0(\text{Zn}^{2+}) + \frac{1}{2}\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}_2) - \Delta G^0(\text{ZnO}) = -87,8 \text{ кДж/моль},$$

а потенциал разложения будет равен:

$$E = -\Delta G_p^0/F = 0,91 \text{ В}$$

Механизм окисления или восстановления оксидов в процессе растворения при потенциостатической поляризации может быть объяснен также с учетом полупроводниковых свойств оксидных фаз. Качественно перенос электронов при поляризации и соответствующий ток можно рассчитать с использованием схемы распределения энергетических уровней на границе раздела фаз. В электрохимических реакциях оксидных электродов принимают участие как электроны, так и дырки. Для того, чтобы на поверхности оксидов имела место обменная реакция, необходимо осуществление переходов на уровня, находящиеся вблизи дна зо-

² По данному вопросу см. ссылки [153, 166, 209].

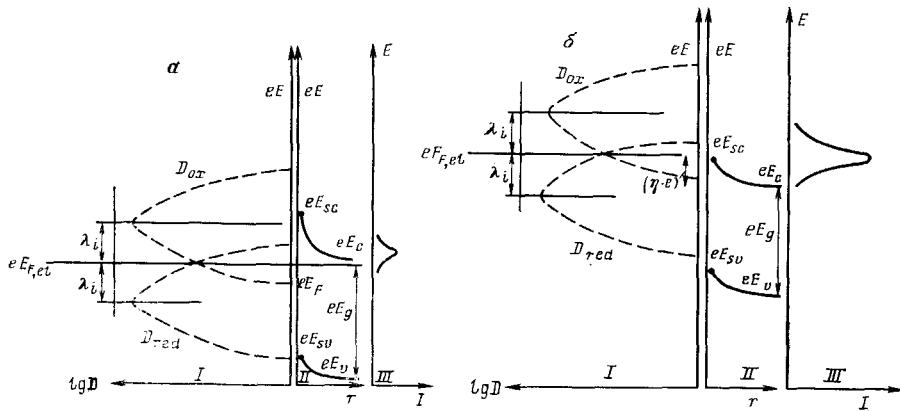
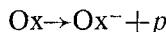


Рис. 7. Диаграмма расположения энергий на границе раздела фаз полупроводник — раствор в случае равновесия (а) и при анодной поляризации полупроводникового электрода (б): I — зависимость логарифма вероятности распределения частиц окислительно-восстановительной системы частиц электролита от величины энергии, II — зависимость положения энергетических зон оксида от расстояния от границы раздела фаз, III — зависимость тока растворения оксидной фазы от величины приложенного напряжения [88]

ны проводимости или вблизи потолка валентной зоны [75]. Если в оксидах положения характерных энергетических уровней (например, дна зоны проводимости в полупроводнике) могут быть однозначно определены, то в растворах электролитов следует рассматривать лишь средние значения характерных энергий ионов в жидкости (т. е. учитывать флуктуации энергетических уровней). Эти уровни представляются возможным описать функцией распределения Гаусса [32, 88, 89] (см. рис. 7):

$$D(E) = W(E) = (4\pi k T \lambda_i)^{-1/2} \exp[-(eE - eE_{redox})^2/4kT\lambda_i]$$

где λ_i — энергия реорганизации окружения, которая происходит в результате перехода электронов с электрода на реагенты в растворе вследствие изменения заряда частиц. Если требуется определить, например, скорость переноса электрона с донора на электрод, то она может быть выражена через скорость электронного обмена между двумя изоэнергетическими уровнями на электроде и в растворе, причем первый из них заполнен, а второй — свободен. Скорость протекания окислительно-восстановительной реакции на поверхности оксида определяется поверхностной концентрацией носителей тока на границе раздела фаз [36]. Выражение для тока обмена окислительно-восстановительных реакций на границе раздела должно включать величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала E_{red}^0 и концентрации реагентов c_{red} и c_{ox} . Можно различать два (для полупроводников *n*- и *p*-типов) случая. Вычислим ток электронного переноса (*i*) из валентной зоны полупроводника в раствор на восстанавливающуюся частицу — акцептор (O_x). Эту реакцию можно трактовать как переход дырки (*p*) с акцептора в валентную зону:



Скорость процесса в этом случае будет прямо пропорциональна концентрации носителей в валентной зоне и плотности акцепторов (окислителей), которые могут захватить электрон. Следует учесть, что данная реакция обмена может протекать тогда, когда уровни находятся вблизи дна зоны проводимости или около потолка валентной зоны. Перенос электрона с электрода на акцептор эквивалентен протеканию анодного тока.

$$i = c_{ox} \int_0^{\infty} D(E) k(E) n(E) \, dE$$

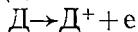
где $D(E)$ — вероятность распределения частиц реагентов по энергии, ко-

торая может быть описана функцией распределения Гаусса; $n(E)$ — парциальная концентрация электронов (вблизи поверхности полупроводника), энергия которых равна eE ; $k(E)$ — скорость перехода электрона с энергией eE из полупроводника на ион в растворе, имеющий энергию eE' . Так как значения функций $n(E)$ в валентной зоне и $k(E)$ практически постоянны при $eE \approx eE_s$, энергия потолка валентной зоны вблизи поверхности отличается на величину $-eE_{sc}$ от энергии потолка валентной зоны в объеме полупроводника (eE_v), то для тока получаем окончательное выражение вида:

$$i = k c_A \exp \{ (eE^0 - eE_A)^2 / 4kT\lambda_i \} \quad (36)$$

Согласно выражению (36), скорость процесса будет максимальна, когда величина энергии энергетического уровня акцептора eE_A окажется равной энергии поверхностного состояния. Зависимость (36) была проверена экспериментально в работе [87]. Для ZnO было найдено, что величина потенциала E^0 , на который приходится максимум тока обмена, равна 0,8 В. Поскольку $eE_{redox}^0 = -eE^0$, то $eE_{sc} = eE_{ox}^0 = eE_{redox}^0 + \lambda_i = -0,8 + \lambda_i$.

Аналогичным образом можно найти ток электронного переноса с окисляющейся частицы — донора (D_{red}) в растворе на энергетический уровень поверхностных состояний оксида. Соответствующая реакция может быть записана в виде:



Для расчета тока можно получить соотношение, аналогичное предложенному выше:

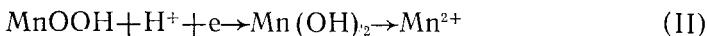
$$i = k c_D \exp \{ (-eE - eE_D)^2 / 4kT\lambda_i \} \quad (37)$$

Из сравнения уравнений (36) и (37) следует, что зависимость тока переноса электронов от потенциала проходит через максимум [32]. Эти закономерности позволяют объяснить зависимость скорости растворения от потенциала редокс-пар для оксидов — полупроводников как p -, так и n -типа.

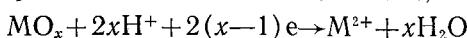
Поскольку перечисленные выше теории являются формальными, представляет интерес рассмотреть механизм катодного восстановления или анодного окисления оксидных фаз и обсудить вопрос о том, почему поляризация влияет на скорость их растворения.

VI. МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В [2] показано, что скорости этих процессов лимитируются величиной потенциала редокс-реакций, протекающих на поверхности окисной фазы. При сдвиге значения стационарного потенциала в катодную область скорости растворения оксидов железа и марганца увеличиваются [2, 90, 91]. Поляризационные кривые, полученные при поляризации MnO_2 , обнаруживают две волны восстановления, потенциалы которых зависят от концентрации ионов металла и от рН. Пики соответствуют двум процессам:

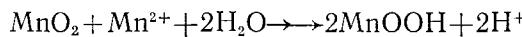


Форма поляризационных кривых ($E - i$) соответствует зависимости скорости растворения оксидов Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 от потенциала [90, 91]. Существуют две теории восстановления оксидов металлов. Согласно первой теории [92—94], процесс восстановления оксидной фазы лимитируется скоростью выхода из нее ионов металла (Mn^{2+} — в случае MnO_2 или Fe^{2+} — при использовании Fe_3O_4 и Fe_2O_3):

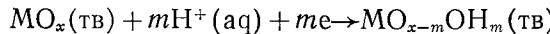


Считают, что MnO_2 (или Fe_3O_4) реагирует как обратимый электрод, потенциал которого определяется концентрацией ионов металла M^{2+} и

величиной рН [95, 96], причем $\partial E / \partial (\text{рН}) = 120 \text{ мВ/рН}$ в присутствии как ионов Mn^{2+} [95], так и Fe^{2+} [96]. Количество электричества, затрачиваемого на указанный процесс [77], составляет вдвое большую величину по сравнению с требуемой для реакции [97]. Образующийся MnOOH , согласно рассматриваемой теории, не является первичным продуктом, а возникает за счет протекания реакции [92, 93, 97–99]:

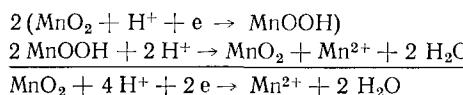


Согласно второй теории, процесс восстановления оксидов металлов лимитируется входом протонов в оксидную фазу. Восстановление оксидов происходит за счет перехода протонов через границу раздела фаз электролит/оксид [34, 98–100] и описывается уравнением:

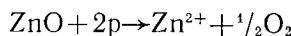


В щелочных средах протекание последней реакции не вызывает сомнения. Подтверждением протонного механизма служат кривые ($E - i$, $i - t$), на которых наблюдаются явления концентрационной поляризации в твердой фазе [34]. В процессе восстановления оксидов первоначально происходит адсорбция протонов (с образованием OH -групп); при дальнейшем восстановлении атомы водорода диффундируют внутрь оксидной фазы, что приводит к восстановлению более глубоких слоев. Медленная диффузия атомов водорода вызывает концентрационную поляризацию внутри твердой фазы [34]. Рентгенофазовым анализом продуктов окисления или диспропорционирования магнетита подтверждено, что в данных условиях образуется непрерывный ряд твердых растворов Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [101]. Выход катодного процесса для реакции в основном никогда не превышает 100%; при этом происходит образование твердого раствора M_2O_3 в MO_2 или раствора MOOH в MO_2 [102]. Количественное рассмотрение механизма диффузии протонов дано в работах [103, 104]. Наличие в оксидах связанный воды вызывает ускорение диффузии H^+ [34]. Теория лимитирующей стадии диффузии протонов в оксид не объясняет появления в электролите (в заметных количествах) ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} (при $\text{рН} < 6$) при катодной поляризации Fe_2O_3 и MnO_2 соответственно.

Теории можно объединить, предположив, что химическая стадия ложняется последующим процессом. Используя последнее из вышеуказанных уравнений реакций и учитывая возможность диспропорционирования оксида марганца (III), согласно [76, 105, 106], получим:



При изучении кинетики растворения оксидов NiO [107], Cu_2O , CuO [108, 109] и UO_2 [30] найдено, что скорость процесса увеличивается при анодной поляризации и при введении в раствор электролита окислителей [30, 109, 110]. Вопросы стабильности оксидов при анодной поляризации имеют большое значение не только при исследовании процессов их растворения, но и на практике при преобразовании энергии света в химическую энергию. Вопросы устойчивости оксидов в кислых средах рассмотрены в [36, 84]. Экспериментально установлено что при генерации дырок с помощью анодной поляризации, при освещении и при добавлении окислителей происходит увеличение скорости процесса растворения (например, оксида ZnO), который можно представить в виде:



В работах [36, 85, 111–114] было показано, что при растворении ZnO выделяется кислород и образуются ионы Zn^{2+} . Аналогичные результаты были получены при растворении оксидов меди (Cu_2O , CuO) [85], имеющих дырочную проводимость, которые распадаются в кислых растворах при анодной поляризации до Cu^{2+} и O_2 . На основе потенциоста-

тических измерений процессов восстановления и окисления запассивированной поверхности никеля предложен протонный механизм анодной поляризации оксидов [115—123].

1. Природа активных центров и роль гидратации поверхности оксидов в кинетике растворения³

Процесс растворения оксидов начинается на активных участках их поверхности, что подтверждается фигурами травления. Легирование Fe_2O_3 (полупроводник *n*-типа) оксидом TiO_2 [127], а также добавление восстановителей в раствор кислот повышает скорость растворения оксида железа (III), так как увеличивается количество ионов Fe^{2+} в объеме оксидной фазы [2, 128—130]. Активным центром растворения здесь является Fe^{2+} . Скорость растворения оксидов NiO , Cu_2O , имеющих *p*-проводимость, увеличивается при прокаливании их в атмосфере с повышенным давлением кислорода, а также при сдвиге значения потенциала в анодном направлении. Это связано с тем, что активными центрами растворения NiO служат Ni^{3+} .

Скорость растворения оксидов, а также их физические и химические свойства связаны со степенью гидратации поверхности [4]. Исследованию гидратации и дегидратации поверхности оксидов посвящен ряд обзоров [131—134]. На поверхности оксидов обычно выделяют до пяти типов изолированных гидроксильных групп. Например, центр OH -группы окружен четырьмя ионами O^{2-} — наиболее основный; центр, не имеющий соседей (ионов O^{2-}), считают наиболее кислотным. В первую очередь кислоты реагируют с основными центрами. Существенное влияние на скорость растворения ионных оксидов оказывает изменение концентрации воды в кислом электролите. Скорость растворения ZnO в спиртовом растворе H_2SO_4 и HCl в 10^2 — 10^3 раз меньше, чем в водных растворах кислот тех же концентраций [135]. Аналогичный эффект обнаружен при исследовании кинетики растворения GeO_2 [10] и Al_2O_3 [136] в кислотах. Скорость растворения оксидов увеличивается прямо пропорционально степени гидратации оксидной фазы [10].

Другая зависимость обнаружена при исследовании влияния концентрации ацетона, а также этиленгликоля, на кинетику растворения Fe_3O_4 в HCl [137, 138]. С повышением концентрации кислоты, ионов железа (II) и неводных растворителей скорость растворения возрастает. Зависимость времени растворения Fe_3O_4 на 50% (навеска 0,5 г) в 6 *N* HCl от концентрации (в объемных процентах) ацетона и этиленгликоля приведена ниже:

| Ацетон, об. % | 0 | 5 | 10 | 15 | 50 |
|----------------------|----|----|----|----|----|
| $t_{0,5}$, мин | 47 | 41 | 23 | 15 | 1 |
| Этиленгликоль, об. % | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| $t_{0,5}$, мин | 87 | 70 | 55 | 42 | 27 |

Скорость растворения лимитируется не взаимодействием магнетита с молекулами воды, а процессом перехода протонов из раствора в оксидную фазу. Возрастание скорости растворения при увеличении концентрации неводных растворителей связано с повышением активности иона водорода (a_{H^+}) и сдвигом потенциала (E_{H}) в катодную область.

2. Диффузия протонов в оксидной фазе при ее растворении

Изучение обменного равновесия ^2H и ^{18}O между гидроксидом и электролитом [34, 139] показало, что скорость перехода атомов водорода больше, чем атомов кислорода. Методом линейной развертки при восстановлении NiOON получили величину коэффициента диффузии протонов ($D_{\text{H}^+} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) [140]. При анодной поляризации наблюдаются более высокие значения коэффициента диффузии протонов, чем в катод-

³ Библиографию по данному вопросу см. в [53, 58, 124—126].

ном процессе. Другие авторы [141] предложили протоно-диффузионный процесс ($D_{\text{H}^+} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$) электрохимического образования окисной пленки NiOOH . Виттенбах [142] приводит величину $D_{\text{H}^+} = 4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{с}$ (для диффузии H^+ при 25°C) и $E_a = 96 \text{ кДж/моль}$. Значения D_{H^+} для других соединений приведены ниже:

| Соединение | $\alpha\text{-FeOOH}$ | $\gamma\text{-AlOOH}$ | NiOOH | $\delta\text{-MnO}_2$ |
|---|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| $D_{\text{H}^+}, \text{ см}^2/\text{с}$ | $5,8 \cdot 10^{-17}$ [143, 144] | $5 \cdot 10^{-19}$ [145] | $10^{-10} \text{--} 10^{-11}$ [34] | $10^{-18} \text{--} 10^{-17}$ [139] |

Приведенные величины коэффициентов диффузии лежат в интервале между их значениями в растворе электролитов и в твердой фазе.

В электрохимических методах определения величины D_{H^+} принимают, что скорость редокс-процессов лимитируется только диффузией протонов. Однако авторы работ [146, 147], используя потенциостатическую методику изучения образования NiOOH при анодном окислении ионов Ni^{2+} , установили, что образование $\text{Ni}(\text{OH})_3$ управляет изменением природы поверхности при трехмерном росте кристалла. Заслуживает внимания обнаруженная связь между диффузией протонов и полупроводниковыми свойствами электрородов. По мнению Такехары с сотр. [148], поверхностная концентрация протонированных участков и вакансий в оксидах изменяется в результате реакции переноса заряда. Возникающий градиент концентрации протонов определяет скорость диффузии H^+ между поверхностью и объемом оксида.

а) *Специфика диффузии протонов* [12]. Электроны движутся гораздо быстрее, чем протоны и вызывают появление пространственного заряда, создающего электрическое поле ($\partial E / \partial r$), которое ускоряет поток ионов водорода (j_{H^+}) [149]. В работе [150] было найдено, что ток диффузии ионов H^+ будет равен:

$$j_{\text{H}^+} = D_{\text{H}^+} \frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial r} - \frac{D_{\text{H}^+}}{kT} [\text{H}^+] \frac{\partial E}{\partial r}. \quad (38)$$

где $\partial [\text{H}^+] / \partial r$ — градиент концентрации протонов в оксидной фазе, j_{H^+} — скорость потока ионов H^+ в оксид металла, D_{H^+} — коэффициент диффузии протонов в оксиде.

Из (38) было найдено:

$$j_{\text{H}^+} = D_{\text{H}^+} \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial r} \{1 + N_{\text{H}^+} [N_D \exp(E_D - E_F)/kT + N_0 \exp(E_F - E_0)/kT]^{-1}\} \quad (38a)$$

где N_D и N_{H^+} — плотности концентраций доноров и протонов в оксиде соответственно.

При анализе уравнения (38a) следует, что эффективный коэффициент диффузии протонов ($D_{\text{эфф}}$) в этом случае проходит через максимум по мере того, как N_{H^+} во времени увеличивается и приближается к величине N_D :

$$j_{\text{H}^+} = D_{\text{H}^+} \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial r} \left[1 + \frac{N_D}{N_{\text{H}^+} - N_D} \right] = \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial r} D_{\text{эфф}} \quad (39)$$

Полученный результат указывает, на то, что скорость проникновения протонов в оксидную фазу растет во времени и проходит через максимум.

3. Зависимость удельной скорости растворения оксидов от концентрации H^+ и кислот и от природы электролита

Изучение влияния концентрации кислот на скорость растворения оксидов было предметом многих исследований [2, 4, 12, 13, 17—20, 151—166]. Величина формального порядка реакции по ионам водорода (n_{H^+}) при растворении оксидных фаз равна $\sim 0,5$ (табл. 3). В случаях осложнения растворения процессами гидратации, окисления — восстановления, комплексообразования и другими факторами величина формально-

ТАБЛИЦА 3

Значение формального порядка реакции растворения оксидов металлов по ионам водорода (n_{H^+}) и кислоте (n_{HA})

| Оксид | Электролит | n_{H^+} | Оксид | HA | n_{HA} |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------------|--|---------------|
| MgO | HCl | 0,47 [167] | Fe ₂ O ₃ | HCl | 1,94 [18] |
| Fe ₂ O ₃ | HCl | 0,5±0,6 [48] | Fe ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 0,56 [18] |
| Fe ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 0,5±0,6 [48] | Fe ₂ O ₃ | HF | 1,06 [18] |
| Fe ₂ O ₃ | HNO ₃ | 0,5±0,6 [48] | Fe ₂ O ₃ | H ₃ PO ₄ | 0,59 [18] |
| Fe ₂ O ₃ | HClO ₄ | 0,5±0,6 [48] | Fe ₃ O ₄ | HCl | 2 [18] |
| Fe ₃ O ₄ | HCl | 0,5 [31] | BeO | HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ | 1 [154] |
| BeO | HCl | 0,47±0,53 [154] | MnO | H ₂ SO ₄ | 2 [160] |
| BeO | H ₂ SO ₄ | 0,68±0,70 [154] | Fe ₂ O ₃ | HCl | 2 [161] |
| V ₂ O ₅ | HClO ₄ | 0,5 [155] | Fe ₃ O ₄ | HCl | 3 [161] |
| Cr ₂ O ₃ | HClO ₄ | 0,46 [156] | Fe ₂ O ₃ | HCl | 2,4 [162] |
| Mn ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | —0,5 [157] | NiO | H ₂ SO ₄ , HNO ₃ | 1,0±0,1 [163] |
| α-Fe ₂ O ₃ | HNO ₃ | 0,65 [158] | Ni ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ , HNO ₃ | 1,0±0,1 [163] |
| Ni ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 0,5±0,2 [159] | NiO, Ni ₂ O ₃ | HCl | 0,6±0,1 [163] |
| MnO | H ₂ SO ₄ | 0,5 [160] | CuO | H ₂ SO ₄ | 1,0±0,1 [163] |

ТАБЛИЦА 4

Формальные порядки реакции по ионам H^+ (n_{H^+}) в зависимости от характера стадии, лимитирующей процесс растворения оксида металла *

| Лимитирующая стадия | n | v | z_- | $z_+ = 1$ | $z_+ = 2$ | $z_+ = 3$ | $z_+ = 4$ |
|---------------------------------|-----|-----|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $OH^- + H^+ \rightarrow HOH$ | 1 | 1 | -1 | $1/2$ | $2/3$ | $3/4$ | $4/5$ |
| $O^{2-} + H^+ \rightarrow OH^-$ | 1 | 1 | -2 | $1/3$ | $1/2$ | $3/5$ | $2/3$ |
| $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow HOH$ | 2 | 1 | -2 | $2/3$ | 1 | $6/5$ | $4/3$ |

* Расчет порядков проводился по уравнениям [2]: $i_M z_+ = k a_{H^+}^{n/v} \left(\frac{\beta_{+z_+}}{\beta_{+z_+} - \beta_{-z_-}} \right) = i_{OH^-} = k a_{H^+}^{n/v} \left(\frac{\beta_{-z_-}}{\beta_{+z_+} - \beta_{-z_-}} \right)$

го порядка реакции по кислоте принимает различные значения. При растворении оксида железа (III) в соляной и бромистоводородной кислотах $n_{HA} \approx 2$ [18], а в случае взаимодействия Fe₂O₃ с HClO₄ получено значение $n_{HA} = 0,9$ [18]. Найдено, что зависимость α от $t/t_{0,5}$ инвариантна относительно концентрации кислот [22]. В большинстве случаев формальный порядок реакции по кислотам не меняется в интервале значений α от 0,1 до 0,8 [22]. Это свидетельствует о том, что морфология границы раздела оксидная фаза/электролит при различных значениях α будет оставаться неизменной, а природа лимитирующей стадии в процессе не зависит от концентрации кислоты.

а) *Интерпретация порядка реакции по теории Вермилиа.* Согласно теории Вермилиа [72], механизм растворения оксидов электрохимический и состоит из двух параллельных реакций перехода ионов H^+ и M^{z+} из оксида в раствор. Подставив (23) в (21), найдем, что скорость выхода катионов (M) будет равна:

$$i_M = a_{H^+}^{\beta_{+z_+}/(\beta_{+z_+} - \beta_{-z_-})} \cdot k_{-z_-}^{\beta_{-z_-}/(\beta_{+z_+} - \beta_{-z_-})} / k_+^{\beta_{+z_+}/(\beta_{+z_+} - \beta_{-z_-})} \quad (40)$$

В табл. 4 приведены значения формальных порядков реакций по H^+ для различных лимитирующих стадий. Уравнение (40) не дает возможности объяснить формальный порядок реакции по другим ионам (Fe²⁺, Ni³⁺, Cu⁺, Mn²⁺), влияющим на скорость растворения соответствующих оксидов. При выводе уравнения (40) принято, что величина E является компромиссным потенциалом, а реакции (21) и (22) далеки от равновесия. Однако, согласно экспериментальным данным, скачок потенциала при этом следует считать квазиравновесным.

б) *Нахождение формального порядка реакции по ионам при растворении оксидов металлов на основе протонной теории.* Найдем, как изменяются формальные порядки по ионам в зависимости от природы потенциал-определяющей реакции. Если величина потенциала

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \exp \left(\frac{E^0 F}{RT} \right) \right\} \quad (41)$$

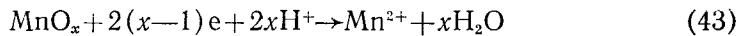
оксидов железа определяется реакцией $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, то скорость растворения найдем, подставив (41) в (35) при $\beta_+ = 0,5$; $z_+ = 1$; $m = 0,5$:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{\text{уд}} = k a_{\text{H}^+}^m a_{\text{Fe}^{2+}}^{(1-\beta_+)z_+} a_{\text{Fe}^{3+}}^{-(1-\beta_+)z_+} = k a_{\text{H}^+}^{0,5} a_{\text{Fe}^{2+}}^{0,5} a_{\text{Fe}^{3+}}^{-0,5} \quad (42)$$

Из уравнения (42) следует, что скорость растворения оксидов железа возрастает с повышением концентрации ионов H^+ и Fe^{2+} (формальный порядок реакций по Fe^{2+} равен $0,5 \pm 0,1$, а по Fe^{3+} составляет $-0,5 \pm 0,1$ [153]). Если потенциал

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}^{x/(x-1)} / a_{\text{Mn}^{2+}}^{[2(x-1)]-1})$$

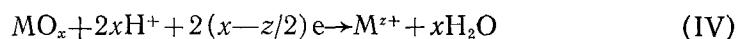
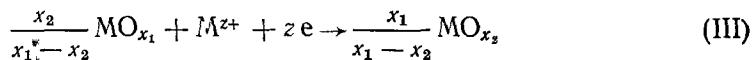
определяется реакцией



обратимой по ионам металла и водорода, то из уравнений (35) и (43) следует⁴:

$$k_t = k a_{\text{H}^+}^{m-x(1-\beta_+)z_+/(x-1)} \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}^{(1-\beta_+)z_+/2(x-1)}$$

Формальный порядок реакции по ионам H^+ и Mn^{2+} зависит от стехиометрического состава оксида. При $x=1,5$ в Mo_x формальный порядок реакции по ионам H^+ равен $-0,5$, а по Mn^{2+} он составляет $+0,5$. При $x=2,0$ формальные порядки реакции по этим ионам составят $+0,1$ и $+0,25$ соответственно. При этом скорость растворения оксида зависит от x , а константа скорости реакции имеет минимальное значение при $x \approx 2$. Выражения для определения формального порядка по ионам H^+ и M^{z+} для других вариантов потенциал-определяющих реакций приведены ниже:



| Реакция | n_{H^+} | $n_{\text{M}^{z+}}$ |
|---------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| (III) | m | $-(1-\beta_+)z_+$ |
| (IV) | $m - \frac{(1-\beta_+)z_+x}{(x-z/2)}$ | $\frac{(1-\beta_+)z_+}{2(x-z/2)}$ |

в) *Влияние анионного состава электролита и комплексообразования на удельную скорость растворения оксидов в кислых средах и комплексонах.* Добавление в электролит анионов и образование прочных комплексов ускоряет процесс растворения оксидов металлов. Известно [168], что выщелачивание куприта в H_2SO_4 происходит быстрее, чем в растворе HClO_4 , поскольку сульфатный комплекс двухвалентной меди прочнее перхлоратного. При изучении растворения α -окиси железа (III) в минеральных кислотах обнаружено [19, 48], что формальные порядки по анионам равны 0,72 для Cl^- ; 0,35 для SO_4^{2-} ; 0,30 для NO_3^- ; 0,02 для ClO_4^- . Скорость растворения можно представить [19] в виде:

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k [\text{H}^+]^{0,5} [\text{A}^{z-}]^m$$

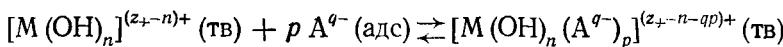
⁴ При постоянном потенциале $n_{\text{H}^+} = m$, а порядок реакции по Mn^{2+} равен нулю.

При исследовании влияния трилона Б и оксиэтилидендиfosфоновой кислоты (ОЭДФ) на скорость растворения оксидов железа и марганца установлено, что комплексообразование приводит к увеличению интенсивности процесса. Логарифм константы скорости растворения Fe_3O_4 или Fe_2O_3 линейно возрастает с увеличением логарифма константы устойчивости комплекса железа (III) с анионом электролита [19]. С этой закономерностью согласуются данные других работ [153, 154, 168].

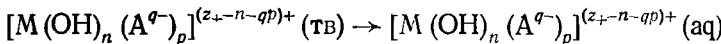
Более быстрое выщелачивание BeO [154] и растворение титановых минералов [169] в H_2SO_4 по сравнению с соляной кислотой свидетельствует о влиянии анионов на кинетику указанных процессов и объясняется способностью анионов SO_4^{2-} к образованию более прочных комплексов с ионами бериллия и титана. Влияние анионов на потенциал и скорость растворения UO_2 обсуждалось в работе [30]. Однако скорость растворения оксидов NiO , Ni_2O_3 и CuO в комплексонах, дающих с ионами металлов прочные комплексы, уменьшается с повышением концентрации лиганда.

При объяснении влияния анионов на растворение оксидов металлов существует два подхода.

Механизм сопряженного влияния катионов и анионов. Согласно теории, предложенной Вермилиа [12, 72], ускорение растворения оксидов под влиянием анионов и процесса комплексообразования происходит за счет облегчения выхода катионов из кристаллической решетки оксида, согласно уравнениям, отражающим как адсорбцию и взаимодействие лигандов с ионом металла:

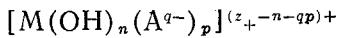


так и последующий переход образовавшегося комплекса в раствор:



где A^{q-} — анион с зарядом $q-$, A^{q-} (адс) — адсорбированные на окисной фазе анионы, p — координационное число иона металла, n — число ионов OH^- , координированных вокруг иона M^{z+} .

Зависимость скорости растворения оксида от концентрации протонов и анионов для комплекса



по Вермилиа [72] будет равна:

$$i = k a_{\text{H}^+}^{\frac{\beta_+(z+n-qp)}{\beta_+(z+n-qp)-\beta_{-z-}}} \cdot a_{\text{A}^{q-}}^{\frac{\beta_{-z-qp}}{\beta_+(z+n-qp)-\beta_{-z-}}} \quad (44)$$

Из уравнения (44) получают теоретический порядок реакции по ионам H^+ и A^{q-} . Известные литературные данные представлены в табл. 5.

Теория Вермилиа позволила лишь установить связь между константой устойчивости комплекса, образуемого катионом металла с лигандом, и скоростью растворения оксида. Эта теория нуждается в дальнейшей разработке, так как имеется ряд экспериментальных данных, которые она не позволяет объяснить.

1. Согласно представлениям Вермилиа [19, 48], лимитирующая стадия процесса сводится к выходу катиона из решетки (т. е. при сдвиге значений E в положительную область должен ускоряться процесс растворения оксида, в то время как экспериментально установлено⁵, что скорость процесса лимитируется выходом кислорода (OH -группы) или внедрением протона в оксидную фазу (так как сдвиг потенциала в катодную область увеличивает скорость растворения большинства оксидов)).

⁵ Имеются и другие доказательства того, что лимитирующая стадия сводится к переходу протона в оксидную фазу (см. с. 1805).

ТАБЛИЦА 5

Теоретические значения порядков реакции по ионам водорода (n_{H^+}), анионам (n_{Aq^-}) и частицы, переход которых лимитирует скорость растворения оксидов металлов [12]

| Оксид | n_{H^+} | n_{Aq^-} | | | |
|-------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| | | ClO_4^- | Cl^- | SO_4^{2-} | NO_3^- |
| $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ | 0,50 | 0,02; $Fe(OH)_2^+$ | 0,72; $FeCl_2^+$ | 0,35; $FeSO_4^+$ | 0,30; $Fe(OH)NO_3^+$, $Fe(NO_3)_2$ |
| $Cr_2O_3 \cdot 3,6H_2O$ | 0,46 | ~ 0 ; $Cr(OH)_2^+$ | 0,27; $Cr(OH)Cl^+$, $CrCl_2^+$ | 0,29; $CrSO_4^+$ | — |
| $NiO \cdot nH_2O$ | 0,56 | ~ 0 ; $NiOH^+$ | — | — | — |

ТАБЛИЦА 6

Зависимость кинетических параметров процесса растворения оксида железа (III) от природы кислоты (при 50° С)

| Кислота | $t_{0,5}$, мин | $\alpha_{\text{макс}}$ | $E_{Fe(III)A/Fe(II)A \cdot B}$ [174] | Уравнение (46) | | Уравнение (48) | | |
|-----------|-----------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---|-------------------|--------------|
| | | | | $10^7 k_i$, см/мин | $10^7 k_i$, см/мин | $10^{-2} k_g$, см $^{-2}$.мин $^{-1}$ | $A \cdot 10^{-4}$ | $\tau_{0,5}$ |
| HF | 246 | 0,25 | 0,55 | 126 | 103,7 | 122,30 | 5,0 | 0,17 |
| H_3PO_4 | 360 | 0,12 | 0,59 | 86 | 33,3 | 49,49 | 63,0 | 0,08 |
| HCl | 522 | 0,15 | 0,64 | 59,3 | 28,7 | 21,67 | 32,0 | 0,10 |
| H_2SO_4 | 1 860 | 0,21 | 0,68 | 16,6 | 11,3 | 2,67 | 10,0 | 0,14 |
| HBr | 4 200 | 0,30 | 0,75 | 7,4 | 7,9 | 0,37 | 2,0 | 0,22 |
| $HClO_4$ | 30 000 | 0,15 | 0,78 | 1,03 | 0,5 | 0,38 | 32,0 | 0,10 |

Приложения: $t_{0,5}$ — время растворения половины навески оксида; константы скорости (k_i) по уравнению (42) рассчитаны для 1 M растворов кислот, $\tau_{0,5}$ — величина, пропорциональная времени для глубины протекания $\alpha = 0,5$ ($\tau_{0,5} = k_i \cdot t_{0,5}$).

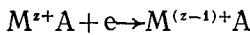
2. Для оксидов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 , MnO , Mn_2O_3 установлено, что соответствующие добавки катионов (сильных восстановителей — Fe^{2+} , Mn^{2+}) в кислоту повышают скорость растворения оксидной фазы [31, 160, 166], что противоречит обсуждаемой теории, поскольку адсорбируется не анион (в соответствии с представлениями Вермилиа), а катион [48].

3. Теория не позволяет объяснить причину замедления процесса растворения оксидов марганца и железа в кислых средах при введении в электролит MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и других анионов, являющихся окислителями по отношению к ионам Fe^{2+} и Mn^{2+} соответственно.

4. Теория не дает возможности объяснить уменьшение скорости растворения некоторых оксидов (CuO , Cu_2O , NiO , Ni_2O_3) при повышении концентрации комплексонов (трилона Б, ОЭДФ).

5. Сильный комплексообразователь, каким является *o*-фенантролин, по мнению Вермилиа, должен ускорять процесс растворения оксидной фазы, в то время как в эксперименте наблюдается замедление растворения оксидов железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) при введении в раствор указанного реагента.

Электронно-протонный механизм влияния анионов и комплексообразования. Согласно ему, влияние анионов и комплексообразования сводится к изменению величины E оксидного электрода. Поскольку на границе раздела значение потенциала определяется реакцией



то в зависимости от природы лиганда A , наблюдается сдвиг потенциала как в катодную, так и в анодную области.

В водных растворах трилона Б величина стандартного редокс-потенциала реакции $\text{Fe}^{\text{III}}\text{ЭДТА} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{ЭДТА}$ составляет +0,14 В [170], а в случае систем, содержащих *o*-фенантролин, значение E равно +1,2 В (при pH 0) [171]. С ионами железа эти лиганды образуют прочные комплексы. Считают, что $\text{p}K_{\text{Fe}(\text{II}),\text{L}}=14,26$; $\text{p}K_{\text{Fe}(\text{III}),\text{L}}=25,1$; $\text{p}K_{\text{Fe}(\text{phen}),2+}=21,3$.

В эксперименте наблюдают различные эффекты (в трилоне Б с повышением концентрации лиганда имеет место ускорение процесса растворения оксида, а в *o*-фенантролине — замедление), которые доказывают решающую роль потенциала среды в кинетике растворения оксидной фазы.

Повышение скорости растворения оксида железа в ряду: $\text{HClO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{HBr} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{HF}$ [19, 153] в зависимости от анионного состава электролита объясняется изменением величины потенциала [153]

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{общ}}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{общ}}} + \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{1}{\gamma_{\text{ox}}} - \ln \frac{1}{\gamma_{\text{red}}} \right)$$

реакции $\text{Fe}^{\text{III}}\text{A} + \text{e} = \text{Fe}^{\text{II}}\text{A}$, лимитирующей переход протонов из раствора кислоты в оксид (Fe_2O_3) [174]. Подставив (44) в (35), найдем, что скорость растворения оксида железа (III) определяется выражением вида

$$k_i = k a_{\text{H}^+}^m a_{\text{Fe}(\text{II})}^{(1-\beta_+)z+} a_{\text{Fe}(\text{III})}^{-(1-\beta_+)z+} \left[\sum_{n=0}^q (K_{\text{red}})_n [\text{A}]^n / \sum_{i=0}^q (K_{\text{ox}})_i [\text{A}]^i \right]^{-(1-\beta_+)z+} \quad (45)$$

$$\frac{1}{\gamma_{\text{ox}}} = \sum_{i=0}^q (K_{\text{ox}})_i [\text{A}]^i; (K_{\text{ox}})_0 = 1; \frac{1}{\gamma_{\text{red}}} = \sum_{n=0}^q (K_{\text{red}})_n [\text{A}]^n; (K_{\text{red}})_0 = 1$$

где γ_{ox} и γ_{red} — доли ионов трех- и двухвалентного железа, не связанных в комплекс; K_{ox} и K_{red} — константы устойчивости комплексов с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно.

Из (45) следует, что при $z_+=1$ и $\beta_+=0,5$ константа скорости (k_i) линейно зависит от разности констант устойчивости комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ с анионом электролита. Расчетные величины порядков реакции по ионам Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ соответствуют экспериментальным значениям.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 6 [153].

Комплексоны, сдвигающие стационарное значение E в катодную область, стимулируют процесс растворения оксидов (Mn_2O_3 , MnO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и др.). Чем больше значение разности ($pK_{Fe(II),\text{ЭДТА}} - pK_{Fe(II),\text{ЭДТА}} = -10,74$ [175]), тем выше скорость растворения оксида железа. Причина замедления процесса растворения оксидов меди и никеля с ростом концентрации комплексонов в растворе заключается в том, что указанные лиганды смещают потенциалы оксидных электродов в катодную область. Для увеличения скорости растворения этих оксидов требуется сдвиг потенциала в анодную область. Электронно-протонный механизм позволяет объяснить все кинетические закономерности растворения оксидов металлов, наблюдаемые в эксперименте.

4. Влияние подготовки образца и условий эксперимента

На кинетику растворения оксидов влияют способ приготовления образцов [176], природа дефектов [107], состояние поверхности [177], адсорбция ионов из растворов [107]. При растворении NiO в серной кислоте найден [107] индукционный период, длительность которого возрастает по мере увеличения срока хранения образца на воздухе, что связано с уменьшением как количества дефектов, так и электропроводности образца. При увеличении давления кислорода индукционный период растворения оксида никеля (II) уменьшается, что обусловлено повышением числа вакансий Ni^{3+} . При растворении оксидов меди, железа, никеля добавление окислителей (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$) и восстановителей (Fe^{2+} , I^-) в раствор электролита изменяет время индукционного периода [31, 109, 176]. В присутствии этих ионов, проявляющих в кислой среде окислительные свойства, концентрация дефектов (Ni^{3+}) в NiO понижается. Узлы пересечения дислокаций на поверхности кристаллов представляют собой те центры, на которых начинается процесс растворения. Скорость растворения NiO и Fe_2O_3 уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания образца от 700 до 1000°C, так как термообработка понижает число дефектов и приводит к уменьшению эффективной поверхности растворения [107, 178, 179].

Анизотропия растворения оксидов металлов. Поликристаллы характеризуются ориентационной неоднородностью свойств, поэтому изменение характера кинетической кривой во времени иногда связывают с неравномерностью растворения поверхности образца. Такой случай наблюдается при растворении в кислоте TiO_2 [180], $FeOOH$ [181], Fe_2O_3 [182, 183] и Al_2O_3 [184]. Для каждой плоскости кристаллов α - Al_2O_3 характерны определенная форма и ориентация ямок травления [185].

В [4] показано, что по сравнению с другими базовой плоскостью (0001) в случае как α - Al_2O_3 , так и α - Fe_2O_3 выщелачивается в кислотах гораздо быстрее. Фигуры травления определяются дефектами кристаллов, зависят от анионного состава раствора и от природы кислоты и обладают различной геометрией, зависящей от ориентации грани [4]. Показано [186], что скорость растворения образца поликристалла зависит от соотношения между его размерами и величиной зерен, в него входящих. При химическом травлении кристаллов установлена [187, 188] повышенная реакционная способность в местах дислокаций. Обзор исследований, выполненных в этом направлении, приведен в [126].

5. Зависимость характера растворения от природы химической связи в оксидах и от легирования образца

Согласно [2], процессы, связанные с растворением оксидов (см. рис. 3) делятся на три класса:

- 1) неокислительное растворение (BeO , CdO , Al_2O_3);

- 2) растворение оксидов (CuO , NiO , UO_2), ускоряемое окислительными процессами [30, 107–110] и анодной поляризацией [30, 107, 110];
- 3) растворение оксидов (Fe_2O_3 , MnO_2), ускоряемое процессами восстановления [31] и катодной поляризацией [152].

Процесс растворения оксидов металлов в кислотах является многостадийным. Лимитирующей стадией может быть как твердофазный процесс [189, 190], так и реакция в растворе электролита (как это было показано для оксида цинка [191]). В оксиде с ионным характером связей процесс растворения протекает по твердофазному механизму. Переход ионов в раствор электролита здесь происходит без изменения степени окисления катионов и анионов. Легирование и примеси в таких оксидах слабо влияют на скорость их растворения. Легирование ZnO оксидами Li_2O или Al_2O_3 не изменяет скорости их растворения в HCl [192].

В оксидах с более выраженным ковалентным характером связи легирование влияет на скорость растворения. Введение в NiO ионов Li^+ приводит к увеличению скорости растворения образца, что связано с увеличением электропроводности этого оксида [107, 149, 193]. Повышение электропроводности [193, 194] приводит к увеличению тока обмена потенциал-определяющей реакции и возрастанию скорости диффузии H^+ в оксид. Аналогичный эффект наблюдается при легировании Fe_2O_3 ионами Ti^{4+} [193].

В случае растворения ионных кристаллов (BeO , ZnO) в H_2SO_4 свойства раствора играют более важную роль, чем свойства твердой фазы. При растворении ковалентных оксидов структура твердой фазы (объемный заряд, различные поверхностные состояния, а также специфическая адсорбция) определяют химизм растворения.

6. Влияние температуры электролита на скорость растворения оксидов

При исследовании влияния температуры на процессы растворения оксидов в кислотах установлено, что скорость растворения сильно возрастает с ростом температуры электролита. Энергия активации процесса достигает ~ 80 – 90 кДж/моль (см. табл. 7), что совпадает с полученной для твердофазного восстановления оксидов железа при использовании в качестве восстановителей H_2 , CO и других [206, 207]. Порядок этих величин близок к значению энергии активации диффузии протона в оксидную фазу [208]. Высокая энергия активации растворения связана с протеканием гетерогенных процессов, лимитирующая стадия которых лежит в кинетической области [20, 31, 153, 209]. Природа лимитирующей стадии остается без изменения при повышении температуры электролита.

VII. МОДЕЛИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ЧАСТИЦЫ

Увеличение скорости процесса растворения оксидов во времени объясняется изменением величины поверхности образца за счет травления. Для интерпретации кинетики процесса во времени можно предложить ряд моделей, описывающих развитие фронта реакции в ходе взаимодействия образца с электролитом и позволяющих определить явный вид функции $f(\alpha)$ (1). Представляет интерес обсудить общие закономерности процесса растворения частиц оксида, когда они постоянно находятся в реакционном сосуде во взвешенном состоянии и подвергаются воздействию на них электролита. Изменение площади поверхности при растворении оксидов описывается различными закономерностями в зависимости от исходной геометрии образцов. Если исходный оксид можно представить в виде плоской пластинки (электрода), и растворение ее идет равномерно, то доля растворенного вещества будет изменяться линейно в зависимости от времени: $\alpha = k_i t / r_0$.

Для случая, когда величина поверхности изменяется в процессе растворения неравномерно, явный вид такой функции пока не установлен.

ТАБЛИЦА 7

Эффективные энергии активации (E_a , кДж/моль) процессов растворения окислов металлов в растворах кислот

| Оксид | Кислота | E_a | Оксид | Кислота | E_a | Оксид | Кислота | E_a | Оксид | Кислота | E_a |
|--------------------------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| Fe ₂ O ₃ | HCl | 95,8 [4] | Fe ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 91,6 [19] | Fe ₂ O ₃ | HNO ₃ | 76,1 [19] | Fe ₂ O ₃ | HClO ₄ | 80,3 [19] |
| NiO | HCl | 72,0 [109] | Ni ₂ O ₃ | HCl | 70,3 [109] | Fe ₂ O ₃ | HCl | 113,0 [162] | Cu ₂ O | H ₂ SO ₄ | 54,4 [163] |
| Cu ₂ O | H ₂ SO ₄ | 96,2 [163] | CuO | H ₂ SO ₄ | 54,4 [163] | CuO | H ₂ SO ₄ | 96,2 [163] | Ni ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 143,5 [176] |
| Fe ₂ O ₃ | HCl | 90,4 [180] | Fe ₂ O ₃ | HClO ₄ | 87,0 [180] | Fe ₂ O ₃ | HCl | 41,8 [195] | Fe ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 53,6 [195] |
| Fe ₂ O ₃ | HNO ₃ | 44,4 [195] | Fe ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 87,9 ± 4,2 [196] | Fe ₂ O ₃ | HF | 51,5 [197] | TiO | H ₂ SO ₄ | 62,8 [198] |
| Ti ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 87,9 [198] | Ti ₃ O ₅ | H ₂ SO ₄ | 75,3 [198] | Al ₂ O ₃ | HCl | 47,3 [199] | Al ₂ O ₃ | HNO ₃ | 47,7 [199] |
| Cr ₂ O ₃ | HF | 43,1 [199] | Cr ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 47,7 [200] | Cr ₂ O ₃ | 8 M H ₂ SO ₄ + + 40% ацетона | 35,1 [200] | ZnO | HCl | 37,8 [201] |
| Mn ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | 78,7 [202] | NpO ₂ | HClO ₄ | 77,0 [203] | UO ₂ | H ₂ SO ₄ | 75,3 [204] | TiO _{0,8} | H ₂ SO ₄ | 75,7 [205] |
| TiO _{0,8} | H ₂ SO ₄ | 72,0 [205] | TiO _{0,8} | H ₂ SO ₄ | 56,9 [205] | TiO _{0,8} | H ₂ SO ₄ | 55,6 [205] | TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 89,4 [205] |
| TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 65,7 [205] | TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 55,6 [205] | TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 92,5 [205] | TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 49,0 [205] |
| TiO _{0,9} | H ₂ SO ₄ | 77,0 [205] | TiO _{1,0} | H ₂ SO ₄ | 85,4 [205] | TiO _{1,0} | H ₂ SO ₄ | 80,8 [205] | TiO _{1,0} | H ₂ SO ₄ | 55,2 [205] |
| TiO _{1,0} | H ₂ SO ₄ | 49,0 [205] | TiO _{1,1} | H ₂ SO ₄ | 159,0 [205] | TiO _{1,1} | H ₂ SO ₄ | 80,8 [205] | TiO _{1,1} | H ₂ SO ₄ | 61,5 [205] |
| TiO _{1,1} | H ₂ SO ₄ | 59,8 [205] | TiO _{1,2} | H ₂ SO ₄ | 190,4 [205] | TiO _{1,2} | H ₂ SO ₄ | 79,5 [205] | TiO _{1,2} | H ₂ SO ₄ | 60,7 [205] |
| TiO _{1,2} | H ₂ SO ₄ | 98,3 [205] | TiO _{1,3} | H ₂ SO ₄ | 63,6 [205] | TiO _{1,3} | H ₂ SO ₄ | 94,6 [205] | — | — | — |

Если частица имеет сферическую форму, то зависимость доли растворенного оксида от времени будет описываться следующими уравнениями:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_i t}{r_0}; \frac{\partial \alpha}{\partial t} = (k_i/r_0)(1 - \alpha)^{2/3} \quad (46)$$

Эти уравнения были выведены в предположении, что происходит равномерное растворение частицы; однако чаще всего происходит неравномерное растворение частиц оксидного образца. Ниже дается описание одной из формальных гетерогенных моделей, которая показывает развитие неравномерного фронта реакции в ходе взаимодействия частицы с кислотой.

Кинетические теории растворения оксидов, учитывающие образование активных центров на поверхности сферических оксидных фаз, основываются на применимости математического аппарата, предложенного Дельмоном и Мампелем [210]. Скорость растворения, согласно данной теории, определяется двумя параметрами: константой скорости возникновения зародышей — активных центров растворения (k_g) и константой скорости их растворения (k_i). Связь между α и t была предложена в [210]. Объем сферической частицы радиусом r_0 равен сумме объемов слоев, имеющих толщину dx и находящихся на расстоянии x от поверхности. Объем одного растворяющегося слоя равен $\beta(x, t)$ и представляет сумму растворенных объемов каждой сферы, деленных на исходный объем $4/3\pi r_0^3$:

$$\alpha = \int_0^{r_0} \frac{3(r_0 - x)^2}{r_0^3} \beta(x, t) dx = \frac{3}{r_0} \int_0^{r_0} \left(1 - \frac{x}{r_0}\right)^2 \beta(x, t) dx \quad (47)$$

Из теории гетерогенной кинетики величина $\beta(x, t)$ будет определяться соотношением Пуассона [211]

$$\beta(x, t) = 1 - \exp(-S\gamma)$$

где $\gamma = r_0^2 k_g / (r_0 - x)^2 = N(\theta, x)$ — количество центров растворения возникающих на поверхности сфер радиусом $(r_0 - x)$ в момент времени θ ;

$$S = \pi \left(\frac{r_0 - x}{r_0} \right) [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2]$$

— поверхность растворенного сегмента радиусом $(r_0 - x)$. Используя новые параметры

$$A = 4\pi r_0^3 k_g / k_i t; \tau = k_i t / r_0; \xi = x / r_0$$

уравнение (47) приводим к виду:

$$\alpha = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1 - \xi)^2 \exp \left(-\frac{A}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1 - \xi} d\xi \right) \quad (48)$$

Соотношение (48) не имеет аналитического решения. Для расчета кинетических параметров используют табулированные значения этой функции в зависимости от τ и A [210]. Расчет величин k_i и k_g сводится к определению $\tau_{0.5}$, A и $t_{0.5}$. Нахождение A сводится к наложению графика экспериментальных данных, построенных в координатах $\alpha - (t - t_i) / (t_{0.5} - t_i)$ на сетку теоретических кривых (в тех же координатах) для различных значений A . По величине A (табличные величины [210]) находят $\tau_{0.5}$ для $\alpha = 0.5$ [210]. Величины k_i и k_g определяют по формулам

$$k_i = r_0 \frac{\tau_{0.5}}{t_{0.5} - t_i}; k_g = A k_i / 4\pi r_0^3$$

Обычно k_i значительно меньше значения k_g , т. е. процесс лимитируется скоростью растворения каждого активного центра. При $A \rightarrow \infty$ зависимость α от t описывается выражением, которое используют для анализа

кинетики растворения оксидов:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_i t / r_0$$

Протонная теория растворения, учитывающая образование активных зародышей в объеме сферических частиц оксидов. Для объяснения аномально быстрого растворения оксидов существует другая теория, согласно которой увеличение числа активных центров (зародышей) в объеме оксида происходит за счет диффузии атомов Н [166]. При растворении наблюдается питеобразное разветвление зародышей в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Различают две стадии процесса — возникновение зародышей и их растворение [166, 212]. Впереди продвигающейся поверхности раздела фаз оксид/электролит существуют зародыши (N_0), для активации которых необходимо, чтобы они реагировали с адсорбированным водородом, диффундирующими с поверхности оксидной фазы. Активные центры обычно образуются в узле дислокаций. Атомы водорода могут диффундировать вдоль дислокаций в соседние центры, образуя новые активные центры (N) [212]. Эти предположения соответствуют данным по адсорбции протонов и последующей их диффузии в объем оксидной фазы и согласуются с представлениями, развиваемыми в работах Луковцева и сотр. [120].

Связь между α и t была найдена из следующих предположений:

а) скорость образования зародышей ($\partial N / \partial t$) ₀ прямо пропорциональна произведению числа потенциальных центров ($N_0 - N$), имеющихся в данный момент времени θ , на кажущуюся степень превращения с учетом их перекрывания и поглощения (α_f) [213]:

$$\partial N / \partial t = k (N_0 - N) \alpha_f = -k (N_0 - N) \ln(1 - \alpha) \quad (49)$$

где α_f связана с реальной степенью превращения α (согласно формуле Пуассона) соотношением

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha) = \int_0^t S(\theta, x) N(\theta, x) d\theta$$

где $N(\theta, x)$ — количество активных центров на единице поверхности сферы (в момент времени θ), наблюдающейся на глубине x от поверхности оксида; $S(\theta, x)$ — размер сегмента, который вырезает активный центр в сфере, находящейся на поверхности оксида;

б) скорость растворения оксидов прямо пропорциональна произведению числа активных центров на непрореагировавшую долю оксида ($1 - \alpha$) (а не просто $\partial \alpha / \partial t = kN$, как у Проута и Томпканса [214]):

$$\partial \alpha / \partial t = kN(1 - \alpha) \text{ или } \partial \alpha_f / \partial t = k_1 N \quad (50)$$

Приняв, что потенциальные центры в большом избытке, из уравнений (49) и (50) находим α_f :

$$\partial \alpha_f / \partial t = kN$$

$$\partial N / \partial t = k_1 N_0 \alpha_f \text{ или } \partial^2 \alpha_f / \partial t^2 - k_1 k N_0 \alpha_f = 0 \quad (51)$$

Решением дифференциального уравнения (51) является функция:

$$\alpha_f = A \operatorname{sh} k_i t$$

Отсюда получаем уравнение вида:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \operatorname{sh}(k_i t); \quad \partial \alpha / \partial t = A k_i (1 - \alpha) [A^2 + \ln^2(1 - \alpha)]^{1/2} \quad (52)$$

где $k_i = (k_1 k N_0)^{1/2}$

* * *

Проведенное в обзоре количественное сопоставление факторов, влияющих на скорость растворения оксидов металлов в кислотах, позволило выявить определяющую роль градиента концентраций протонов и электронов (потенциала) на кинетику этого процесса. В настоящее время знания о кинетике и механизме растворения оксидных фаз достигли такого состояния, при котором будущие успехи будут зависеть от даль-

нейшей детализации описания электрохимических процессов на границах раздела фаз оксид/раствор.

Отметим, что еще недостаточно изучены механизм процесса растворения оксида металла и природа лимитирующей стадии. Классические теории растворения ионных кристаллов нуждаются в дальнейшей разработке, так как пока они не позволяют объяснить влияние комплексонов на кинетику растворения полупроводниковых оксидов (CuO , NiO , Ni_2O_3 и других оксидных образцов); кроме того, для подавляющего большинства оксидов металлов предстоит объяснить природу потенциал-определяющих реакций на границе раздела твердой и жидкой фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новаковский В. М. В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1973, т. 2, с. 5.
2. Diggle J. W. In: Oxides and Oxide Films, v. 2. New York: Marcel Dekker, 1973, p. 281.
3. Valverde N. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 80, S. 333.
4. Уоррен И. Г., Девуист Е. В кн.: Гидрометаллургия/Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Металлургия, 1978, с. 47.
5. Громов В. В. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 578.
6. Haruyama S., Tsuru T., Zaitsu T. In: Proc. I Soviet-Japanese Seminar on Corrosion and Protection of Metals./Ed. by Ya. M. Kolotyrkin. М.: Nauka, 1979, p. 144.
7. Habashi F. In: Principles of Extractive Metallurgy, v. 2, New York—London—Paris: Gordon and Breach, 1970, p. 57.
8. Jones C. F., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S. Proc. Roy. Soc., 1981, v. A 374, № 1756, p. 141.
9. Бигорчик Е. М., Шейнин А. Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, 1971, с. 44.
10. Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975, с. 5.
11. Хейман Р. Б. Растворение кристаллов (Теория и практика). Л.: Недра, 1979, с. 9.
12. Seo M., Sato N. Boshoku Gijutsu (Corr. Eng.), 1976, v. 25, № 3, p. 161.
13. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977, с. 7.
14. Roman F., Garzón A. Rev. Soc. Quim. Mex., 1981, v. 25, p. 447.
15. Garzon A., Roman F. Ibid., 1982, v. 26, p. 73.
16. Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S. Chem. Austral., 1982, v. 49, № 6, p. 241.
17. Громов В. В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М.: Атомиздат, 1976, с. 7.
18. Azuma K., Kometani H. J. Mining Met. Inst. Japan, 1963, v. 79, p. 904.
19. Azuma K., Kometani H. Trans. Metall. Soc. AIME, 1964, v. 230, p. 853.
20. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 503.
21. Барре П. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1976, с. 177.
22. Горичев И. Г., Киприянов Н. А., Вайнман С. К., Шевелев Н. П. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 49.
23. Nernst W. Z. phys. Chem., 1904, B. 47, S. 52.
24. Kabai J. Mag. kém. folyóirat, 1964, v. 70, № 4, p. 165.
25. Kabai J. Ann. Univ. sci. Budapest, Sect. Chim., 1969, v. 11, p. 157.
26. Kabai J. Mag. kém. folyóirat, 1970, v. 76, p. 505.
27. Kabai J. Ann. Univ. sci. Budapest, Sect. Chim., 1966, v. 8, p. 43.
28. Engell H. J. Z. Elektrochem., 1956, B. 60, S. 905.
29. Engell H. J. Z. phys. Chem. (Neue Folge), 1956, B. 7, № 3/4, S. 158.
30. Nicol M. J., Needes C. R. S., Finkelstein N. P. In: Leaching and Reduction in Metallurgy/Ed. by A. R. Burkin. London: The Inst. of Min. and Metallurgy, 1975, p. 1.
31. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 508.
32. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1982, т. 18, с. 3.
33. Двойной слой и электродная кинетика/Под ред. В. Е. Казаринова. М.: Наука, 1981, с. 133.
34. Луковцев П. Д. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 379.
35. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965 с. 26.
36. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980, с. 19.
37. Физика поверхности полупроводников/Под ред. Г. Е. Пикуса. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 359.

38. *Kingston R. H., Neustadter S. F.* J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 718.
39. *Kenneth L. H., Allen J. B.* J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. 215.
40. Ротенберг З. А., Джавришвили Т. В., Плесков Ю. В., Асатиани А. Л. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1803.
41. *Kung H. H., Jarrett H. S., Sleight A. W., Ferretti A. J.* Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2463.
42. *Watanabe T., Fujishima A., Honda Ken-ichi.* Chem. Letters, 1974, p. 897.
43. *Rouse T. O., Weininger J. L.* J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 184.
44. *Butler M. A., Nasby R. D., Quinn R. K.* Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 1011.
45. *Lohmann F.* Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, B. 70, S. 428.
46. *Möllers F., Memming R.* Ibid., 1972, B. 76, S. 469.
47. *Quinn R. K., Nasby R. D., Baughman R. J.* Mater. Res. Bull., 1976, v. 11, p. 1011.
48. *Seo M., Sato N.* Bashoku Gijutsu (Corr. Eng.), 1975, v. 24, p. 399.
49. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 728.
50. Colloid Science, v. 1. Irreversible Systems/Ed. by H. R. Kruyt. New York: Elsevier Press, 1952.
51. *Parks G. A.* Chem. Rev., 1965, v. 65, p. 177.
52. *Tewari P. H., Campbell A. B.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 55, p. 531.
53. *Wright H. J. L., Hunter R. J.* Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 1183.
54. *Healy T. W., Herring A. P., Feurstenau D. W.* J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, p. 435.
55. *Lange E. Z.* Elektrochem. angew. phys. Chem., 1951, B. 55, S. 76.
56. *Parsons R.* In: Modern Aspects of Electrochemistry, v. 1/Ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway. London: Butterworth, Sci. Publ., 1954. p. 103.
57. *Levine S., Smith A. L.* Disc. Faraday Soc., 1971, v. 52, p. 290.
58. *Yates D. E., Levine S., Healy T. W.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1807.
59. *Ahmed S. M.* In: Oxides and Oxide Films, v. 1/Ed. by J. W. Diggle. New York: Marcel Dekker, 1972, p. 319.
60. *Parks G. A.* Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Washington: Am. Chem. Soc., 1967, p. 121; 279; 299.
61. Горичев И. Г., Ключников Н. Г. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 114.
62. Jaenicke W. Z. Elektrochem., 1952, B. 56, S. 473.
63. Jaenicke W., Haase M. Ibid., 1959, B. 63, S. 521.
64. Tanaka N., Tamamushi R. Electrochim. Acta, 1964, v. 9, p. 963.
65. Горичев И. Г., Ашхаруда Ф. Г. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 524.
66. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. Там же, 1978, т. 52, с. 2654.
67. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1974, вып. 7, ч. 1, с. 10; 1974, вып. 7, ч. 2, с. 8.
68. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иоффе З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952, с. 278.
69. Некрасов Н. И. Ж. физ. химии, 1938, т. 11, с. 84.
70. Рабинович В. А. Докл. АН ССР, 1955, т. 103, с. 305.
71. Захарьевский М. С. Оксредметрия. Л.: Химия, 1967, с. 22.
72. Vermilyea D. A. J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 1067.
73. Dewald J. F. Bell Systems Techn. J., 1960, v. 39, p. 615.
74. Vanden Berghe R. A. L., Gomes W. P. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 481.
75. Freund T. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 468.
76. Tsuru T., Zaitsu T., Haruyama S. Denki Kagaku (Electro-Chemistry and Industrial Physical Chem.), 1977, v. 45, p. 405.
77. Allen P. D., Hampson N. A., Bignold G. J. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 99, p. 299.
78. Allen P. D., Hampson N. A., Bignold G. J. Ibid., 1980, v. 111, p. 223.
79. Сагоян Л. Н. Изв. АН Арм. ССР. Сер. хим. наук, 1964, т. 17, № 1, с. 3.
80. Алешикевич С. А., Сагоян Л. Н. Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 1147.
81. Шишкин Н. В. Ж. общ. химии, 1951, т. 21, с. 456.
82. Бахуров В. Г., Руднева И. К. Химическая добыча полезных ископаемых. М.: Недра, 1972, с. 11.
83. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Баграков В. В. Адсорбция органический соединений на электродах. М.: Наука, 1968, с. 55.
84. Gerischer H. In: Physical Chemistry. An Advanced Treatise, v. 9A (Electrochemistry)/Ed. by H. Eyring, M. D. Henderson, W. Jost. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1970, ch. 5, p. 463.
85. Gerischer H. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 82, p. 133.
86. Memming T. Topics in Surface Chemistry/Ed. by E. Kay, P. S. Bagus. New York — London: Plenum Press, 1978, p. 1.
87. Morrison S. R. Surface Sci., 1969, v. 15, p. 363.
88. Memming T., Möllers F. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 475.
89. Memming T., Schwandt G. Electrochim. Acta, 1968, v. 13, p. 1299.
90. Lecuire J. M. Analusis, 1973, v. 2, p. 495.
91. Lecuire J. M. J. Electroanal. Chem., 1975, v. 66, p. 195.
92. Bremet J. P. Electrochim. Acta, 1959, v. 1, № 2/3, p. 231.
93. Drottschmann C. Chem. — Ztg., Chem. Apparatus, 1966, B. 90, № 4, S. 103.

94. Korver M. P., Johnson R. S., Cahoon N. C. *Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, p. 587.
95. Горичев И. Г., Шевелев Н. П., Ашхаруа Ф. Г. *Ж. физ. химии*, 1978, т. 52, с. 2408.
96. Шевченко В. В., Шевченко Л. А., Винник Э. Н. В кн.: Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Изд-во ХГУ, 1972, вып. 25, с. 124.
97. Менджерицкий Э. А. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 875.
98. Mark H. B., Vosburgh W. S. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, v. 108, p. 615.
99. Дамье В. Н., Менджерицкий Э. А. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 280.
100. Coleman J. J. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1947, v. 90, p. 545.
101. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 7.
102. Keller A. Z. *Elektrochem.*, 1931, B. 37, S. 342.
103. Scott A. B. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, p. 941.
104. Kornfeil F. *Ibid.*, 1962, v. 109, p. 349.
105. Kozawa A., Powers R. A. *Electrochem.* 1967, v. 5, p. 535.
106. Kozawa A., Powers R. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, v. 113, p. 870.
107. Nii K. *Corr. Sci.*, 1970, v. 10, p. 571.
108. Шевелев Н. П., Горичев И. Г., Ключников Н. Г. *Ж. физ. химии*, 1974, т. 48, с. 2370.
109. Вайнман С. К., Горичев И. Г., Ключников Н. Г. Там же, 1977, т. 51, с. 954.
110. Шевелев Н. П., Горичев И. Г., Ключников Н. Г., Назарова Р. И. *Ж. неорг. химии*, 1974, т. 19, с. 1709.
111. Pettinger B., Schöppel H. R., Yokoyama T., Gerischer H. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1974, B. 78, S. 1024.
112. Morrison S. R., Freund T. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 1543.
113. Haußje K., Range J., Volenik K. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1970, B. 74, S. 286.
114. Morrison S. R., Freund T. *Electrochim. Acta*, 1968, v. 13, p. 1343.
115. Lukovtsev P. D., Malandin O. G. In: *Power Sources*, v. 2/Ed. by D. H. Collins. Oxford — London — Edinburgh — New York — Toronto — Sydney — Paris — Braunschweig: Pergamon Press, 1970, p. 141.
116. MacArthur D. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117, p. 729.
117. Ewe H., Kalberlah A. *Electrochim. Acta*, 1970, v. 15, p. 1185.
118. Briggs G. W. D. In: *Electrochemistry (Spec. Periodical Rep.)*, v. 4. London: The Chem. Soc., Burlington House, 1974, p. 33.
119. Маландин О. Г., Черных Ю. Н. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 1049.
120. Маландин О. Г., Луковцев П. Д., Тихонова Т. С. Там же, 1971, т. 7, с. 655.
121. Каминская Е. А., Уфлянд Н. Ю., Розенцвейг С. А. Там же, 1971, т. 7, с. 1839.
122. Conway B. E., Sattar M. A., Gilroy D. *Electrochim. Acta*, 1969, v. 14, p. 677.
123. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., Rao B. J. *Electrochem. Soc.*, 1966, v. 113, p. 1133.
124. Furlong D. N., Yates D. E., Healy T. W. In: *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, v. 11 B/Ed. by S. Trasatti. Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Sci. Publ., 1981, ch. 8, p. 367.
125. Honig J. M. In: *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, v. 11 A/Ed. by S. Trasatti. Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Sci. Publ., 1980, ch. 1, p. 1.
126. Родес Р. Г. Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М.: Металлургия, 1968, с. 308.
127. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, с. 9.
128. Сапожникова Э. Я., Ройзенблат Е. М., Клинов В. В. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, т. 10, с. 1085.
129. Сапожникова Э. Я., Ройзенблат Е. М. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1281.
130. Сапожникова Э. Я., Ройзенблат Е. М., Клинов В. В., Сафонова С. В. В Всесоюзн. совещ. по электрохимии. Тезисы докл., т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1974 (1975), с. 289.
131. Hair M. L. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. London: Edward Arnold; New York: Marcel Dekker, 1967, p. 141.
132. Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н. В сб.: Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971; вып. 2, с. 92.
133. Цыганенко А. А., Филимонов В. Н. В сб.: Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 4, с. 51.
134. Peri J. B. *Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 220.
135. Locker L. D., De Bruyn P. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 1659.
136. Грилихес С. Я., Зильберман Б. Я., Федотьев Н. П. *Ж. прикл. химии*, 1968, т. 41, с. 2412.
137. Горичев И. Г., Балезин С. А., Лайхтер Л. Б. В кн.: Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических и органических средах. Тезисы докл. I Всесоюзн. симп. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1977, с. 47.
138. Киприянов Н. А., Горичев И. Г., Болтовская И. Г. Там же, с. 67.
139. Луковцев П. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1952.
140. MacArthur D. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117, p. 422.
141. Тысячный В. П., Ксенжек О. С., Погоцкая Л. М. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1692.
142. Wyttensbach A. *Helv. Chim. Acta*, 1961, v. 44, p. 418.

143. Gallagher K. J., Phillips D. N. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, v. 64, p. 785.
144. Gallagher K. J., Phillips D. N. *Chimia*, 1969, v. 23, p. 465.
145. Wei Y. K., Bernstein R. B. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 738.
146. Briggs G. W. D., Fleischmann M. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, v. 67, p. 2397.
147. Briggs G. W. D., Fleischmann M. *Ibid.*, 1966, v. 62, p. 3217.
148. Takehara Z., Kato M., Yoshisawa S. *Electrochim. Acta*, 1971, v. 16, p. 833.
149. Lee Chin Ho, Riga A., Yeager E. In: *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, v. 9/Ed. by A. R. Cooper, A. H. Heuer. New York — London: Plenum Press, 1975, p. 489.
150. Johnson O. W., De Ford J. W., Paek S. H. *Ibid.*, 1975, p. 253.
151. Kometani H., Azuma K. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1968, v. 242, p. 1025.
152. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. В сб.: *Кинетика и катализ*. М.: Наука, 1979, с. 72.
153. Горичев И. Г., Киприянов Н. А., Горшунева В. Ф. *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, с. 611.
154. Koch G. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1965, B. 69, S. 141.
155. Ishibuchi Y., Kishi T., Nagai T. *Denki Kagaku (Electro-Chemistry and Industrial Physical Chem.)*, 1974, v. 42, p. 589.
156. Seo M., Furuichi R., Okamoto G., Sato N. *Trans. Japan. Inst. Metals*, 1975, v. 16, p. 519.
157. Горичев И. Г., Серохов В. Д., Аихаруа Ф. Г. *Ж. физ. химии*, 1979, т. 53, с. 257.
158. Шведов В. П., Хорошилов Л. И. В кн.: *Новые исследования по химии и технологии радиоактивных веществ*. Л.: Изд. ЛТИ, 1976, вып. 1, с. 85.
159. Вайнман С. К., Горичев И. Г., Ключников Н. Г., Макордэй Ф. В. *Кинетика и катализ*, 1977, т. 17, с. 1323.
160. Аихаруа Ф. Г., Горичев И. Г., Ключников Н. Г., Киприянов Н. А. *Ж. физ. химии*, 1978, т. 52, с. 2705.
161. Доливо-Добровольский В. В. Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1963; т. 42, № 3, с. 3.
162. Gorzelany W., Mielczarek-Ziemska M. *Zesz. Nauk. Polit. Szcz.*, № 141, *Chemia*, 1972, пг 10, р. 47.
163. Горичев И. Г., Малов Л. В., Шевелев Н. П., Духанин В. С., Вайнман С. К. *Ж. физ. химии*, 1979, т. 53, с. 1925.
164. Roman F., Garzon A. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1982, v. 26, № 5, p. 228.
165. Linge H. G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1981, v. 14, p. 239.
166. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. *Ж. физ. химии*, 1981, т. 55, с. 2734.
167. Vermilyea D. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 1179.
168. Wadsworth M. E., Wadia D. R. *Trans. AIME*, 1955, v. 203, p. 755.
169. Imahashi M., Takamatsu N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, p. 1549.
170. Пришиб Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975, с. 47.
171. Adler B., Beyer D., Birkhahn J., Bormann H. D. *Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*. Leipzig: VEB Dtsch. Verlag für Grundstoffindustrie, 1971, S. 87.
172. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. *Комплексоны*. М.: Химия, 1970, с. 362.
173. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975, с. 251.
174. Захаров В. А., Сонгина О. А., Бектурова Г. Б. *Ж. аналит. химии*, 1976, т. 31, с. 2212.
175. Anderegg G. In: *Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution. Part A: Stability Constants of Metal Complexes*. Oxford — New York — Toronto — Sydney — Paris — Frankfurt: Pergamon Press, 1977, p. 1.
176. Вайнман С. К., Горичев И. Г., Ключников Н. Г. *Ж. физ. химии*, 1976, т. 50, с. 1328.
177. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир, 1979, с. 506.
178. Pryor M. J., Evans U. R. *J. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 3330.
179. Butenuth G., Butenuth E., Rütten B., Golembowski N. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1977, B. 54, № 3, S. 73.
180. Heimann R., Franke W., Lacmann R. *J. Crystal Growth*, 1971, v. 13/14, p. 202.
181. Surana V. S., Warren I. H. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C (Mineral Process Extr. Metall.)*, 1969, v. 78, p. C 133.
182. Bergman J., Cartwright J., Bentley R. A. *Nature*, 1962, v. 196, p. 248.
183. Warren I. H., Bath M. D., Prosser A. P., Armstrong J. T. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C (Mineral Process Extr. Metall.)*, 1968, v. 78, p. C 21.
184. Dawihi W., Klinger E. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1967, B. 44, № 1, S. 1.
185. Champion J. A., Clemence M. A. *J. Met. Sci.*, 1967, v. 2, № 2, p. 153.
186. Warren I. H., Roach G. J. D. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C (Mineral Process Extr. Metall.)*, 1971, v. 80, p. 152.
187. Thomas J. M. *Chem. in Brit.*, 1970, v. 6, № 1, p. 60.
188. Thomas J. M. *Adv. Catal. Rel. Subj.*, 1969, v. 19, p. 293.
189. Gerischer H. *Surface Sci.*, 1969, v. 13, № 1, p. 265.
190. Hladik O., Schwabe K. *Electrochim. Acta*, 1970, v. 15, p. 635.
191. Powers R. W., Breiter M. J. *Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 719.
192. Simkovich G., Wagner J. B. *Ibid.*, 1963, v. 110, p. 513.
193. Yoneyama H., Tamura H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, v. 43, p. 350.

194. *Naruyma S., Tsuri T.* *Coll. Sci.*, 1973, v. 13, № 4, p. 275.
195. *Крестов Г. А., Шорманов В. А., Пименова Н. И.* Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, с. 377.
196. *Горичев И. Г., Ключников Н. Г., Бибикова З. П., Попова Л. Ф.* Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1189.
197. *Барам И. И.* Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 1707.
198. *Резниченко В. А., Хромова Н. В.* В кн.: Титан и его сплавы (Металлургия и металловедение). М.: Изд-во АН СССР, 1960, вып. 4, с. 89.
199. *Пименова Н. И.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иваново: Ивановский химико-технол. ин-т, 1971, с. 3.
200. *Пименова Н. И., Шорманов В. А., Крестов Г. А.* Тр. Ивановского химико-технол. ин-та, 1972, вып. 13, с. 60.
201. *Данилов В. В., Сорокин Н. М., Равдель А. А.* Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 1006.
202. *Ашхаруа Ф. Г., Горичев И. Г., Ключников Н. Г.* Там же, 1976, т. 49, с. 318.
203. *Беляев Ю. И., Маширов Ю. Г., Толмачев Ю. М.* Радиохимия, 1975, т. 17, с. 964.
204. *MacKay T. L., Wadsworth M. E.* *Trans. AIME*, 1958, v. 212, p. 597.
205. *Хмеловская С. А., Брынза А. П., Морозова О. М., Стебельская Г. В.* В сб.: Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Изд-во ХГУ, 1979, вып. 54, с. 62.
206. *Богданди Л. Ф., Энгель Г. Ю.* Восстановление железных руд. М.: Металлургия, 1971, с. 27.
207. *Бондаренко Б. И.* Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 225.
208. *Bruinink J. J. Appl. Electrochemistry*, 1972, v. 2, p. 239.
209. *Горичев И. Г., Духанин В. С., Золотов М. А.* Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1290.
210. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972, с. 23.
211. *Mattpel K. L. Z. Phys. Chem.*, 1940, B. 187A, S. 43.
212. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969, с. 17.
213. *Hill R. A. W.* *Trans. Faraday Soc.*, 1958, v. 54, p. 685.
214. *Prout E. G., Tompkins F. C.* *Ibid.*, 1944, v. 40, p. 488.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина;
Заочный институт советской торговли,
Москва