

УДК 541.138

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ХОРОШО АТТЕСТОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

© 1992 г. ХАЛДЕЕВ Г.В., СЮР Т.А.

Проведен анализ влияния протяженных дефектов поверхности металлических монокристаллов на механизм электрохимических процессов растворения и выделения новой фазы. Изложены теоретические представления о перестройке поверхности кристаллов (фазовых переходах второго рода) при адсорбции поверхностно-активных веществ. Оценена реконструкция (фасетирование) поверхности при электрохимическом воздействии, адсорбции нуклеофильных частиц (водород, кислород, галогенид-ионы) из газовой фазы и электролитов на хорошо аттестованные поверхности монокристаллов металлов.

Библиография – 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	734
II. Поверхностные дефекты. Модель дискретной решетки металла	735
III. Ориентационная зависимость растворения металла при фазовых переходах первого рода (коррозия, электрокристаллизация)	737
IV. Адсорбция халькофильных частиц и фазовые переходы второго рода в приповерхностных слоях монокристаллов	741
V. Реконструкция поверхности монокристаллов при адсорбции водорода, кислорода, галогенидов	744
VI. Заключение	762

I. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования в области электрохимии хорошо аттестованных поверхностей монокристаллов металлов стимулируют построение новых теоретических моделей. Использование методов с локальным разрешением лучше 0,1 нм позволяет получать информацию о реконструкции приповерхностных слоев кристаллов, имеющих, как правило, ступенчатую структуру с набором поверхностно-активных центров.

Модель плоского конденсатора – границы бесконечный бездефектный кристалл/изотропная жидкая среда не дает строгого количественного описания механизма коррозионно-электрохимического процесса. Поверхность металла (М) имеет поверхностные дефекты, вызывающие появление адсорбционных центров различной природы и энергетического уровня, вблизи которых возникают поля деформационных смещений. Описание дискретного строения границы раздела необходимо проводить с учетом формирования сложных двойных электрических слоев (ДЭС) как со стороны электролита, так и со стороны металла: электроны металла проникают в активную часть плотного ДЭС, образуя «электронные хвосты». Адсорбированные на металле компоненты электролита подвергаются воздействию «электронных хвостов», в пленке возникает дальний порядок и она приобретает квазикристаллическую структуру [1].

В обзоре анализируются данные, полученные в последние годы, о влиянии реконструкции первых приповерхностных слоев, происходящей при адсорбционно-химическом воздействии частиц электролита, на условия формирования новой фазы в

Типы ступенчатых поверхностей (*S*-граней) в кубической системе [8]

Обозначение ступенчатой поверхности	Миллеровские индексы	Угол между плоскостями террасы и ступени
$n(111)-(111)$	$(n, n, n-2)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{2\sqrt{2}}{3n-2})$
Образец: $9(111)-(111)$	(997)	$6,45^\circ$
$n(111)-(100)$	$(n+1, n-1, n-1)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{2\sqrt{2}}{3n-1})$
Образец: $10(111)-(100)$	(11, 9, 9)	$5,57^\circ$
$n(100)-(111)$	$(2n-1, 1, 1)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{\sqrt{2}}{2n-1})$
Образец: $10(100)-(111)$	(19, 1, 1)	$4,25^\circ$
$n(100)-(110)$	$(n, 1, 0)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{1}{n})$
Образец: $9(100)-(110)$	(910)	$6,34^\circ$
$n(110)-(111)$	$(2n-1, 2n-1, 1)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{\sqrt{2}}{2(2n-1)})$
Образец: $5(110)-(111)$	(991)	$4,49^\circ$
$n(110)-(100)$	$(n, n-1, 0)$	$\text{tg}^{-1}(\frac{1}{2n-1})$
Образец: $9(110)-(100)$	(980)	$3,37^\circ$

электрохимическом процессе. Часто взаимодействие на границе раздела М/электролит не завершается фазовым переходом первого рода (коррозия), но ограничивается лишь переходом второго рода, изменяющим ближний порядок иерархических структур в ДЭС как электролита, так и металла. К большому сожалению, лишь немногие электрохимики уделяют достаточное внимание аттестации поверхности и анализу изменений структуры приповерхностных слоев монокристаллических образцов. Это заставило ограничить анализируемый экспериментальный материал для поверхностей кристаллов с надежно определенными кристаллографическими характеристиками.

II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ. МОДЕЛЬ ДИСКРЕТНОЙ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛА

Первой, отличающейся от модели плоского конденсатора, была предложена модель «желе» – представление ансамбля атомов приповерхностного слоя М в виде сферическо-симметричных шаров с однородным зарядом. Каждая пара атомов в первом приповерхностном слое характеризовалась определенными энергиями связи $E_{св}$, убывающими с увеличением расстояния между атомами r_{ij} . В виду периодичности строения металлического кристалла значения $E_{св}$ кристаллографически зависимы; в первых приповерхностных слоях можно выделить периодические цепи связей (ПЦС).

По общепринятой классификации Кабреры и Франка [2], поверхности твердого тела подразделяются на сингулярные, близкие к сингулярным (вицинальные) и несингулярные (диффузные), их соответственно называют *F*-, *S*-, *K*-гранями. *F*-грани являются поверхностями, параллельными двум системам ПЦС с наибольшими $E_{св}$. Атомно-плоские сингулярные поверхности совпадают с низкоиндексными кристаллографическими плоскостями и обладают различной плотностью упаковки (S_{hkl}) поверхностных атомов. Атомно-шероховатые (слабо отклоненные от *F*-граней) вицинальные *S*-грани имеют малоугловое отклонение от сингулярной ориентации и обладают ступенчатой структурой (табл. 1), высота ступеней (h) – плоскостей с малыми индексами – превышает их длину (L). Вицинальные *S*-грани могут быть стабилизированы за счет реконструкции террас между ступенями. В эксперименте это

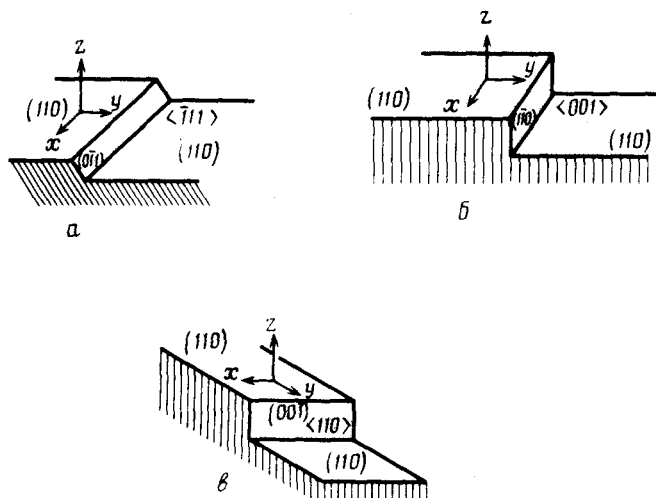


Рис. 1. Геометрия ступенчатых поверхностей [5]
 а – $n(110)-(0\bar{1}1)$; б – $n(110)-(1\bar{1}0)$; в – $n(110)-(001)$, n – количество атомных рядов на террасе

наблюдали для плоскостей, близких к (100) и (111) Au [4]. При определенных «магических» углах, характеризующих степень отклонения (hkl) от низкоиндексной грани, когда расстояния между ступенями кратны периоду сверхструктуры, энергии таких поверхностей существенно понижаются [5]. Поверхности с другими ориентировками, характеризующиеся высокой плотностью ступеней (β_0), являются несингулярными K -гранями (длина ступеней L соизмерима с их высотой h). Примеры ступенчатых поверхностей типа $n(110)-(0\bar{1}1)$, $n(110)-(1\bar{1}0)$ и $n(110)-(001)$ приведены на рис. 1 (здесь n – количество атомных рядов на террасе).

Сингулярные поверхности имеют однотипные места для включения адсорбирующих частиц – может возникать как одноцентровая, так и более прочная многоцентровая адсорбция. По предложению Хориути [6] места, где происходит многоцентровая адсорбция, называют s -состояниями, а места одноцентровой адсорбции – r -состояниями. Ширину (r_{hk}) и глубину (h_{hk}) центров прочной адсорбции s -состояний для кубических кристаллов рассчитывают по формулам:

$$r_{110} = a/2 - R_M, h_{110} = a\sqrt{2}/2 - R_M, \quad (1)$$

$$r_{100} = a\sqrt{2}/2 - R_M, h_{100} = a/2 - R_M, \quad (2)$$

$$r_{111} = (a/\sqrt{2})/2 \cos 30^\circ - R_M, h_{111} = a \cos([\widehat{100}][\widehat{111}]) - R_M, \quad (3)$$

где a – параметр решетки M , R_M – радиус атома M , который наиболее точно отвечает радиусу Захариасена $R_{M,z}$. Последний определяется из модели идеальной ГПУ-структуры, построенной из сферически-симметричных элементов радиусом $R_{M,z} = \Omega^{1/3}/2^{5/6}$, где Ω – атомный объем M при комнатной температуре [7].

Атомно-плоские идеальные сингулярные F -грани M содержат регулярные дефекты типа оборванных связей, плотность которых, например, для решетки алмаза будет: для грани (111) $\sqrt{3}/4a^2$, для грани (001) $3/4a^2$, для грани (011) $3\sqrt{2}/8a^2$. Простая квадратная решетка, характеризуемая одним индексом (на рис. 2 приведена решетка с поверхностью $\{1k\}$, $k = 5$), как правило, будет ступенчатой с определенным шагом решетки k . Плоскости с минимальным числом оборванных связей являются наиболее энергетически выгодными для образования равновесных форм кристаллов в результате растворения (коррозии). Поэтому морфология поверхности отвечает

направлению процесса коррозии, когда полная поверхностная энергия системы уменьшается [8].

Плотность упаковки атомов для разных граней S_{hkl} неодинакова. Так, низкоиндексные грани монокристалла никеля (111), (001) и (011) имеют соответственно следующие числа поверхностных атомов (N_s) на 1 м^2 площади поверхности: $1,87 \cdot 10^{19}$,

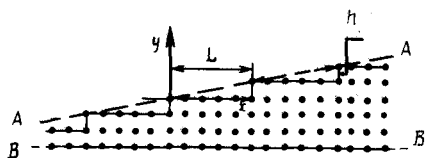


Рис. 2. Квадратная решетка с поверхностью $\{hk\}$ ($k=5$) [8]
 L – длина ступени, h – высота ступени

$1,61 \cdot 10^{19}$ и $1,14 \cdot 10^{19}$; а серебра: $1,38 \cdot 10^{19}$; $1,20 \cdot 10^{19}$; $0,84 \cdot 10^{19}$. Расчеты плотностей упаковок показывают, что наиболее «рыхлыми» являются несингулярные террасчатые грани. Именно такие грани с определенным углом отклонения от низкоиндексных чаще всего встречаются при изучении поверхностей поликристаллов.

III. ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА (КОРРОЗИЯ, ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ)

Надежных экспериментальных данных, к сожалению, очень мало, так как электрохимии для опытов часто использовали монокристаллы с S -гранями, аттестуя их как сингулярные низкоиндексные F -грани. Для приготовления рабочей поверхности монокристалл обычно разрезается электроискровым способом, точность выведения hkl для которого $1-3^\circ$, поэтому такие рабочие поверхности всегда ступенчатые. Лучшие, близкие к низкоиндексным F -граням, поверхности монокристаллов благородных металлов имеют отклонение $\sim 1^\circ$. Несколько улучшить этот результат удастся [9], если в программе подготовки (механическая полировка алмазными пастами, электрополировка, химическое травление) заключительной стадией является ионное (Ar^+) травление. Клавилье с соавт. [10] применяют специальную программу подготовки образцов к электрохимическому исследованию, включающую стадии вакуумный отжиг – охлаждение – очистка поверхности, и полагают, что добиваются точности выведения hkl не хуже $1-3'$.

Недостаток ряда экспериментальных исследований заключается и в не очень тщательной подготовке электрода к эксперименту: плохой очистке поверхности от оксидов, адсорбированных частиц и других загрязнений, применение механических шлифовок и полировок, искажающих структуру приповерхностного слоя. Наиболее надежные электрохимические данные получены на равновесных гранях нитевидных монокристаллов, рабочие F -грани которых весьма близки к сингулярным поверхностям.

Для аттестации поверхности и экспериментального контроля *ex situ* и *in situ* применяют такие физические методы, как дифракция рентгеновских лучей (ДРЛ), дифракция высокоэнергетических и медленных электронов (ДВЭ, ДМЭ), масс-спектро스코пия вторичных ионов (МСВИ), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, УФЭС), упругое и неупругое рассеяние нейтронов (УРН, НРН), упругое и неупругое рассеяние атомов He (УРГА, НРГА), электронно-лучевой микроанализ (ЭЛМА) и др. [11]. Дальнейшее развитие получили методы электронной микроскопии высокого разрешения ($0,1-0,3 \text{ нм}$) с химическим анализом приповерхностных слоев и новые методы с использованием резонансного рассеяния рентгеновских лучей [12],

Таблица 2

Характеристики методов исследования поверхности и приповерхностных слоев металлов, полученные различными методами [11]

Параметр	УФЭС	РФЭС	ЭОС	ДМЭ	ЭЛМА	МСВИ	ЭСХА	СРРЛ	УРГА, НРГА	УРН, НРН
Зонд Частицы отдачи	$h\nu$ \downarrow e^-	γ \downarrow e^-	e^- \downarrow e^-	e^- \downarrow e^-	e^- \downarrow γ	I \downarrow I	e^- \downarrow $h\nu$	γ \downarrow e^-	He	n
Анализируемые площади, мм ²	5	5	$5 \cdot 10^{-8}$	5	1	3–10	1–50	1–50	1–50	10^6
Латеральное разрешение, нм	$\sim 10^3$	10^2 – 10^3	<0,1	<0,05	0,5–10	<1	0,1	10^{-2} – 10^{-3}	20	100
Разрешение по глубине, нм	0,5–5	0,5–5	0,5–5	0,5–5	$>1 \cdot 10^4$	>0,3	$1 \cdot 10^2$	0,5–5	0,3	$\geq 0,3$
Определяемое количество вещества, ат. %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,001	0,1	0,1	<0,001	<0,001
г·см ⁻²	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-13}

Примечание. I – ионы, γ – рентгеновские кванты, e^- – электроны, $h\nu$ – кванты света, n – нейтроны, He – атомы гелия.

основанные на обработке тонкой структуры протяженных рентгеновских спектров поглощения (СРРЛ). Применяя эти методы можно с точностью до 0,001 нм определить расстояние от поглощающего атома до атомов первой координационной сферы; для последующих трех сфер с точностью до 0,01 нм. Для оценки электрохимических характеристик металлов важна информация о локальном химическом составе, об атомной и электронной структурах поверхности. Электронная оже-спектроскопия дает возможность оценить локальную плотность состояний в валентной зоне (по энергии оже-электронов) на поверхности М. В эксперименте обычно комбинируют несколько указанных выше методов. Аналитические возможности методов представлены в табл. 2.

Активное сочетание данных методов с электрохимическими, позволяющими контролировать степень возбуждения частиц в приповерхностных слоях металла и электролита, дает возможность по-новому оценивать фазовые переходы первого и второго рода в процессах коррозии металла и выделения новой фазы на поверхности. Перед собственно актом фазового перехода первого рода при растворении кристалла в приповерхностных слоях металла происходит релаксация и реконструкция поверхности (переход второго рода).

Растворение кристалла приводит к исчезновению одних граней и сохранению других; в приповерхностных слоях поликристаллов раньше растворяются зерна с определенными ориентировками контактных поверхностей. Кристалл в растворяющейся среде ведет себя так, чтобы сохранить свою массу путем перестроения приповерхностного слоя, происходит снижение поверхностного натяжения γ_{ij}^0 согласно выражению

$$\partial \gamma_{ij}^0 / \partial r_{ij} = 0, \quad (4)$$

где r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами.

Позиции единичных атомов в приповерхностном слое М интегрально учитываются значением (hkl) . Места адсорбции поверхностно-активных веществ считаются эквивалентными. Соотношение [4] отражает уменьшение площади поверхности твердого тела, что неизбежно должно сопровождаться повышением химического сопротивления металлического кристалла в жидкой среде. Уменьшение истинной площади поверхности электрода выражается в снижении скорости коррозии (К) при увеличении времени растворения. Повысить К можно специальными приемами (размещиванием; наложением анодного потенциала), однако без изменения природы раствора не удастся получить максимальной скорости, имеющей место в начальный период растворения кристалла.

Оценка влияния шероховатости (кривизны) поверхности (K_M) на химическую активность ее различных участков содержится в известном уравнении Гиббса–Томсона, согласно которому разность химических потенциалов $\Delta\mu$ частиц твердого тела, находящихся на выступе или в канавке, пропорциональна кривизне K_M поверхности

$$\Delta\mu = \gamma_{ij}^0 \Omega K_M.$$

Значение кривизны можно определить так:

$$K_M \approx d^2 y / dx^2$$

(x, y – координаты). При $x \rightarrow 0$ величина $\Delta\mu$ максимальна, следовательно, атомы с выступа стремятся попасть на плоскую поверхность. Таким образом, поверхностное натяжение γ_{ij}^0 кристаллической грани снижает площадь ее поверхности.

Кинетика растворения М описывается соотношениями аррениусовского типа [13]:

$$i = k \theta \exp(-E_a/RT),$$

где k – константа скорости, θ – степень заполнения поверхности M продуктами реакции растворения, E_a – энергия активации растворения, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Для ступенчатых поверхностей монокристаллов практический смысл имеет оценка соотношения скоростей растворения (i) на участках поверхностей r - и s -типа. Скорость растворения выступа (i_v) на поверхности M больше, чем впадины ($i_{вп}$). Если выступы и впадины аппроксимировать полусферами атомных масштабов ($\sim 0,01$ нм), то соотношение между i_v и $i_{вп}$ подчиняется зависимости

$$i_v/i_{вп} = \exp(2\gamma_{ij}^0\Omega/R_SRT), \quad (5)$$

где $R_S = K_M^{-1}$ – радиус кривизны поверхности ($R_S > 0$ для выступа, $R_S < 0$ для впадины).

Авторы работы [14] полагают, что впадины и выступы ($K_{M, в}$, $K_{M, вп}$ – кривизна выступа, впадины) будут функционировать как микроаноды и микрокатоды, разность электродных потенциалов между которыми соответствует

$$\Delta E = (2\gamma_{ij}^0\Omega/zF)(K_{M, в} + K_{M, вп}). \quad (6)$$

Здесь F – константа Фарадея, z – валентность электродной реакции.

ΔE снижается пропорционально квадрату расстояния от выступа до углубления и энергетический терм (зависимость ΔE от R_S) принимает вид кривой с минимумом для расстояний, равных $0,5 R_S$.

Для плоской границы $R_S \rightarrow \infty$ уравнение адсорбции Гиббса имеет вид:

$$d\gamma_{ij}^0 = -q_{S,0}dE_0 - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (7)$$

где $q_{S,0}$ – поверхностный заряд при потенциале электрода E_0 , $\Gamma_i = N_i/A_S$ – количество адсорбированных частиц i (адсорбция Гиббса), N_i – число молей i -го компонента, A_S – площадь поверхности кристалла. Этим уравнением воспользоваться нельзя, так как при $T = \text{const}$ система инвариантна. Однако, когда $K_M \neq 0$, можно записать

$$d\gamma_{ij}^0/dR_S = -\Gamma_i(d\mu/dR_S) \quad (8)$$

и после несложных рассуждений придти к уравнению Толмена [15]

$$\gamma_{ij}^0/\gamma_{ij\infty}^0 = (1 + 2\delta/R_S)^{-1}. \quad (9)$$

Для плоской поверхности $\delta/R_S \rightarrow 0$ и $\Gamma_i/\Delta\rho \rightarrow \delta$ (расстояние от межфазной границы), $\Delta\rho$ – разность плотностей кристалла и жидкой фазы. Отсюда видно, что увеличение Γ_i (уменьшение γ_{ij}^0), зависит от кривизны корродирующей поверхности.

При макроскопическом рассмотрении приращений $\Delta\gamma_{ij}^0/\gamma_{ij}^0$ необходимо учитывать возможность не только уменьшения площади поверхности A_S , но и ее увеличения. Гохштейн [16] ввел понятие о дифференциальном факторе

$$\beta = \Delta A_S/A_S = \Delta\gamma_{ij}^0/\gamma_{ij}^0,$$

который связан с кривизной поверхности K_M зависимостью

$$\beta = 1/2[(1 - \nu)K_M + (1 + \nu)K_M^{-1}],$$

где ν – коэффициент Пуассона металла ($\nu \approx 0,25$). Кривизна поверхности K_M может изменяться в результате адсорбции частиц раствора при электрохимическом контакте фаз (с переносом заряда). Происходит процесс фасетирования поверхности (возникновения S - и K -граней), на первой стадии которого можно выделить

реконструкцию приповерхностных слоев кристалла. Когерентность сопряжения ДЭС в металле и электролите неизбежно влияет на процесс перестройки первых приповерхностных слоев кристаллов.

IV. АДсорбция ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Идеальная поверхность кристаллического тела обладает уникальным свойством «натянутой кожи» – упругое поверхностное натяжение γ_{ij} сжимает внутреннюю часть кристалла. При разрезе металлического кристалла и образовании новой поверхности в переходных металлах, обладающих поверхностными электронными состояниями таммовского или шоклиевского типов, атомы в первых приповерхностных слоях перегруппировываются (перестраиваются, реконструируются), при этом γ_{ij} понижается. Радиусы первой, второй и третьей координационных сфер на ювенильных поверхностях переходных металлов больше, чем в объеме (например, для Fe увеличение составляет $> 3\%$).

Строгое термодинамическое описание реконструкции приповерхностных слоев основано на теории фазовых переходов Ландау [17]. Большие смещения атомов Δd решетки металла характеризуются в этой теории нелинейной функцией отклонения атомов от некоторых равновесных позиций (нелинейным параметром порядка). Эта функция точно соответствует волне плотности металлического кристалла [18].

В приповерхностных слоях высокочистых монокристаллов расстояния между первым и вторым (Δd_{12}) слоями по нормали к поверхности меньше соответствующих расстояний в объеме (табл. 3), т.е. имеет место нарушение трансляционной инвариантности и чередование знака с уменьшающейся амплитудой, более существенное для ступенчатых несингулярных K -граней (например, (997), (991), (311), см. табл. 1). Такое изменение Δd , не связанное с адсорбцией частиц раствора, является принципиальным свойством первых приповерхностных слоев металлических кристаллов.

Реконструкцию приповерхностного слоя кристалла первоначально описывали в терминах зарядовой модели. Нарушение трансляционной инвариантности вызывает появление эффективно локализованных электронных состояний, которые формируют поверхностные энергетические зоны из близкорасположенных уровней энергии. Заполнение зоны проводимости вызывает появление поверхностного заряда и ДЭС толщиной порядка дебаевского радиуса экранирования. Возникают нормальное к поверхности электрическое поле и изгиб энергетических зон. Релаксация (изменение смещения Δd) проявляется под действием сил поверхностного натяжения, перестройка приповерхностного слоя M обусловлена разностью энергий электронных состояний при малой деформации поверхностной структуры. Для алмазоподобных структур (например, (111)Si) величина релаксации может достигать 30% [19].

При перестройке приповерхностного слоя кристалла кроме нормальных к поверхности смещений Δd наблюдаются поперечные и продольные смещения в первых атомных рядах. Поперечная релаксация наблюдается на сингулярных низкоиндексных F -гранях, например, (111), (110), (100) ОЦК-кристаллов переходных металлов. На несингулярных S -гранях (например, (210), (310), (211) [20]) возможны как продольные, так и поперечные смещения атомов первых приповерхностных слоев.

Напряжения сжатия в первых приповерхностных слоях кристаллов всегда сменяются в глуболежащих слоях компенсирующими напряжениями растяжения, возникновение которых обусловлено действием электронного газа sp -электронов и короткодействующим отталкивательным парным взаимодействием атомов. Тангенциальные смещения (Δd_r) атомов в первых слоях по [26] оцениваются так:

$$\Delta d_r = -\frac{1}{2G_c} \int_0^\infty f_1(tr) [v t^2 \varphi + (1-v) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}] dt, \quad (10)$$

Изменения межплоскостных расстояний металлов в первых приповерхностных слоях, %

$(hkl)M$	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Ссылки
(001)Ti	$\sim -2,0$			[21]
(011)V	$-0,3$			
(001)V	$-6,7$	1,0		
(001)Fe	$\sim -1,5$			
(211)Fe	$-10,0$	5,0		[20]
(310)Fe	$-16,0$	12,0	$-4,0$	
(001)Co	$\sim -4,0$			
(111)Ni	$-1,2 \pm 1,2$			
(001)Ni	$-3,2 \pm 0,5$			[22]
(011)Ni	$-8,7$	3,0	$-0,5$	[20]
(011)Ni	$-9,6$	4,3		
(011)Ni	$-4,8 \pm 1,6$	2,4		
(011)Ni	$-9,8 \pm 1,6$	$3,8 \pm 1,8$		[22]
(011)Ni	$-8,4$	3,1		
(311)Ni	$-15,9$	4,1	$-1,6$	[20]
(111)Cu	$-4,1 \pm 0,6$	2,4		
(011)Cu	$-7,9$	2,3	$-0,9$	[21]
(011)Cu	$-8,5$	2,6		[20]
(011)Cu	$-9,5$			
(011)Cu	$-10,0$	3,3		
(001)Cu	$\sim -1,1$			
(001)Mo	$\sim -11,5$			[21]
(001)Mo	$-9,5 \pm 2,0$			
(110)Rh	$-6,9 \pm 1,0$	$1,9 \pm 1,0$		[23]
(011)Ag	$\sim -7,0 \pm 2,0$	1,5	$-2,0$	
(011)Ag	$\sim -10,0$			[21]
(011)Ag	$-5,7$	2,2		
(001)W	$-2,0$			[24]
(001)W	$\sim -6,0$			[20]
(011)Re	$-17,0$	1,0		[21]
(111)Al	0,9			[20]
(111)Al	$\sim 5,0$			
(111)Al	2,2	5,5	$+2,2$	
(011)Al	$-8,5$	$5,2 \pm 0,2$	$-1,6$	[21]
(011)Al	$\sim -10,0$			
(011)Al	$\sim -4,0$			
(311)Al	$-13,0$	9,0		[24]
(311)Al	$-11,7 \pm 2,3$	$-4,1 \pm 3,1$	$10,3 \pm 2,7$	[25]

где G_c – модуль Юнга; ϕ, r – полярные координаты; f_1 – функция Бесселя; ось z – направлена в глубь кристалла.

Проверка формулы (10) расчетным методом на ЭВМ показывает, что знак напряжений меняется. При адсорбции частиц раствора реконструкция приповерхностного слоя вызывает его стабилизацию – реализуется фазовый переход второго рода в тонком слое кристалла. Очевидно, можно предположить два механизма влияния адсорбирующихся ПАВ на реконструкцию поверхности [27]: – (i) металлы, у которых симметрия расположения атомов под влиянием адсорбции ПАВ возвращается к симметрии объема, и (ii) при адсорбции ПАВ происходит реконструкция поверхности и ее стабилизация. Обычно это наименее плотно упакованные F -границы ГЦК-(011) и ОЦК-решетки (001) и (111).

Согласно представлениям Беннемана [28], реконструкция поверхности является

результатом минимизации свободной поверхностной энергии (при $T = 0$ К это полусумма $E_{\text{св}}$ двух свободных поверхностей), которая сводится к поверхностному натяжению

$$\gamma_{ij}^0 = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_A} (E_{\text{св}, k} - E_{\text{св}, i}), \quad (11)$$

где $E_{\text{св}, k}$ и $E_{\text{св}, i}$ – энергии связи атомов в объеме и на поверхности кристалла, N_A – число Авогадро. По Русанову [29] тангенциальные смещающие силы Δd_r действуют в приповерхностном слое толщиной l и соотношение (11) записывается в виде

$$\gamma_{ij}^0 = \int_0^l (\sigma(z) - \sigma^0) dz,$$

в котором $\sigma(z)$ и σ^0 – тензоры напряжений в объеме и на поверхности кристалла.

Теплота реконструкции чистой поверхности $\Delta\gamma_R^0$ является разностью между поверхностными натяжениями реконструированной (γ_R^0) и нереконструированной (γ_w^0) поверхностей

$$\Delta\gamma_R^0 = \gamma_R^0 - \gamma_w^0. \quad (12)$$

Изменения d в результате реконструкции поверхности совершенно иначе происходят в случае адсорбции на поверхности кристалла ПАВ. Имеются немногочисленные кристаллы, чистые поверхности которых не реконструируются, а также кристаллы, у которых амплитуда колебаний атомов первых слоев соизмерима с амплитудой вибрации адсорбированных частиц ПАВ и перестройка идет как кооперативный резонансный процесс. В случае адсорбции частиц ПАВ теплота реконструкции с учетом (12) оценивается так:

$$\Delta\gamma_R = \Delta\gamma_R^0 - \Delta\gamma_{\text{адс}}. \quad (13)$$

Здесь

$$\Delta\gamma_{\text{адс}} = \theta_{\text{ПАВ}} (E_{\text{адс}, R} - E_{\text{адс}, w}), \quad (14)$$

где $E_{\text{адс}}$ – энергия связи адсорбат–адсорбент; разность $E_{\text{адс}, R} - E_{\text{адс}, w}$ определяется расчетным или экспериментальным путем. Из уравнения (14) следует основной диагностический критерий (подавление или иницирование) реконструкции

$$\Delta\gamma_R = \Delta\gamma_R^0 - \Delta\gamma_{\text{адс}} < 0, \quad (15)$$

который определяется простым методом (рис. 3).

Чтобы оценить поверхностное натяжение γ_{ij}^0 по уравнению (11), необходимо разложить $E_{\text{св}, i}$ на два термина

$$E_L(x) = \Delta E_{\text{от}}(z) + \Delta E_{\text{св}}(z), \quad (16)$$

где $\Delta E_{\text{от}}(z)$ – феноменологический короткодействующий отталкивательный потенциал Борна–Майера: $\Delta E_{\text{от}} = \sum A_S \exp(-pR_{a,i})$, $R_{a,i}$ – длина связи вдоль оси z между адсорбирующейся частицей и поверхностным атомом $M(i)$, p – коэффициент затухания, $\Delta E_{\text{св}}(z)$ – вклад притяжения адсорбат–адсорбент. Соотношение (16) показывает, что движущей силой перестройки являются упругие силы в приповерхностном слое. Перестройка вызывает изменения химического состава сплавов. Исследование методом ДМЭ обогащения первого приповерхностного слоя

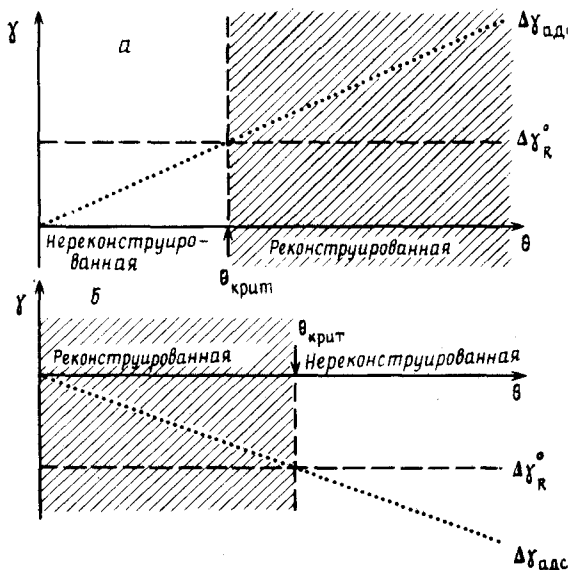


Рис. 3. Изменение поверхностной энергии при реконструкции приповерхностного слоя металла [24]
 а – инициирование реконструкции; б – подавление реконструкции

плотнупакованной грани (111) монокристалла сплава $Pt_{0.1}Ni_{0.9}$ атомами платины [30] показало, что степень обогащения достигает $30 \pm 4\%$, второй слой обедняется платиной на $5 \pm 3\%$. Следовательно, необходим учет при оценке коррозионной стойкости бинарных сплавов, содержащих благородный компонент, процесса облагораживания поверхности уже до контакта с электролитом. При коррозии или анодном растворении сплава явление облагораживания приповерхностного слоя – хорошо известный процесс, однако часто его связывают с переходом компонентов сплава в раствор и их последующим пересадением.

В электрохимических процессах растворения M , идущих с невысокой скоростью, реконструкция приповерхностного слоя – это, безусловно, активно действующий фактор. Процесс ионизации металла при растворении $M^0 \rightarrow M^{+n} + ne^-$, обусловленный разрывом связи $M-M$ и переносом заряда, естественно, должен приводить к периодическим пульсациям атомов в первом слое, обусловленным возникновением метастабильных состояний. Это будет отражаться на величине тока, протекающего через электрохимическую систему. Неустойчивость поверхностной структуры наиболее характерна для d -металлов с заполненной наполовину d -зоной. Механическая неустойчивость (реконструкция) вызывает перестройку силовой и энергетической картин поверхности, приводит к возникновению электрической неустойчивости.

Такого рода электрическая неустойчивость, сопровождающаяся пульсациями (осцилляциями) тока, часто наблюдается в электрохимических процессах на твердых электродах в условиях дофазового (адсорбционного) выделения вещества на поверхности при относительно малых перенапряжениях ($\eta \approx 0,02 + 0,03$ В) в катодной или анодной областях. Осцилляции тока могут вызывать появление периодических механических колебаний в системе $M/\text{электролит}$, амплитуда которых зависит от формы электрода и параметров электролиза [31].

V. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ АДОРБЦИИ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И ГАЛОГЕНИДОВ

Наибольшую активность при реконструкции приповерхностных слоев металлов вызывает адсорбция легких халькофильных частиц водорода, кислорода, галогенидов.

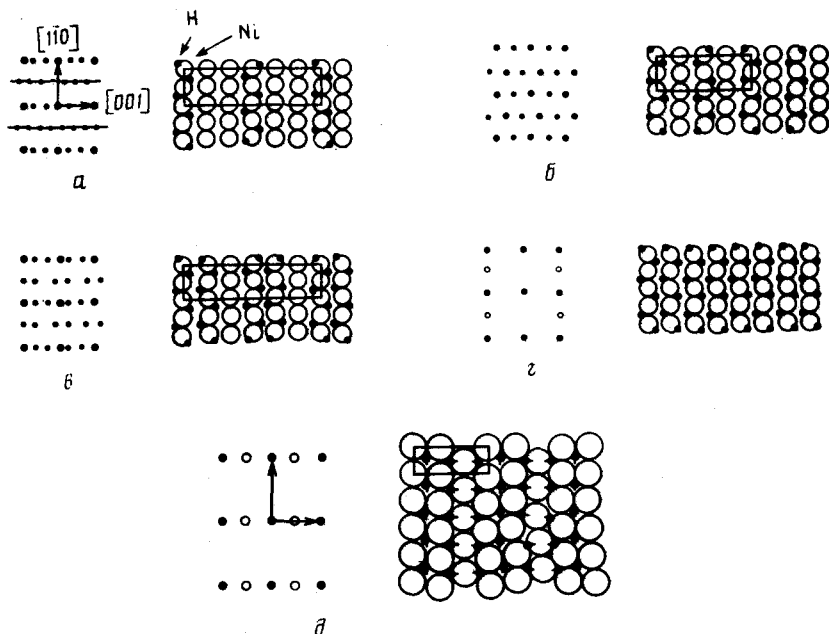


Рис. 4. Суперструктуры, формирующиеся на грани (110)Ni при различных $\theta_H(ML)$

$\theta_H(ML)$: а – 0,33; б – 0,50; в – 0,67; г – 1,00; д – 1,50; слева — дифракционная картина ДМЭ, справа — модель [32]

Водород. Анализ взаимодействия водорода с приповерхностными слоями монокристаллов переходных металлов имеет утилитарное значение в химии катализа, при оценке коррозии и хрупкости конструкционных материалов. Обратимое поглощение водорода металла играет важную роль в водородной энергетике. Рассмотрим структурные эффекты, возникающие при адсорбции водорода на поверхности переходных металлов IB, VIB и VIII групп периодической системы сначала на примере адсорбции водорода из газовой фазы, так как эта информация используется всегда при анализе контакта металла с электролитом. Исследования вели с помощью ДМЭ, ЭОС, ИКС и других методов.

Адсорбция из газовой фазы. Наибольшее число экспериментальных работ выполнено на хорошо аттестованных поверхностях монокристаллов никеля. Адсорбционные параметры зависят от (hkl) , однако установлено, что грани никеля (100) и (111) проявляют близкие свойства при адсорбции водорода [22]. Имеются два последовательно заполняемых β -состояния, энергия активации десорбции которых равна $\sim 0,84$ (β_1) и $1,00$ эВ (β_2). Количество атомов водорода в адсорбированном монослое (ML) составляет от $\sim 3 \cdot 10^{18}$ до $1,5 \cdot 10^{19}$ атом/ m^2 , т.е. несколько меньше N_S этих граней. Работа выхода электрона с поверхности металла M Φ_M возрастает пропорционально степени заполнения поверхности θ_H никеля водородом до насыщения (состояния β_2) и достигает $\sim 0,2$ эВ при насыщении ($\theta_H \approx 1ML$, $5 \cdot 10^{-2}$ Па, 298 К). Метод ДМЭ указывает на образование при 298 К неупорядоченного адсорбированного слоя водорода на никеле.

Адсорбция водорода на наименее упакованной грани никеля (110) имеет особенности [32–35]. В частности, выяснено, что при θ_H , которой соответствует $\Phi_M \approx 0,06$ эВ, вследствие притяжения адсорбированных атомов водорода в направлении $[1\bar{1}0]$ вдоль рядов атомов никеля первого приповерхностного слоя образуется одномерная структура с той же периодичностью (1×2) , что и у решетки никеля. Это фазовое превращение второго рода сопровождается возрастанием энергии связи водорода с никелем E_{Ni-H} , а взаимодействия адсорбированных атомов в направлении

[001], поперек указанных выше рядов, гораздо слабее. Периодичность получаемых при адсорбции структур сильно зависит от θ_H [32]: при $\theta_H = 0,33ML$ формируется первая разупорядоченная сверхструктура (2×6) , при $\theta_H = 0,5ML$ сверхструктура (2×4) , вторая (2×6) – при $\theta_H = 0,67ML$, далее при $\theta_H = 1,0ML$ появляется сверхструктура $(2 \times 1) - 2H$ и, наконец, при $\theta_H = 1,5ML$ (т.е. при насыщении) – $(1 \times 2) - 3H$ (рис. 4) При наводороживании грани никеля (110) ($T \geq 220$ K) в направлении [001] образуются «полосы» $(1 \times 2) - 3H$ структуры. Поверхность перестраивается и представляет собой комбинацию из спаренных и пропущенных рядов атомов никеля. Атомы водорода при этом адсорбируются в двух r - и s -позициях с малой и большой энергией связи Ni–H [33] соответственно, т.е. в тройных пустотах между первыми двумя слоями никеля параллельно спаренным рядам первого слоя в направлении $[1\bar{1}0]$, образуя зигзагообразные цепи и в тройных пустотах перпендикулярно рядам атомов никеля в направлении [001]. Длина связи Ni–H становится равной $1,72 \pm 0,01$ нм, а атомы никеля второго слоя смещаются попеременно и перпендикулярно друг другу на $\pm 0,02$ нм. Плотность адсорбированных атомов водорода составляет $1,71 \cdot 10^{19}$ атом/м², $E_{Ni-H} \approx 2,75$ эВ. Имеются сообщения [34, 35] о том, что при $T = 298$ K хемосорбция водорода на $(110)Ni - (1 \times 1)H$ реконструирует поверхность в $(110)Ni - (5 \times 2)H$ так, что атомы никеля первого слоя смещаются на 0,05 нм в направлении димеризации (рис. 5), образуя тетрамеры, что также можно представить как комбинацию спаренных и пропущенных рядов (каждый пятый ряд в направлении [001] пропущен).

Что касается высокоиндексных S -граней никеля (например, $(997)Ni$, $(510)Ni$ и др.), то в этом случае большое значение для адсорбции водорода имеет, как было сказано выше, наличие ступеней и террас. Так, на грани $(510)Ni$ при $T \approx 100$ K для степеней

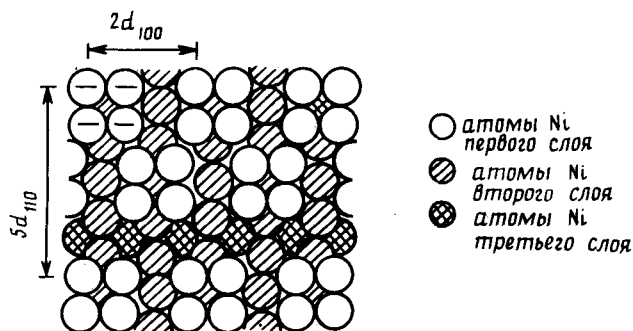


Рис. 5. Сверхструктура (5×2) , формирующаяся на $(110)Ni$ при адсорбции $0,5ML$ водорода при $T=298$ K [34]

заполнения до $\theta_H \leq 0,9ML$ адсорбция водорода идет как на террасах, так и на ступенях (с преимущественным заполнением ступеней) [36], при $\theta_H > 0,9ML$ адсорбируется уже молекулярный водород и только на краях ступеней.

Ступенчатая S -грань $(997)Ni$, представляющая собой комбинацию моноатомных ступеней (111) и девятиатомных террас (111) (табл. 1), при $T = 298$ K имеет вероятность прилипания водорода в 10 раз выше, чем сингулярная F -грань $(111)Ni$ [37]. При низких температурах ($T \leq 250$ K) адсорбция водорода преимущественно идет по краям ступеней, а при высоких – распространяется и на террасы (по данным исследований методами ДМЭ и ДВЭ). Преобладание адсорбции водорода на ступенях доказывается с помощью углового изменения коэффициентов прилипания (рис. 6). Видно, что при $T = 90$ K значение функции $s_0(\theta_H)$ определяется исключительно наличием ступеней. Для $T = 800$ K, наоборот, только террасы влияют на кинетику адсорбции, а график функции $s_0(\theta_H)$ идентичен полученному для плоскости (111), отклоненной от (997) на $6,4^\circ$.

Медь. На грани (110)Cu предпочтительно протекает адсорбция атомарного водорода [32] с невысокими значениями $E_a \approx 0,18+0,20$ эВ, что указывает на малую вероятность прилипания молекул водорода. Методом ДМЭ показано, что при 300 К происходит так называемая подповерхностная реконструкция с образованием специфической $(1 \times 2)^*$ -фазы. Подповерхностная октаэдрическая позиция атомов водорода выгоднее междузельной в объеме металла, но менее стабильна, чем нормальная хемосорбционная позиция (на 0,3 эВ) [38]. При этом существенный вклад в ее стабилизацию вносит изменение релаксации приповерхностного слоя атомов ($\Delta d_{12} = 4+9,6\%$ при $\theta_H = 0,5ML$). Правда, до сих пор еще нет окончательной модели формирующейся структуры, так как отсутствует корреляция между картинками, полученными методом ДМЭ для поверхности (110)Cu, покрытой водородом.

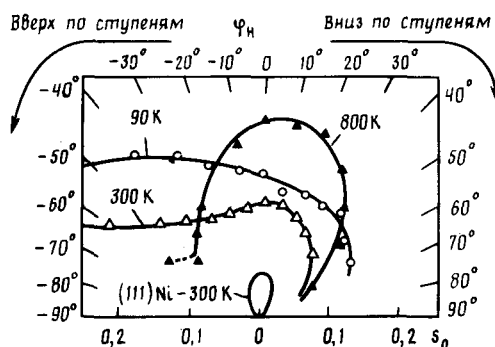


Рис. 6.

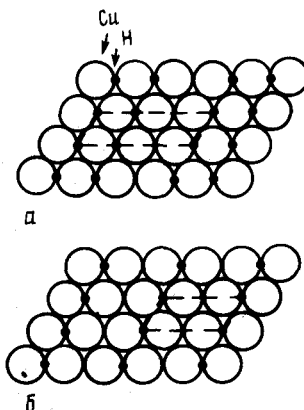


Рис. 7.

Рис. 6. Зависимость коэффициента прилипания s_0 от угла падения молекулярного пучка водорода ϕ_H на поверхность граней никеля (997) и (111) при различных температурах [36]

Рис. 7. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (111)Cu [39]

а – (3×1) ; б – (2×1)

При изучении адсорбции водорода на поверхности (111)Cu ($\theta_H = 0,5ML$) в зависимости от температуры выдержки методом ИК-спектроскопии обнаружено [39] существование двух сверхструктур – (3×3) при 150 К и (2×2) , в которую переходит (3×3) -фаза при нагреве до 186 К (рис. 7). Структуры являются комбинациями доменов с ориентациями (3×1) и (2×1) . Адсорбированные атомы водорода располагаются в двойных пустотах (111)Cu параллельными рядами так, что для структуры (3×1) каждый третий ряд пропущен, а для (2×1) – каждый второй. Заполнение водородом двойных пустот подтверждается результатами исследований спектров энергетических потерь электронов ($\nu_1 = 1040 \text{ см}^{-1}$, для заполнения тройных пустот ν_1 по расчетам должна быть равна 1000 см^{-1}).

Рутений. Система $(100)Ru-H$, подобно $(110)Ni-H$, обладает в зависимости от θ_H широким спектром сверхструктур, существующих при достаточно низких температурах. При $\theta_H = 2,0ML$ образуется структура $(1 \times 1)-2H$ (рис. 8), в которой цепочки адсорбированных атомов водорода располагаются только в направлении $[1\bar{2}0]$ в отличие от структуры (1×2) , полученной для никеля [32]. Обратимая реконструкция поверхности происходит при $\theta_H = 1,5ML$ таким образом, что атомы рутения, чередуясь, выходят из плоскости поверхности, образуя структуру (2×2) . Плотность адсорбированных атомов водорода при $\theta_H = 2,0ML$ составляет $1,73 \cdot 10^{19}$ атом/м², $E_{Ru-H} = 2,7$ эВ, что сравнимо с энергией связи Ni-H. Водород, как найдено с помощью спектров десорбции, может адсорбироваться в α_1 -, β_1 -, β_3 -состояниях, существующих

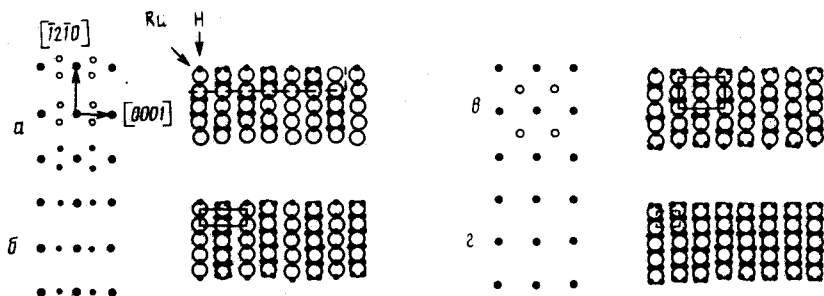


Рис. 8. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (100)Ru при различных $\theta_H(ML)$ [32]
 $\theta_H(ML)$: а - 1,0; б - 1,4; в - 1,5; з - 2,0

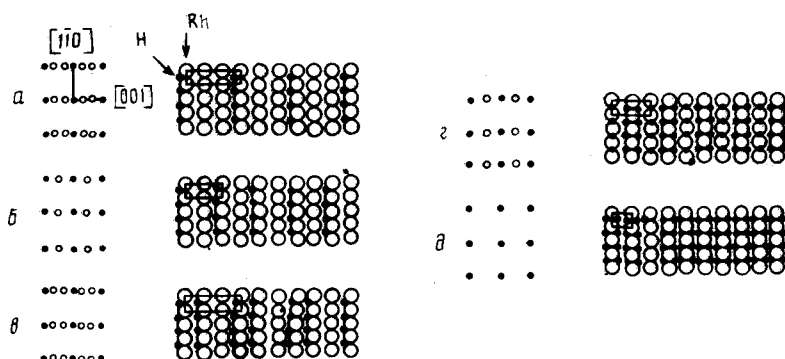


Рис. 9. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (110)Rh при различных $\theta_H(ML)$ [32]
 $\theta_H(ML)$: а - 0,33; б - 0,50; в - 0,67; з - 1,60; д - 2,00

соответственно при 220, 260 и 350 К. α_1 -состояние отвечает образованию структуры $(1 \times 1)-2H$ ($\theta_H = 2,0ML$), β_1 - возможно, (2×2) структуре ($\theta_H = 1,5ML$) и β_3 - структуре (1×2) . Как и для никеля, коэффициент прилипания s_0 первоначально имеет очень высокое значение ($s_0 \approx 1$), так как лишь $(0,3-0,4)ML$ водорода достаточно для насыщения данного состояния. Однако, когда состояние β_1 становится заполненным при $\theta_H = 1,5ML$, s_0 резко понижается до $\sim 0,1$ и скорость адсорбции становится низкой.

Родий. Структуры, полученные при адсорбции водорода на грани (110)Rh (рис. 9) близки полученным для рутения [32]. При $\theta_H = 2,0ML$ образуется структура с периодичностью (1×1) и двумя атомами водорода в элементарной ячейке. Водород занимает тройные пустоты, образуя линейные цепочки в направлении $[1\bar{1}0]$, но при этом вызывает более сильное изменение поверхностной релаксации атомов родия в отличие от рутения [40]. Так же как и для других *d*-металлов, происходит сжатие по нормали к поверхности (уменьшение Δd , табл. 3). Расстояние между слоями составляет 0,132 нм, длина связи Rh-H равна 0,184 нм. Плотность атомов водорода при этом $\sim 2 \cdot 10^{19}$ атом/м². Высокая энергия связи $E_{Rh-H} = 5,7$ эВ (в отличие от $E_{Ni-H} = 2,7$ эВ для (110)Ni), чем, возможно, и объясняется отсутствие реконструкции поверхности родия при адсорбции большого количества водорода. Спектры десорбции водорода показывают, что заполняются в основном два состояния - α_1 (при 138 К), соответствующее структуре $(1 \times 1)-2H$ ($\theta_H = 2,0ML$) и α_2 ($T \approx 250$ К), соответствующее структуре (1×2) ($\theta_H = 1,5ML$). Как затем выяснилось [25], при $\theta_H = 0,5ML$ происходит реконструкция, в результате которой возникает структура $(1 \times 2)-2H$, в которой атомы водорода занимают трехкоординированные положения между двумя атомами верхнего слоя и одним атомом второго слоя и располагаются вдоль рядов атомов родия в

направлении $[1\bar{1}0]$. Поверхностная релаксация изменяется таким образом, что расстояние между первым и вторым слоем становится равным 0,127 нм, что сопоставимо с данными, полученными для структуры (1×1) . Работа выхода электрона Φ_M достигает 0,930 эВ при $\theta_H \rightarrow 1ML$, рост Φ_M зафиксирован при увеличении давления p_{H_2} [42]. Это явление авторы [42] связывают с предпочтительной ориентацией диполя водорода отрицательным концом в сторону газовой фазы.

Вольфрам. При $T \approx 300$ К и низких степенях заполнения поверхности $(100)W$ десорбция вспышкой выявляет одно адсорбированное β_2 -состояние, формирование которого заканчивается при $\theta_H = 0,16 \div 0,25ML$. При более высокой степени насыщения образуется второе β_1 -состояние, плотность адсорбата в котором составляет $2,0 \cdot 10^{18}$ молекул/м² [22]. Отношение концентраций, соответствующих насыщению в каждом из состояний составляет $\sigma_1/\sigma_2 = 2$. При адсорбции водорода в β_1 -состоянии наблюдается дифракционная картина, соответствующая структуре (2×2) , которая переходит при $\theta_H = 1ML$ в упорядоченную структуру (1×1) (рис. 10), причем молекулы

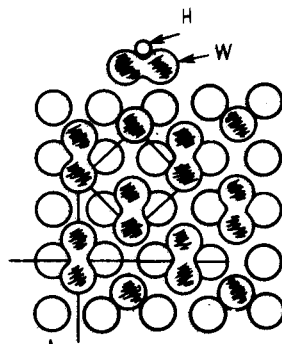


Рис. 10. Сверхструктура $(2\times 2)-H$, формирующаяся на грани $(100)W$ при $\theta_H = 0,25ML$ [41]

и атомы водорода располагаются в тетрапорах. При адсорбции водорода на F -грани $(100)W$ при $\theta_H < 0,25ML$ наблюдается реконструкция, в результате которой поверхностные атомы вольфрама смещаются попарно вдоль направления $[100]$, образуя димеры, а адсорбированные атомы водорода располагаются в виде зигзагообразных цепочек на них [41].

Результаты исследования десорбции вспышкой для граней вольфрама (100) и (100) близки [22]. Если адсорбция происходила при 300 К, то наблюдаются два пика – для состояний β_1 и β_2 с энергиями связи E_{W-H} , равными 1,2 и 1,4 эВ соответственно. Эти состояния при насыщении содержат приблизительно одинаковое количество частиц и образуются в результате диссоциативной адсорбции; при $\theta_H = 0,5ML$, когда насыщается β_2 -состояние, образуется структура (2×1) и водород также попадает в тетрапоры. Плотность адсорбата в β_2 -состоянии составляет $1,42 \cdot 10^{19}$ атом/м². Работа выхода электрона с увеличением степени заполнения при адсорбции в этом состоянии уменьшается, достигая значений $\Phi_M = 0 + (-0,5)$ эВ при $\theta_H = 1,0ML$. Имеются данные о том, что при полислойном заполнении ($\theta_H = 8ML$, 300 К) происходит такая реконструкция наименее плотно упакованной грани $(110)W$, при которой атомы вольфрама смещаются относительно второго слоя в направлении $[1\bar{1}0]$ и атомы водорода занимают уже тройные пустоты [43].

В ОЦК-решетке вольфрама $(211)W$ – простейшая S -грань, на которой имеются атомы двух координат, – атомы в плотноупакованных рядах, образующих собственно первый или поверхностный слой, и атомы в «желобах» между рядами [9]. Хотя последние находятся уже во втором слое, они также доступны для адсорбции. Такую неоднородность грани отражает адсорбция водорода на ней. Наблюдаются два адсорбционных β_1 - и β_2 -состояния, заполняющиеся последовательно при $T \approx 100$ К. Они соответствуют атомным состояниям с приблизительно одинаковым содержанием

адсорбата при насыщении. Вероятность прилипания $s_0 \sim 1$, снижение s_0 при росте θ_H пропорционально $(1 - \theta_H)$. Метод ДМЭ не выявил образования структуры с периодичностью (1×1) . Работа выхода электрона Φ_M увеличивается на $\approx 0,6$ эВ для β_2 - и снижается при насыщении β_1 -состояния. Это объясняется структурными особенностями грани $(211)W$ для адсорбируемого водорода (адсорбированное β_1 -состояние находится над плоскостью поверхности, а β_2 -состояние – под этой плоскостью). Если атом водорода адсорбирован в β_1 -состоянии (на верхних плотноупакованных рядах), то диполь его направлен положительным концом в сторону металла, что отражается в снижении Φ_M .

Платина. Как известно, чистая поверхность «рыхлой» грани $(110)Pt$ (в отличие от никеля или родия) является нестабильной и при обработке в ультравысоком вакууме самопроизвольно реконструируется с образованием структуры (1×2) так, что в направлении $[001]$ каждый второй ряд является пропущенным [32]. Таким образом, для адсорбирующегося водорода становится доступным не только второй слой атомов платины, но и третий. Поверхность грани $(110)Pt$ можно представить как совокупность (111) -микрофасеток, отклоненных друг от друга на $109,5^\circ$, которая содержит различные виды тройных и двойных пустот между первым и вторым слоями. Водород, адсорбируясь в этих местах, не меняет картины исходной реконструкции (рис. 11). Правда, благодаря своей относительно большой шероховатости фасетированная поверхность $(110)Pt$ может, в отличие от других граней, удерживать существенно большее количество атомов водорода $\theta_H = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$ атом/м². Адсорбция водорода происходит в двух состояниях – β_1 и β_2 (при $\theta_H = (0,4 + 0,6)ML$, 300 К).

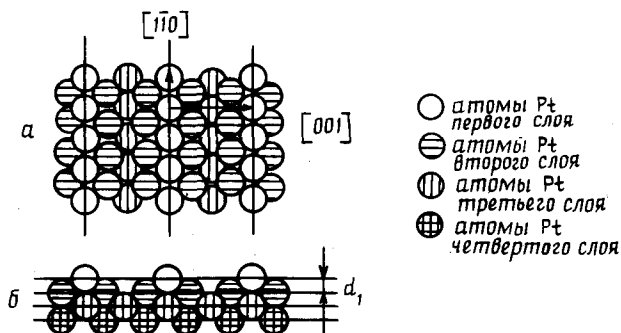


Рис. 11. Сверхструктура $(110)-(1 \times 2)Pt$, образующаяся после обработки поверхности $(110)Pt$ в ультравысоком вакууме [32]
 а – вид сверху; б – вид сбоку

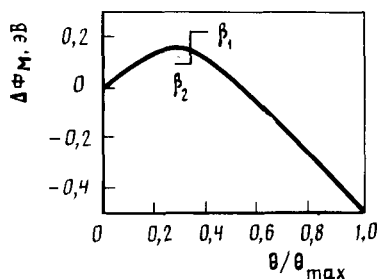
β_1 -Состояние, реализующееся при $T \approx 200$ К, требует большей выдержки для насыщения. Первоначально вероятность прилипания $s_0 \approx 1$, при заполнении β_1 -состояния $s_0 = 0,022$, $E_{Pt-H} \approx 2,8$ эВ. Работа выхода электрона сначала увеличивается с повышением степени заполнения ($\Phi_M = 0,170$ эВ при $\theta_H = 0,3ML$), при $\theta_H = 1ML$ значение Φ_M снижается до 0,05 эВ (рис. 12). Это объясняется различными дипольными моментами β_1 - и β_2 -состояний ($\mu_2 = +0,12$ Д для β_2 - и $\mu_1 = -0,17$ Д для β_1 -, где $1D = 10^{-2}$ Кл·м [44]), которые зависят от топологии адсорбированного водорода. Заполнение β_1 -состояния соответствует адсорбции водорода на (111) -микрофасетках, причем отрицательные концы диполей адатомов водорода направлены к верхнему ряду атомов платины. Сами адатомы лежат ниже плоскости изображения заряда, т.е. в тройных пустотах, что снижает дипольный момент металла.

Методом термической десорбции водорода с плотноупакованной грани $(111)Pt$ обнаружено два состояния адсорбции, но при 300 К β_1 -состояние отсутствует ввиду малой энергии связи Pt–H, а β_2 -состояние заполнено лишь в небольшой степени [9].

Установлено, что в β_1 - и β_2 -состояниях водорода атомарно связан с платиной и при $\theta_H = 1ML$ доли этих состояний приблизительно одинаковы. Водород адсорбируется в тройных пустотах между атомами первого и второго слоя платины, не нарушая упорядоченную структуру (1×1) так, что длина связи Pt-H составляет 0,058 нм [45, 46], $E_{Pt-H} \approx 2,6$ эВ.

Интересны результаты адсорбции на ступенчатой грани $(997)Pt$ – комбинации одноатомных ступеней и девятиатомных террас, ориентированных в направлении $[111]$. Как и для грани $(997)Ni$, вероятность прилипания s_0 для нее оказалась весьма высокой (в ~ 4 раза больше, чем для сингулярной $(111)Pt$ [32, 44]). При высоких $\theta_H \geq 1ML$ значения s_0 для $(997)Pt$ так же, как и величины Φ_M , сравнимы с полученными для $(111)Ni$. Но при малом насыщении «рыхлые» ступени S -грани $(997)Pt$ являются центрами, на которых водород адсорбируется быстрее, удерживается

Рис. 12. Зависимость работы выхода электрона Φ_M от степени заполнения поверхности θ_H для грани $(110)Pt$ [44]
 β_1, β_2 – состояния адсорбции



прочнее и имеет диполь противоположного знака по сравнению с водородом, адсорбированным на $(111)Pt$. Имеется доказательство наличия второго излома на зависимостях s_0 и $\Delta\Phi_M$ от θ_H при $\theta_H = 0,15ML$: на каждой террасе при насыщении адсорбируются 9 атомов водорода. Причем два центра на концах каждой террасы имеют более высокую энергию связи Pt-H, чем остальные, и заполняются первыми. Экспериментально установлено, что эти центры геометрически отличаются от остальных, а адсорбировавшиеся на них атомы водорода имеют диполи другой величины.

Адсорбция в растворах электролитов. Адсорбция электрохимически восстановленного водорода (в этом случае давление газа на поверхности металла значительно выше $p_{H_2} > 1$ ГПа) достаточно подробно изучалась на хорошо аттестованных гранях монокристаллов золота, платины, никеля и ниобия [47–60].

Так, реакцию выделения водорода (РВВ) исследовали не только на низкоиндексных гранях золота, но и на S -гранях (311) , (210) , (332) и (531) , являющихся набором ступеней и террас [47]. Оказалось, что как в растворе $HClO_4$, так и в электролитах со специфически адсорбирующимися галогенид-ионами ($Hal^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) РВВ идет медленнее на плотноупакованных гранях и быстрее, если на поверхности имеются ступени и изломы. Скорость РВВ увеличивалась с повышением плотности β_0 одноатомных ступеней (например, в растворе NaF скорость РВВ на грани золота (210) в $\sim 3,5$ раза выше, чем на грани (111) рис. 13). Это обусловлено прежде всего понижением Φ_M для атомно-шероховатых S - и K -граней. Очевидно, низкокоординированные r -состояния на поверхности кристалла оказывают каталитическое влияние на адсорбцию водорода. Водород при попадании на поверхность заполняет тетрапоры на ступенях с оборванными связями. Эти поры являются для него положениями «прочной связи» (s -состояние) и более энергетически выгодными. Различие энергий E_{M-H} слабо (r) и прочно связанных (s) состояний определяется в основном кристаллографическими особенностями адсорбции водорода. Это экспериментально продемонстрировано, например, для K -граней кристалла $Fe + 3\% Si$ (881) , (771) и (661) [48], являющихся комбинациями 8-, 7- и 6-атомных

террас, состоящих из плоскостей (110), и «рыхлых» одноатомных ступеней (100). Радиусы тетрапор (*s*-состояние) на гранях (110)Fe и (100)Fe составляют: $r_{110} = 0,00173$ и $r_{100} = 0,0766$ нм. Следовательно, если учесть, что радиус атома водорода $r_H = 0,046$ нм, то после разряда адсорбированный водород легко попадает в поры на ступенях, а на плотноупакованных террасах этот процесс затруднен.

Вид циклических потенциодинамических кривых потенциал – ток зависит от плотности поверхностных ступеней β_0 и (*hkl*) *S*-граней платины [49]. С уменьшением

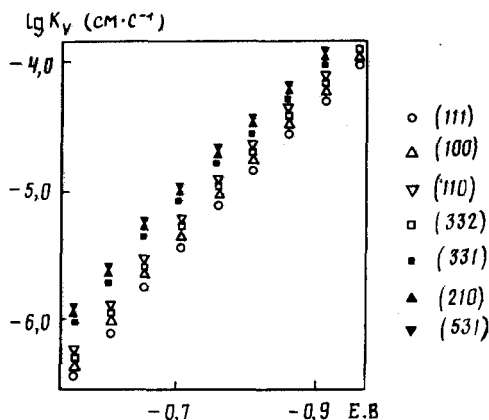


Рис. 13. Зависимость скорости реакции выделения водорода от потенциала для различных *F*- и *S*-граней монокристалла золота (0,1 М HClO_4) [47]

β_0 , т.е. с повышением плотности упаковки S_{hkl} , характеристический пик адсорбции водорода сдвигается в область положительных потенциалов (рис. 14), что связано с увеличением Φ_M и соответствующим сдвигом потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$. Видно также, что по мере насыщения менее плотно упакованных ступеней выделение водорода начинается и на террасах, что приводит к увеличению интенсивности соответствующего пика. Циклические потенциодинамические кривые могут служить не только для качественной, но и для количественной оценки адсорбции на *K*-гранях монокристаллов, в частности для определения структурных характеристик этих граней, что показано в работе [50] на примере поверхностей платины [$n(111) \times (100)$] ($n = 2+9, 12, 14, 20, 26$ и 40).

В последнее время для оценки изменения структуры поверхности монокристаллов при контакте с электролитами широко используются и оптические методы исследования, обладающие высокой чувствительностью [51]. Известно, что вид спектров электроотражения (ЭО) зависит от кристаллографической ориентации граней – эффект $\Delta R/R$ (где R – коэффициент отражения Френеля) тем меньше, чем более плотно упакована решетка (для ГЦК-решетки, например меди, наиболее резкие пики имеются в спектре *S*-грани (311), а наиболее слабые – в спектре грани (111) [52]). Кроме того, наличие ступеней и террас, имеющих разную кристаллографическую ориентацию, отражается также на форме спектральных линий.

Эллипсометрическим методом исследовано строение границы раздела монокристаллических электродов из золота (грани (111), (100), (110), (210)) и серебра (грани (111), (100)) с водным раствором 0,01 М NaF [53]. Как и в предыдущих случаях, обнаружена существенная зависимость оптических спектров вблизи $E_q = 0$ от кристаллографической ориентации электродов (правда, спектры реконструированной и нереконструированной граней (100)Au отличаются незначительно). Характер влияния

плотности заряда q на поляризационный угол Δ зависит от знака заряда: при $q < 0$ наблюдается незначительный отклик $q=f(\Delta)$. Это согласуется с представлением о слабом взаимодействии металл–растворитель. Резкое изменение уровня оптических сигналов (при $q > 0$), в значительной степени определяемое кристаллографической ориентацией образца, можно объяснить началом специфической адсорбции анионов и сильным взаимодействием $M-H_2O$. Информацию о поверхностной структуре получали при вычислении времени релаксации свободных электронов τ : чем больше τ , тем меньше различия структур поверхности и в объеме. Как и ожидалось, максимальное значение τ оказалось у наиболее плотно упакованной грани (111)Au.

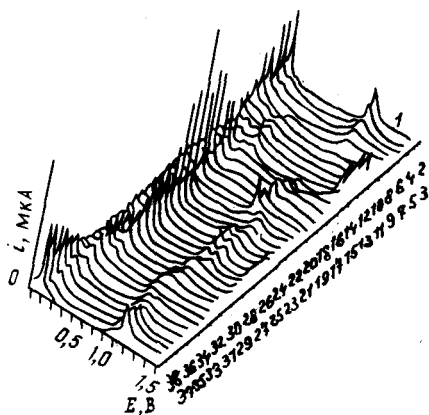


Рис. 14. Вольтамперограммы граней Pt с различной кристаллографической ориентацией [49]

Индексы граней: 1 – (110); 2 – (551); 3 – (331); 4 – (227); 5 – (332); 6 – (554); 7 – (10109); 8 – (202019); 9 – (111); 10 – (201919); 11 – (1099); 12 – (544); 13 – (355); 14 – (322); 15 – (513); 16 – (211); 17 – (311); 18 – (511); 19 – (211); 20 – (911); 21 – (1711); 22 – (3111); 23 – (100); 24 – (2110); 25 – (1510); 26 – (1210); 27 – (910); 28 – (610); 29 – (510); 30 – (410); 31 – (310); 32 – (210); 33 – (530); 34 – (320); 35 – (430); 36 – (620); 37 – (12110); 38 – (110)

Большое влияние на электрохимические характеристики поверхности монокристалла оказывают подповерхностные дефекты (дислокации, вакансии и их скопления). Стенки ямок травления, образующихся на дефектах, можно представить в виде комбинаций террас (F -грани) и ступеней с изломами (K -грани). Это вызывает появление новых пиков адсорбции–десорбции, не наблюдаемых на кривых потенциал–ток хорошо упорядоченных совершенных поверхностей монокристаллов. [54]. Применение ограниченного числа циклов окисления–восстановления или высокотемпературного отжига ведет к исключению из электрохимического процесса дефектных участков и в конечном итоге к улучшению вида кривой потенциал–ток.

Однако есть данные [55], показывающие, что при расширении пределов исследуемой области потенциалов вид кривой потенциал–ток может меняться необратимо вследствие глубокого нарушения первоначальной структуры металла. Такая же картина получается и при увеличении скорости развертки потенциала ($> 0,1$ В/с); быстрое циклирование «выбивает» атомы металла в приповерхностном слое из их равновесных положений. Это ведет к образованию микрофасеток, т.е. к изменению структуры поверхности, сопровождающемуся созданием высококоординированных адсорбционных s -состояний. В качестве примера на рис. 15 приведены циклические потенциодинамические E, i -кривые на гранях (111)Au и (111)Pt для различных скоростей развертки и приложенных потенциалов. Структура поверхности (111)Pt и (100)Pt изучалась туннельной электронной микроскопией (ТЭМ) после нескольких циклов электрохимической обработки [56, 57].

Рассмотрим подробнее процесс электрохимического фасетирования. Грани (111)Pt и (100)Pt подвергались так называемой (100)-обработке в растворе 0,5 М H_2SO_4 , которая заключалась в наложении квадратных импульсов потенциала (0,23–1,23 В) с частотой 3,5 кГц. При этом величину потенциала E циклически меняли от области выделения водорода до области образования оксида (–0,5+0,7 В) в течение короткого (0,5–5 с) времени. Влияние такой обработки существенно сказалось на морфологии грани (111)Pt (грань (100)Pt изменилась незначительно), причем результаты были

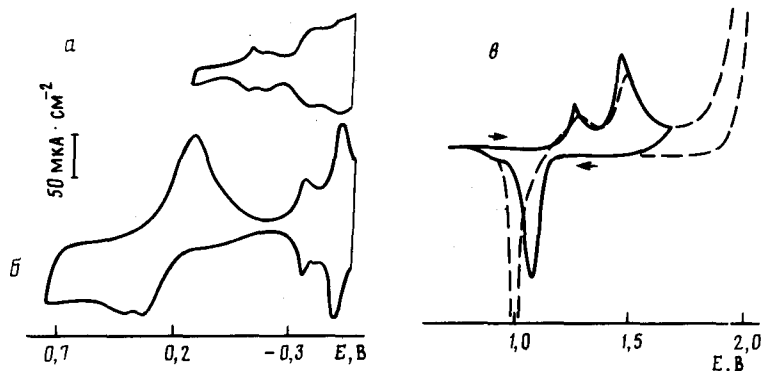


Рис. 15. Вольтамперограммы граней (111)Pt и (111)Au при различных скоростях развертывания и величинах наложенных потенциалов

a – (111)Pt, 0,5 М H_2SO_4 , $V_E = 0,05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 0,15 + -0,48 \text{ В}$; *б* – (111)Pt, 0,5 М H_2SO_4 , $V_E = 0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 0,70 + -0,5 \text{ В}$ [58]; *в* – (111)Au, 0,1 М HClO_4 , $V_E = 0,02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 0,7 + 1,7 \text{ В}$ (сплошная линия), $E = 0,7 + +2,0 \text{ В}$ (пунктир) [93]

сравнимы с эффектом наложения нескольких сотен одиночных импульсов потенциала. После 5 с обработки грань (111)Pt увеличила свою шероховатость K_M , причем ступени остались плоскими и хорошо определенными, а рельеф террас существенно изменился – появились K -границы (атомные выступы и впадины), которые по данным ТЭМ проявляются как маленькие петли на поверхности террас. Монокристалличность ступеней (111)Pt после электрохимической обработки объясняется тем, что они действуют как ниши для атомов Pt, приводя к образованию кластеров и тем самым защищая себя от разрушения. После 50 циклов изменения потенциала (0,77–0,53 В) со скоростью развертки 0,2 В/с не подверженной фазовому переходу второго рода (фасетированию) остается менее 10% поверхности грани (111)Pt [58]. Форма E , i -кривой в этом случае аналогична полученной для поликристаллической платины. Таким образом, параметры электрохимической обработки (значения E , V_E , частота наложения импульсов и т.д.) оказывают большое влияние на морфологию и кристаллографическую ориентацию исследуемых граней. Этим и объясняется существенное различие результатов [59].

При электрохимической реакции, как и при адсорбции водорода из газовой фазы, происходит реконструкция поверхности монокристаллов металлов [60]. В работе [61] впервые описан переход структуры (100)–(5×20)Pt в структуру (100)–(1×1)Pt после контакта с электролитом 0,1 М $\text{HF} + \text{CO}$ при циклировании E в области 0,05–0,50 В и без наложения потенциала. Авторы работы [61] считают, что причиной неустойчивости поверхности является адсорбция небольших количеств CO на стадии подготовки электрода к эксперименту, подавляющая реконструкцию. Обратный переход от структуры (100)–(1×1)Pt к структуре (100)–(5×20)Pt при контакте монокристаллов платины с 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ М} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ описан в работе [62]. Такая реконструкция характерна не только для поверхности (100)Pt, но и для K -граней платины (310), (610), (211), имеющих террасы с ориентацией (100). Процесс реконструкции, по мнению авторов [62], вызван специфической адсорбцией анионов HC_2O_4^- . Имеются данные [63] по реконструкции поверхности (110)Pt при контакте с 1 М H_3PO_4 (переход сверхструктуры (1×1) в (1×2) при циклировании E в интервале 0,065–0,750 В при $V_E = 0,05 \text{ В/с}$). В связи с этим исследована реконструкция грани (111)Au, погруженной в разбавленные растворы HF и HClO_4 [64]. Предварительная подготовка поверхности (111)Au проведена в ультравысоком вакууме бомбардировкой ионами Ag^+ с последующим термическим отжигом. На плотно упакованной грани

(111)Au образовывалась двумерная структура (111)–($\sqrt{3}\times 22$)Au, нестабильная при любом наложенном потенциале. Происходил структурный переход (111)–($\sqrt{3}\times 22$)Au в упорядоченную структуру (111)–(1×1)Au, которая, в свою очередь, без изменений выдерживала 10 циклов развертки потенциала (0,2–1,75 В, $V_E = 0,05$ В/с).

Об устойчивости реконструированной при аналогичной обработке в вакууме грани (100)Au имеются противоречивые сведения. Так, в работе [52] показано, что образующаяся при этом структура (100)–(5×20)Au – гексагональный плотно упакованный верхний слой на квадратной субрешетке – при погружении в 0,01 М растворы HClO_4 и H_2SO_4 , остается стабильной во всей области наложенных потенциалов, где нет специфической адсорбции (до 0,31 В в HClO_4 и до 0,11 В в H_2SO_4). Только адсорбция анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} подавляет эту реконструкцию. Однако в работах [64, 65] установлено, что структура (100)–(5×20)Au так же, как и (111)–($\sqrt{3}\times 22$)Au, переходит в упорядоченную (111)–(1×1)Au при любом наложенном потенциале. Изменение поверхностного натяжения $\Delta\gamma_{ij}$ между этими структурами составляет лишь 0,06–0,09 эВ, поэтому фазовый переход второго рода может осуществляться даже в области физической адсорбции с $E_{св} \approx 0,1$ эВ. Устойчивость структуры (100)–(5×20)Au при контакте с электролитом авторы работы [65] объяснили загрязнением на стадии полировки поверхности монокристалла золота кремнием и щелочными металлами, которые стабилизируют реконструированные поверхности переходных 3d-элементов.

После отжига и очистки в ультравысоком вакууме подвергается реконструкции грань (110)Au. На ней формируется сверхструктура (1×2), выдерживающая циклические изменения потенциала (–0,35÷0,45 В) при погружении в 0,01 М HClO_4 . Загрязнение чистой поверхности (110)Au малым количеством кальция вело к появлению структуры (1×3), которая при наложении переменного потенциала в том же электролите трансформировалась снова в (1×2)-структуру [66]. Это опровергает результаты работы [65].

Процесс реконструкции грани (100)Au, погруженной в 0,005 М H_2SO_4 , при циклическом изменении E (–0,1÷1,3 В) был исследован и с помощью спектроскопии электроотражения [67]. Различия оптических спектров реконструированной и нереконструированной поверхности авторы статьи [67] объяснили существованием поверхностных таммовских состояний, подавляемых адсорбцией ПАВ при фазовых переходах второго рода. По усилению (уменьшению) характерных пиков, соответствующих оптическим переходам из d -зоны в незаполненные поверхностные состояния, в ЭО-спектре при циклировании потенциала судили о кинетике реконструкции грани (100)Au.

Кислород. Для коррозионно-электрохимического процесса особенно важно учитывать поверхностную релаксацию при адсорбционной посадке на поверхность металла кислорода, имеющего большое химическое сродство к переходным металлам. Хемосорбция кислорода, так же как и галогенид-ионов, при 298–2300 К вызывает увеличение расстояния между первыми приповерхностными слоями: $\Delta d_{12} = 2,0 \pm 1,0\%$ в случае поверхностной структуры $p(2\times 2)$, наблюдаемой при покрытиях $\theta_0 < 0,4\text{ML}$; $\Delta d_{12} = 5,2 \pm 1,5\%$ в случае поверхностной структуры $c(2\times 2)$ при $0,4\text{ML} < \theta_0 < 0,46\text{ML}$ (p и c означают типы ячеек: p – примитивная, c – центрированная). Адсорбирующиеся частицы раствора обычно стабилизируют (замораживают), как нормальные, так и тангенциальные колебания атомов поверхностного слоя металла.

Изучение таких колебаний было начато Джермером с сотр. [68]. Он рассматривал «рыхлые» грани (110)Ni. В первых двух слоях амплитуда колебаний во взаимно перпендикулярных направлениях $\langle 001 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ отличались в ~1,5 раза, в глубоких слоях (>6 слоев) значения амплитуд сравнивались. Амплитуда колебаний поверхностных слоев по нормали к поверхности (0,0117–0,0001 нм) значительно

превышает амплитуду колебаний атомов в объеме (0,0080 нм); это соотношение (что очень важно при исследовании коррозии) не меняется при адсорбции кислорода. Существенной структурной особенностью окисления является и то, что релаксация приповерхностного слоя кристалла почти не оказывает влияния на величину кулоновского барьера для проникновения адсорбирующего кислорода внутрь металла. Так, для грани (111)Cu Баушлихер [69] показал, что реконструкция приповерхностного слоя, начавшаяся после адсорбции первых трех атомов кислорода (при $\theta_0 = 0,5ML$) снижает энергетический барьер проникновения последующих атомов кислорода от 8,2 до 5,3 эВ. Такой процесс инициирует перестройку поверхности, поскольку химическая связь при посадке последующих атомов кислорода усиливается [70].

Процесс перестроения низкоиндексных граней монокристаллов по мере роста θ_0 экспериментально обнаружен уже давно [71]. Работа выхода Φ_M при адсорбции первых порций кислорода на поверхности (001)Ni сначала возрастает, а затем понижается (в результате реконструкции первого слоя кристалла). Кинетика процесса перестройки структуры (2×4) в (2×1) на грани (011)Ni при адсорбции кислорода описывается известным уравнением Авраами–Колмогорова, предусматривающим наличие некоторого индукционного периода

$$V_t/V = 1 - \exp(-K_t t^m), \quad (17)$$

где V и V_t – соответственно скорости перестройки поверхности без и с кислородом; K_t , m – коэффициенты, $m \approx 0,3$. Величина активационного энергетического барьера равна 0,23 эВ. На гранях (001)Ni и (011)Ni по мере увеличения θ_0 происходит усиление переноса заряда от никеля к атомам кислорода и снижение величины энергии связи Ni–O [70], а также уменьшение количества дырок 3d-подзоны, связанное с гибридизацией 3d-состояний никеля и 2p-состояний адсорбированного кислорода [72]. «Посадка» кислорода на идеальную поверхность F-грани кристалла улучшается с уменьшением Φ_M и соответственно S_{nk} [73].

Вслед за адсорбцией кислорода на поверхности металла начинается формирование оксида, имеющего, как правило, полупроводниковые свойства. При толщине слоя оксида меньше дебаевской длины $l_D = [2\epsilon_{D,Ox}\epsilon_{D,V}(\Phi_M - \Phi_{Ox})/e^2 n_{Ox}]^{1/2}$ изгиб зон оксида (смещение от уровня Ферми E_F на величину E_0) меняется согласно уравнению [74]:

$$E_F - E_C = E_{C0} \pm [en_{Ox}(\Phi_M - \Phi_{Ox})(l_{Ox} - l_D)/2\epsilon_{D,Ox}\epsilon_{D,V}], \quad (18)$$

где Φ_{Ox} – работа выхода электрона из оксида, l_{Ox} – толщина слоя оксида, \bar{n}_{Ox} – средняя концентрация в оксиде свободных электронов, E_C – энергия дна зоны проводимости, E_{C0} – положение дна зоны проводимости оксида при $l_{Ox} > l_D$; знак минус для $\Phi_{Ox} > \Phi_M$, а плюс для $\Phi_{Ox} < \Phi_M$; $\epsilon_{D,Ox}$ – диэлектрическая проницаемость среды, $\epsilon_{D,V}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума $\epsilon_V = 8,854 \cdot 10^{-12}$ В·м⁻¹. В соответствии с (18) $E_F - E_C$ изменяется при увеличении толщины оксида l_{Ox} . Величина поверхностной энергии E_C определяется соотношением величин Φ_M и Φ_{Ox} и при формировании адсорбционного слоя кислорода вначале резко уменьшается, а затем с ростом l_{Ox} стабилизируется. Уменьшение γ_{ij} , а следовательно, ΔE (см. уравнение (6)) ведет к затуханию электрохимического растворения металла.

Ионная проводимость оксидных пленок экспоненциально зависит от напряженности электрического поля в нем E_{Ox} и рассчитывается по уравнению Гюнтершульца–Бетца

$$i_+ = A_+ \exp(B_+ E_{Ox}), \quad (19)$$

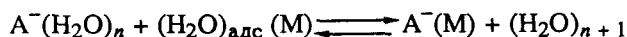
где A_+ , B_+ – эмпирические константы, имеющие размерность А·м⁻² и м·В⁻¹ соответственно. Образование таких пленок на d-металлах обусловлено перестроением первых слоев кристаллов. Так, в поверхностной структуре $p(2 \times 2)0/(111)Ni$ длины связей Ni–Ni возрастают на ~1,5 нм [75], что облегчает посадку последующих порций

Диэлектрические константы оксидов

Оксид	$E_{Ox} \cdot 10^8$, $B \cdot m^{-1}$	ϵ_{Ox}	$D \cdot 10^{10}$, $B \cdot m^{-1}$	$(1/\epsilon_{Ox}) \cdot 10^3$	l_D , нм
Bi_2O_3	2,2	40	0,88	25,0	30,0
UO_3	3,6	25(UO_2)	0,90	40,0	11,9
Y_2O_3	4,4	18	0,79	55,5	23,9
Nb_2O_5	4,6	41	1,92	24,1	11,8
ZrO_2	5,1	22–25	1,02–1,35	40,0	16,0
TiO_2	5,0	15–40	0,75–2,00	25,0	6,4
WO_3	5,5	42(WO_2)	2,31	23,8	5,5
Ta_2O_5	6,2	27	1,71	36,2	7,3
Al_2O_3	7,9	8–10	6,32–8,29	95,2	12,7
SiO_2	26,0	3	0,91	285,7	4,2

В водном растворе, в отличие от вакуума, необходимо учитывать адсорбцию воды и формирование двойного электрического слоя. Нормальное поле при контакте анод-электролит будет $E_{H_2O} = E_V/\epsilon_{D,H_2O}$; для анодного оксида соответственно $E_{Ox} = E_V/\epsilon_{D,Ox}$. Тогда можно записать $E_V = E_{H_2O}\epsilon_{D,H_2O} = E_{Ox}\epsilon_{D,Ox} = 1 \cdot 10^{10} B \cdot m^{-1}$ и характеризовать изменения оксида с помощью вектора диэлектрического смещения. Действительно, для многих оксидов оказалось, что $E_V \equiv D = \text{const}$ (табл. 4). С помощью универсальной константы D удается понять, почему на вентильных металлах оксиды образуют толстые слои, а на благородных – тонкие. Ширина туннельного барьера l_D оксидов снижается у металлов, обладающих большим химическим сопротивлением. Понизить l_D и улучшить электронную проводимость оксидов вентильных металлов (Nb, Ti, Zr) можно, применив анодную обработку в высококонцентрированных щелочных растворах при плотности анодного тока $i_a = (2,5–4,0) \cdot 10^4 A \cdot m^{-2}$, $E = 35 B$, $T = 303 K$, $t = 10+20 c$ [81].

Термодинамическое описание совместной адсорбции анионов A^- и молекул воды на поверхности металла



осуществляется с учетом гидрофильности или гидрофобности $\Delta G_{\text{гидр}}^0$ адсорбента [82].

Изменение свободной энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} = \Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} + \Delta G_{M-A^-}^{\circ} - \Delta G_{M-H_2O}^{\circ}, \quad (20)$$

где $\Delta G_{M-A^-}^{\circ}$ и $\Delta G_{M-H_2O}^{\circ}$ – части свободной энергии, ответственные за адсорбцию аниона и воды, $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} = \Delta G_{A^-H_2O}^{\circ}$ – химическая энергия гидратации аниона. Согласно оценкам Трасатти [82], линейное увеличение потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ с увеличением ретикулярной плотности поверхности монокристаллов S_{hkl} вызывает снижение $\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$. Для двух корродирующих металлов, контактирующих с раствором, уравнение (20) принимает вид:

$$\Delta(\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}) = -\Delta(\Delta G_{M-H_2O}^{\circ}). \quad (21)$$

Галогенид-ионы. Экспериментальные оценки ΔG° проводились для системы галогенид-ионы – хорошо аттестованные низкоиндексные грани благородных металлов

[83]. В соответствии с ретикулярной плотностью S_{hkl} значения второго термина в уравнении (20) расположены в ряд

$$-\Delta G^{\circ}[(111)\text{M}-\text{Hal}^{-}] > -\Delta G^{\circ}[(001)\text{M}-\text{Hal}^{-}] > -\Delta G^{\circ}[(011)\text{M}-\text{Hal}^{-}].$$

Специфически адсорбирующиеся анионы Hal^{-} ослабляют связь в комплексе $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$. На кристаллах с ковалентной связью и s p -металлах (Cd , Sn , Bi) соотношение (21) проверялось при изучении адсорбции алифатических спиртов [84] в предположении, что взаимодействия $\text{R}-\text{OH}$ ($\text{R} \equiv n\text{CH}_2$ – метильные группы в ПАВ) с поверхностью отсутствуют (при $n_{\text{CH}_2} = 0$, $\Delta G^{\circ} = 0$), т.е. изменение свободной энергии на одну метильную группу должно быть равно нулю. Способность ПАВ адсорбироваться на двух корродирующих металлах, находящихся в омическом контакте (часто встречающийся на практике случай), определяется свойствами воды в ДЭС и в объеме раствора:

$$\frac{\Delta(\Delta G^{\circ})}{\Delta n} = \frac{\Delta(\Delta G_s)}{\Delta n} - \frac{\Delta(\Delta G_v)}{\Delta n}. \quad (22)$$

Изменение энергии гидрофобной гидратации в объеме (ΔG_v) и в ДЭС (ΔG_s) для алифатических спиртов, рассчитанное по соотношению (21), показывает, что вклад энергии взаимодействия молекул воды в величину энергии адсорбции незначителен и примерно одинаков для различных s p -металлов [84].

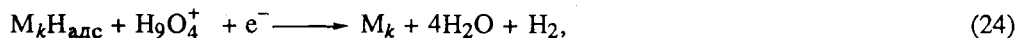
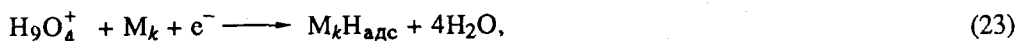
Вода на поверхности металла имеет низкоэнтропийную структуру; энтропийный фактор определяется (hkl) поверхности. Для хемосорбированных галогенид-ионов, встроенных в междоузлия поверхностных атомов металла, энергетический терм характеризуется, так же как и для $N_{\text{адс}}(\text{M})$, $O_{\text{адс}}(\text{M})$, двумя максимумами, т.е. имеется состояние сильной и слабой специфической адсорбции. Считается, что при переносе заряда от галогенид-иона на металл происходит изменение ориентации молекул воды в разряжающемся кластере $\text{Hal}(\text{H}_2\text{O})_6^{-}$, – от ориентации атомами кислорода к поверхности до ориентации атомами водорода к поверхности [85]. Образование адсорбционных кластерных структур на поверхности металла увеличивает перенос заряда по сравнению с одиночным атомом (коэффициент переноса заряда – коэффициент Есина–Маркова $K_{\text{ЕМ}}$ – для кластера больше, чем для единичного атома Hal).

При сильной специфической адсорбции происходит попадание Hal^{-} -иона в положение многоцентровой адсорбции на поверхности металла, при слабой адсорбции и частичном переносе заряда реконструкция гидратной оболочки иона незначительна. Кристаллографические факторы сильно сказываются на стандартных термодинамических параметрах адсорбции галогенид-ионов. Для платинового электрода, а также электродов из других d -металлов наблюдается увеличение энтропии адсорбции, снижение энергии Гиббса и энтальпии. Стандартные термодинамические параметры адсорбции ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) ионов Cl^{-} на Pt и Hg следующие [86]:

	ΔG	ΔH	$T\Delta S$
Hg	-2,06	-10	7,9
Pt	-6,10	-30	23,8

«Заражение» металлической поверхности галогенид-ионами вызывает затруднения в образовании пассивирующих кислородных соединений: с ростом концентрации в растворе $c_{\text{Hal}^{-}}$ и времени обработки электрода в галогенидсодержащей среде толщина пассивного слоя l_{Ox} уменьшается. По эффективности действия на растворение переходных $3d$ -металлов галогенид-ионы можно расположить в ряд: $\text{F}^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{Br}^{-} > \text{I}^{-}$. Электроотрицательные галогенид-ионы, адсорбированные на поверхности металла, ослабляют d - π^* -взаимодействие с пассивирующими халькофильными частицами,

способствуют десорбции адсорбированного водорода с поверхности переходных металлов. Десорбирующее действие галогенид-ионов достаточно хорошо объясняется в терминах формальной кинетики. Для механизма реакции выделения водорода (РВВ) Фольмера–Гейровского, реализуемого в виде двух последовательных одноэлектронных переходов на активных центрах M_k



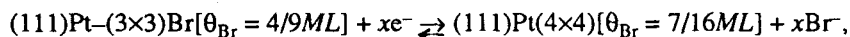
сопряженный конкурирующий процесс



приводит к генерации высокоподвижных, способных к туннелированию носителей заряда. Реализация реакций (23)–(26) на поверхностях металлов, частично или полностью покрытых фазовым оксидом, улучшает электронную проводимость твердой фазы, снижает химическое сопротивление металла.

В последние годы получены данные о когерентности контактирующих фаз и структурных особенностях в адслоях галогенов на хорошо аттестованных поверхностях монокристаллов переходных благородных металлов.

Платина. Структурные исследования, выполненные с помощью ДМЭ и ЭОС-методов на грани (111)Pt, находившейся в контакте с водными растворами KBr или $CaBr_2$ при различных pH, показали, что адсорбирующийся галогенид-ион образует на поверхности металла упорядоченную структуру (111)Pt–(3×3)Br [87], аналогичную сформированной при обработке платины парами HBr в вакууме [88]. Эта структура существует при положительных потенциалах и перестраивается в результате начинающейся восстановительной десорбции атомов брома при потенциале –0,1 В по схеме



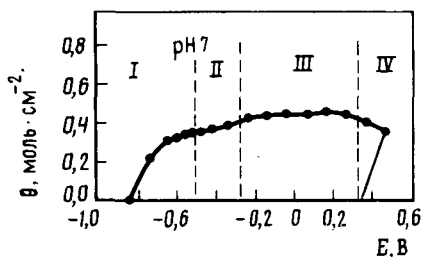
где x – соответствует всего лишь $4/9 - 7/16 = 0,007$ электронам на анион Br^- , приходящийся на один атом Pt поверхности. Значит адсорбция брома (как и других галогенид-ионов) является окислительно-восстановительным процессом с частичным переносом заряда. Адсорбция галогенид-ионов сильнее выражена в кислых растворах и слабее – в щелочных, главным образом из-за конкуренции с кислородсодержащими адсорбатами (см. соотношение (20)), которые активно взаимодействуют с поверхностью. На начальных стадиях окисления платины поддерживается упорядоченная структура (1×1) и диффузный кислородный поверхностный слой с $\theta_0 = 0,5ML$, в то же время на второй стадии, как указано выше, порядок нарушается как для платины, так и для кислорода.

Выдержка грани (111)Pt в водных иодсодержащих растворах приводит к упорядочению адслоя атомов иода [87], плотность упаковки и структура слоя зависят от потенциала (рис. 17). Структура (111)Pt–(3×3)I $[\theta_I = 4,9ML]$ существует при умеренно положительных значениях потенциала (~0,5 В), структура (111)Pt–($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°–I $[\theta_I = 3/7ML]$ при средних (~0,1 В), а структура (111)Pt–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–I $[\theta_I = 1/3ML]$ при отрицательных значениях (< –0,5 В) потенциала.

Восстановительная десорбция анионов I^- происходит при очень высоких отрицательных значениях потенциала (< –0,8 В). Все эти структуры наблюдаются и после обработки (111)Pt парами HI и I_2 в вакууме [89]. Адсорбция паров иода на ступенчатой платиновой поверхности [6(111)×(111)]Pt(s) не обнаруживает даже

Рис. 17. Зависимость плотности упаковки атомов иода на грани (111)Pt от потенциала электрода [87]

I – область существования сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –I; II – область одновременного существования сверхструктур $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –I и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ –I; III – область существования сверхструктуры $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ –I; IV – область существования сверхструктуры (3×3) –I



частичного сродства атомов иода к ступенчатым образованиям на поверхности [90]. Вместо этого наличие уступов (кинков) приводит к появлению многочисленных фазовых доменов, имеющих локальную геометрию (3×3) или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, и структурному совпадению смежных террас $[6(111) \times (111)]Pt-(3 \times 1)I$,

$[6(111) \times (111)]Pt-(8 \times 1)I$ и $[6(111) \times (111)]Pt-(20 \times 2)I$.

Хемосорбция анионов хлора на платиновом электроде, как следовало ожидать, много слабее, чем брома и иода. Частицы HCl в вакууме не образуют на грани (111)Pt упорядоченный слой [87]. Пик на E , i -кривой, возникающий в результате адсорбции-десорбции хлора, можно отличить от пика, являющегося следствием адсорбции-десорбции водорода, только потому, что первый процесс (см. реакцию (25)) не зависит от pH [91]. Когда $c_{HCl} \leq 0,01$ моль/л, адсорбция хлора становится достаточно сильной, что приводит к образованию упорядоченного слоя $(111)Pt-(3 \times 3)Cl$ ($\theta_{Cl} = 0,33ML$). Плотность упаковки хлора близка к 0,5, что соответствует ГПУ-решетке.

Серебро. Адсорбция галогенид-ионов на грани (111)Ag протекает весьма активно и, так же как для платины, является окислительно-восстановительным процессом [87]. Восстановительная десорбция хлора и брома происходит почти полностью при

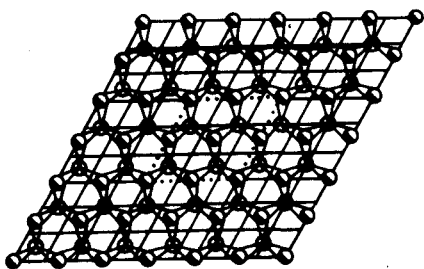


Рис. 18.

Рис. 18. Структура грани $(111)Pt-(3 \times 3)Ag$, $I(\theta_{Ag}=\theta_I) = 4/9ML$ [87]

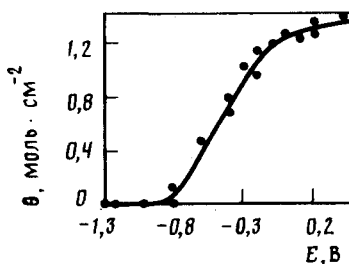


Рис. 19.

Рис. 19. Зависимость плотности упаковки атомов брома на грани (100)Au от потенциала электрода [93]

отрицательных потенциалах ($< -0,8$ В), при этом иод остается адсорбированным в широком интервале потенциалов $(-0,6+0,6$ В). Атомы хлора и брома образуют простые структуры $(111)Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-x$ с $\theta_x = 1/3ML$, тогда как иод дает такие же структуры, которые получаются при электроосаждении серебра на предварительно обработанной иодом грани (111)Pt (рис. 18). Значит, поверхность серебра перестраивается в иодсодержащих растворах.

На наименее плотно упакованной грани (110)Ag исследование адсорбции галогенид-ионов методами ТДС и УФЭС указывает на независимость адсорбционно-десорбционных характеристик от природы галогена [92]. Сравнение результатов для (110)Ag и (111)Ag свидетельствует в пользу сильной топологической зависимости адсорбции галогенов.

Золото. На других благородных металлах данные по адсорбции и реконструкции поверхности пока немногочисленны. При адсорбции брома на грани (100)Au из водных растворов происходит структурный переход $(5 \times 20) \rightarrow (1 \times 1)$ [93]. Зависимость плотности упаковки брома от потенциала электрода (рис. 19) может быть описана уравнением Авраами–Колмогорова (17) с большим индукционным периодом при потенциале $< -0,5$ В.

Медь. Хлор при адсорбции из 10^{-3} М HCl образует на грани (100)Cu структуру $(100)Cu-(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ - Cl$ с $\theta_{Cl} = 0,5ML$, практически не зависящую от приложенного потенциала и концентрации хлорид-ионов [94]. Десорбция адсорбированного хлора наблюдается после переноса электрода в 10^{-3} М H₂SO₄ при $E < -0,11$ В.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ метастабильных состояний приповерхностного слоя металлических кристаллов в условиях контакта с конденсированной (электролит) и неконденсированной (газ) средой позволяет выдвинуть новые подходы к коррозионно-электрохимическим процессам – фазовым переходам первого рода, сопровождающимся выделением на поверхности газов, адсорбцией и внедрением легких халькофильных частиц. Уникальными особенностями обладает система наводороженный металл–электролит. Водород в металле, имеющий аномально высокий коэффициент диффузии, легко перераспределяется в решетке, взаимодействует с поверхностными и подповерхностными дефектами, изменяя их концентрацию, топологию и энергетическое состояние. Выдающейся способностью поведения водорода в конденсированных средах является также легкость потери (приобретения) электрона, возможность синтеза более тяжелых частиц из протонов водорода, растворенных в металле, участие H[–] и H⁺ в актах депротонирования адсорбированных водных структур, образование новых соединений в адсорбционных пленках.

Зарождается новое направление электрохимии – электрохимия монокристаллов с хорошо аттестованными поверхностями. Возможности анализа поверхностных перестроек комплексом высокоразрешающих физических методов не только создают качественно новое состояние в этой области знаний, но и заставляют пересмотреть традиционные электрохимические подходы, основанные лишь на анализе интегральной кинетической информации о переносе зарядов через границу раздела металл–электролит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: МГУ, 1983. 339 с.
2. Henzler M. // Dyn. Phenom. Surfaces, Interfaces and Superlattices. Proc. Int. Summer Sch. Erice, July 1–13, 1984. Berlin e.a., 1985. S. 14.
3. Hamelin A. // Modern Aspects of Electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1985. № 16. P. 1.
4. Bartolini A., Ercolessi F., Tosatti E. // Helv. Phys. Acta. 1989. V. 62. P. 820.
5. Bourdin J.P. // J. Phys. F. 1988. V. 18. P. 1801.
6. Horiuti J. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1958. B. 15. S. 162.
7. Campbell C.T. // Surface Sci. 1986. V. 167. P. 181.
8. Зубов В.И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1026.
9. Безлепкина Е.Б., Касаткин З.В., Цой В.С. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 226.
10. Clavilier J., Armand D., Sun S.G., Petit M.-J. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 205. P. 267.
11. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 496 с.
12. Чухновский Ф.Н., Ольцев В.Н. // Итоги науки и техники. Сер. Металловед. и терм. обраб. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 22. С. 125.
13. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
14. Parlapani M. // 11th Int. Corros. Congr.: Innov. and Technol. Transfer Corros. Conte., Florence, 2–6 Apr. 1990. V. 3. P. 517.
15. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
16. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 399 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физматгиз, 1967. 415 с.

18. Horovitz B., Gooding R.J., Krumhansl J.A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 843.
19. Adsorption on Metal Surfaces. An Integrated Approach / Ed. J. Benard, Amsterdam e.a.: Elsevier, 1983. P. 337.
20. Luo J.S., Legrand B. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 1728.
21. Müller K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. B. 90. N 3. S. 184.
22. Роберт М., Макки Ч. // Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир. 1981. 539 с.
23. Ruchta W., Nichtl W., Oed W., Bickel N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 1020.
24. Jo M., Onchi M., Nishijina M. // Surface Sci. 1985. V. 154. P. 417.
25. Adams D.L., Sprengsen C.S. // Ibid. 1986. V. 166. P. 495.
26. Беренштейн Т.В., Дьяченко А.М. // Укр. физ. химии. 1986. Т. 31. С. 905.
27. Жданов В.П. Элементарные физико-химические явления на поверхности. М.: Наука, 1989. 373 с.
28. Benneman K.H., Tomanek D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 5/7. P. 2594.
29. Рысанов А.Н. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
30. Bandoing R., Gauthier Y., Lundberg M., Rundgren T. // J. Phys. C: Solid Phys. 1986. V. 19. P. 2825.
31. Teschke O., Soares D.M., Galembeck F. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 1284.
32. Christmann K. // Mol. Phys. 1989. V. 66. N1. P. 1.
33. Voigtländer B., Lehwald S., Ibach H. // Surface Sci. 1989. V. 208. N1/2. P. 1.
34. Kuk Y., Silverman P.J., Nguyen H.Q. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. N 3. Pt1. P. 576.
35. Harrington D.A., Norton P.R. // Ibid. P. 778.
36. Martensson A.-S. // Surface Sci. 1989. V. 215. N1/2. P. 55.
37. Rendulic K.D. // Appl. Phys. A. 1988. V. 47. N1. P. 55.
38. Jacobsen K.W., Norskov J.K. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N24. P. 2764.
39. McCash E.M., Parker S.F., Pritchard Jh. // Surface Sci. 1989. V. 215. N3. P. 363.
40. Nichtl W., Bickel N., Hammer L. // Surf. Sci. 1987. V. 188. N8. P. 279.
41. King D. // Phys. World. 1989. N3. P. 45.
42. Калаш Т.В., Беляева М.Е., Сергеев С.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 1. С. 126.
43. Chauveau D., Guillot C., Villette B. // Solid State Commun. 1989. V. 69. N11. P. 1015.
44. Engstrom J.R., Tsai W., Weinberg W.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3104.
45. Mortensen K., Besenbacher F., Stensgaard I. // Surface Sci. 1989. V. 211–212. P. 813.
46. Feibelman P.J., Hamann D.R. // Ibid. 1987. V. 182. N3. P. 411.
47. Hamelin A. // Modern Aspects of Electrochemistry. 1985. N16. P. 123.
48. Халдеев Г.В., Борисова Т.Ф. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 5. С. 618.
49. Furuya N. // Inf. Mater. Energy Theory Life. 1988. V. 56. N3. P. 166.
50. Rodes A., Elachi K., Zamakhchari M.A., Clavilier J. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 284. N 1. P. 245.
51. Fulghum J.E., McGuire G.E., Musselman L.M., Nemanich R.J. // Anal. Chem. 1989. V. 61. N12. P. 243.
52. Kolb D.M. // Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1175.
53. Chao F., Costa M., Lecoeur J., Bellier J.P. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. N12. P. 1627.
54. Безлепкина Е.Б., Касаткин З.В., Цой В.С. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1419.
55. Hamelin A. // Portug. Electrochim. Acta. 1987. V. 5. P. 77.
56. Kolb D.M. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. 4. N3. P. 1294.
57. Twomey T., Uchida Y. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1988. V. 160. № 1/2. P. 1.
58. Sugawara S., Itaya K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V. 85. N 6. Pt. 1. P. 1351.
59. Visintin A., Canullo J.C., Triaca W.E., Arvia A.J. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 239. N1/2. P. 67.
60. Бродский А.М., Дайхин Л.И. // Электрохимия. 1988. Т. 23. № 8. С. 1095.
61. Homa A.S., Yeager E., Cahan B. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 150. P. 181.
62. Orts J.M., Felici J.M., Aldaz A., Clavilier J. // Ibid. 1990. V. 281. N1/2. P. 199.
63. Cases F., Morallon E., Vazquez J.L. // Portug. Electrochim. Acta. 1989. V. 7. P. 131.
64. D'Agostino A.T., Ross P.N. // Surface Sci. 1987. V. 185. N1/2. P. 88.
65. Hamelin A. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 255. N1/2. P. 281.
66. Michaelis R., Kolb D.M. // Surface Sci. 1990. V. 234. N3. P. 281.
67. Kolb D.M., Franke C. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. N4. P. 379.
68. McRae A.U., Germer L.H. // Surface Sci. 1964. V. 2. P. 522.
69. Bauschlicher Ch.W. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 544.
70. Ravenek W., Geurts F.M.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1613.
71. Фарисюорт Г. Межфазовая граница газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 359.
72. Seiter A., Feigerle C.S., Pena I.L., Celotta R.J. // Phys. Rev. B.: Condens. Mater. 1985. V. 32. P. 7776.
73. Niehus H., Comsa G. // Surface Sci. 1985. V. 151. P. 171.
74. Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников. Киев: Вища школа, 1984. 214 с.
75. Caputi I.S., Holloway S., Nirskov I.K. // Surface Sci. 1986. V. 152/153. P. 660.
76. Reudle S., Pastor G.M., Benneman K.H. // Ibid. 1989. V. 211/212. P. 912.
77. Engel T., Reider K.H., Batra I.P. // Surface Sci. 1984. V. 148. P. 321.
78. Wagner F.T., Moylan Th.E. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 2498.
79. Pourbaix M. Atlas d'Equilibres Electrochimiques. Paris: Gauthier-Villars. 1963. P. 415.
80. Vijn A.K. // React. Solids. 1988. V. 4. P. 341.
81. Bicelli L.P., Pedferri P., Razzini G. // Int. J. Hydrogen Energy. 1986. V. 11. P. 647.
82. Trasatti S. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1083.
83. Valette G. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 255. P. 215.

84. Данилов Ф.И., Грищук В.И., Панасенко С.А. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. С. 830.
85. Кузнецов Ан.М., Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 836.
86. Minc S., Jurkiewicz-Herbich M. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 34. P. 351.
87. Hubbard A.T. // Chem. Rev. 1988. V. 88. N4. P. 633.
88. Garwood G.A., Hubbard A.T. // Surface Sci. 1982. V. 112. P. 281.
89. Lu F., Salaita G.N., Baltruschat X., Hubbard A.T. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1987. V. 222. P. 305.
90. Wieckowski A., Schardt B.C., Rosasco S.D., Stickney J.L. // Surface Sci. 1984. V. 146. P. 115.
91. Solomun T., Wieckowski A., Rosasco S.D., Hubbard A.T. // Ibid. V. 147. P. 211.
92. Hinzert H., Kleinherbers K.K., Janssen E., Goldmann A. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 313.
93. Trevor D., Chidsey C.E.D., Loiacono D.N. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 929.
94. Elers C.B., Villegas I., Stickney J.L. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 284. N2. P. 403.

Пермский государственный
университет им. А.М. Горького

ELECTROCHEMISTRY OF SINGLE-CRYSTALS OF TRANSITION METALS WITH THE WELL-DEFINED SURFACES

Khaldeev G.V., Syur T.A.

The analysis of the effect of extended defects of metal single-crystal surfaces on the mechanism of electrochemical processes of dissolution and evolution of a new phase has been undertaken. Theoretical notions on the reconstruction of crystal surface (second order transition) in the adsorption of surface-active substances have been presented. The reconstruction of the surface (faceting) under the electrochemical effect and the adsorption of nucleophilic particles (hydrogen, oxygen, halide-ions) from the gaseous phase and electrolytes on the well-defined surfaces of metallic single-crystals has been estimated.

The bibliography includes 94 references.