

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 поверхности-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, электрохристаллизация)	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
VII. 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 поверхности-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
$n(111)-(111)$	$(n, n, n-2)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{2\sqrt{2}}{3n-2}\right)$
Образец: $9(111)-(111)$	(997)	$6,45^\circ$
$n(111)-(100)$	$(n+1, n-1, n-1)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{2\sqrt{2}}{3n-1}\right)$
Образец: $10(111)-(100)$	(11, 9, 9)	$5,57^\circ$
$n(100)-(111)$	$(2n-1, 1, 1)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}}{2n-1}\right)$
Образец: $10(100)-(111)$	(19, 1, 1)	$4,25^\circ$
$n(100)-(110)$	$(n, 1, 0)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1}{n}\right)$
Образец: $9(100)-(110)$	(910)	$6,34^\circ$
$n(110)-(111)$	$(2n-1, 2n-1, 1)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}}{2(2n-1)}\right)$
Образец: $5(110)-(111)$	(991)	$4,49^\circ$
$n(110)-(100)$	$(n, n-1, 0)$	$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1}{2n-1}\right)$
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. ПОВЕРХНОСТИЕ ДЕФЕКТЫ. МОДЕЛЬ ДИСКРЕТНОЙ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛА

Первой, отличающейся от модели плоского конденсатора, была предложена модель «желе» – представление ансамбля атомов приповерхностного слоя М в виде сферически-симметричных шаров с однородным зарядом. Каждая пара атомов в первом приповерхностном слое характеризовалась определенными энергиями связи $E_{\text{св}}$, убывающими с увеличением расстояния между атомами r_{ij} . Ввиду периодичности строения металлического кристалла значения $E_{\text{св}}$ 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 $E_{\text{св}}$. 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

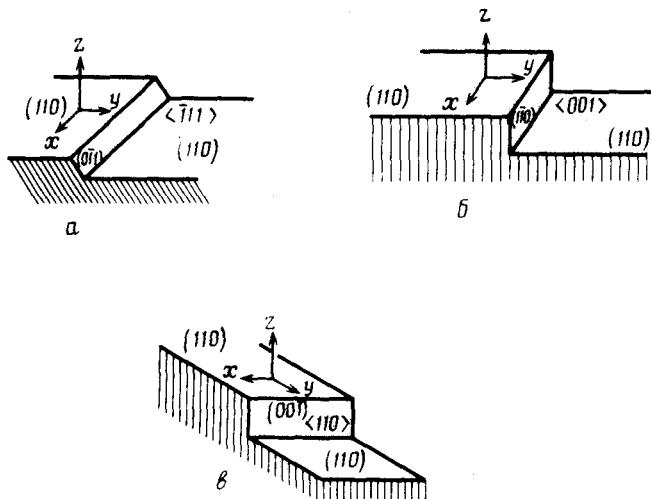


Рис. 1. Геометрия ступенчатых поверхностей [5]
 $a - n(110)-(011)$; $b - n(110)-(1\bar{1}0)$; $c - n(110)-(001)$, n – количество атомных рядов на террасе

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 поникаются [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 Хориuti [6] места, где происходит многоцентровая адсорбция, называют s -состояниями, а места одноцентровой адсорбции – r -состояниями. Ширину (r_{hkl}) и глубину (h_{hkl}) центров прочной адсорбции s -состояний для кубических кристаллов рассчитывают по формулам:

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

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

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

где a – параметр решетки M , R_M – радиус атома M , который наиболее точно отвечает радиусу Захариасена R_M . Последний определяется из модели идеальной ГПУ-структурой, 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 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 $\{k\}$, $k = 5$), 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 м² площади поверхности: 1,87·10¹⁹,

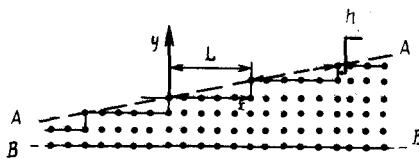


Рис. 2. Квадратная решетка с поверхностью $\{hk\}$ ($k=5$) [8]
 L – длина ступени, h – высота ступени

1,61·10¹⁹ и 1,14·10¹⁹; а серебра: 1,38·10¹⁹; 1,20·10¹⁹; 0,84·10¹⁹. 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 электрохимики 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 $hk\bar{l}$ для которого 1–3°, поэтому такие рабочие поверхности всегда ступенчаты. Лучшие, близкие к низкоиндексным F -граням, поверхности монокристаллов благородных металлов имеют отклонение ~ 1°. Несколько улучшить этот результат удается [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 $hk\bar{l}$ 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-спектроскопия 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 Не (УРГА, НРГА), электронно-лучевой микронализ (ЭЛМА) и др. [11]. Дальнейшее развитие получили методы электронной микроскопии высокого разрешения (0,1–0,3 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	$h\nu$ e ⁻	γ e ⁻	e ⁻ e ⁻	e ⁻ e ⁻	e ⁻ γ	I I	e ⁻ $h\nu$	γ 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	$>1 \cdot 10^4$	$>0,3$	$1-10^2$	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	$<0,001$	$<0,001$
$\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$	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 перестройки приповерхностного слоя, происходит снижение поверхностного натяжения γ_{ij}^0 согласно выражению

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

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 (размешиванием; наложением анодного потенциала), однако без изменения природы раствора не удается 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:

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

(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_{vn}). Если выступы и впадины аппроксимировать полусферами атомных масштабов ($\sim 0,01$ нм), то соотношение между i_v и i_{vn} подчиняется зависимости

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

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 ($K_{M,v}$, $K_{M,vn}$ – кривизна выступа, впадины) будут функционировать как микроаноды и микрокатоды, разность электродных потенциалов между которыми соответствует

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

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 прийти 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

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

где v – коэффициент Пуассона металла ($v \approx 0,25$). 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_i 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_i понижается. Радиусы первой, второй и третьей координационных сфер на ювелирных 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 К-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 лебаевского 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 глубоколежащих 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:

$$\Delta d_r = -\frac{1}{2G_{c0}} \int_0^{\infty} f_1(tr) [v t^2 \phi + (1-v) \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}] dt, \quad (10)$$

Таблица 3

Изменения межплоскостных расстояний металлов в первых приповерхностных слоях, %

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

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

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

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

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

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

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

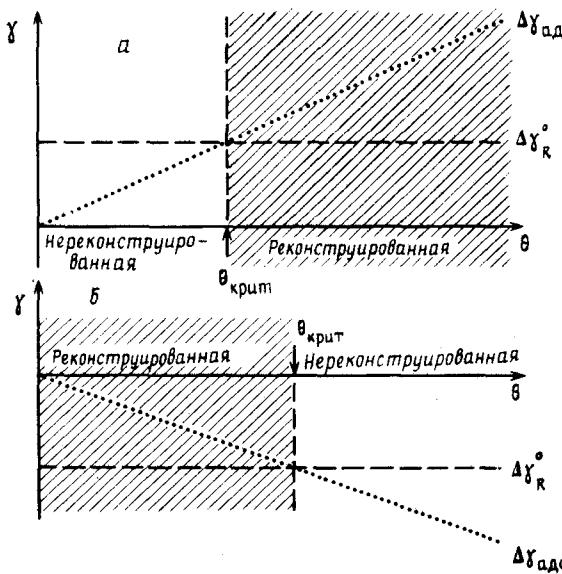


Рис. 3. Изменение поверхностной энергии при реконструкции приповерхностного слоя металла [24]
 а – инициирование реконструкции; б – подавление реконструкции

плотноупакованной грани (111) монокристалла сплава $\text{Pt}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ 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 пересаждением.

В электрохимических процессах растворения М, идущих с невысокой скоростью, реконструкция приповерхностного слоя – это, безусловно, активно действующий фактор. Процесс ионизации металла при растворении $\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^{+n} + n\text{e}^-$, обусловленный разрывом связи М–М 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 ($\eta = 0,02\text{--}0,03$ В) в катодной или анодной областях. Осцилляции тока могут вызывать появление периодических механических колебаний в системе М/электролит, амплитуда которых зависит от формы электрода и параметров электролиза [31].

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

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

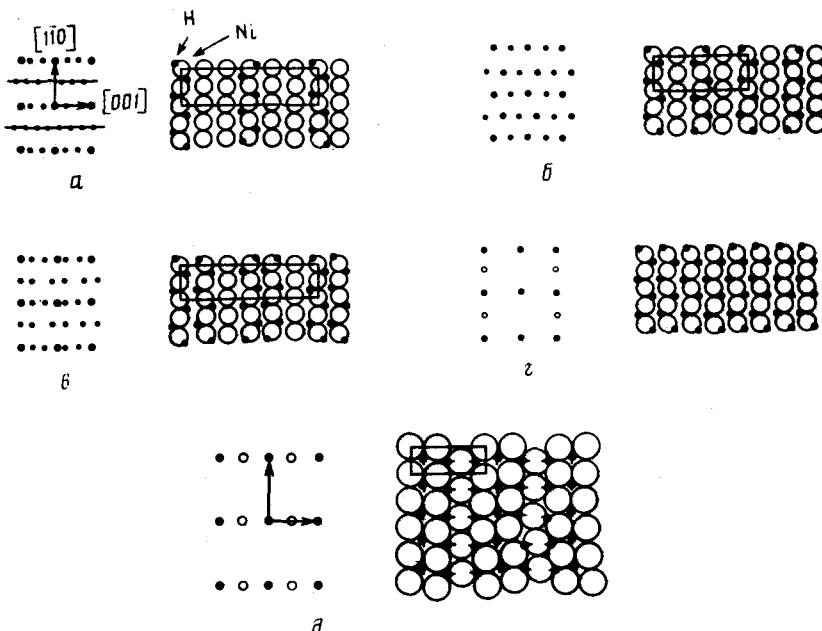


Рис. 4. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (110)Ni при различных $\theta_H(ML)$
 $\theta_H(ML)$: $a - 0,33$; $b - 0,50$; $c - 0,67$; $d - 1,00$; слева — дифракционная картина ДМЭ, справа — модель [32]

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 IБ, VIБ 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/м², 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 [110] 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 (2×1) – 2 Н и, наконец, при $\theta_H = 1,5ML$ (т.е. при насыщении) – (1×2)–3Н (рис. 4) При наводороживании грани никеля (110) ($T \geq 220$ К) в направлении [001] образуются «полосы» (1×2)–3Н 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 [110], 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, $E_{Ni-H} = 2,75$ эВ. Имеются сообщения [34, 35] о том, что при $T = 298$ К хемосорбция водорода на (110)Ni – (1×1)Н реконструирует поверхность в (110)Ni–(5×2)Н так, что атомы никеля первого слоя смещаются на 0,05 нм в направлении димеризации (рис. 5), образуя тетramerы, что также можно представить как комбинацию спаренных и пропущенных рядов (каждый пятый ряд в направлении [001] пропущен).

Что касается высокониндексных *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 $T \approx 100$ К для степеней

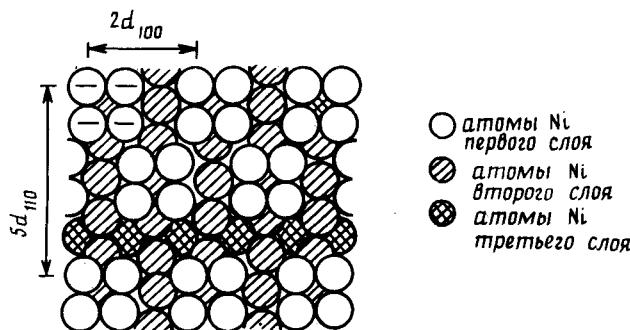


Рис. 5. Сверхструктура (5×2), формирующаяся на (110)Ni при адсорбции 0,5ML водорода при $T=298$ К [34]

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*-граница (997)Ni, представляющая собой комбинацию моноатомных ступеней (111) и девятиатомных террас (111) (табл. 1), при $T = 298$ К имеет вероятность прилипания водорода в 10 раз выше, чем сингулярная *F*-граница (111)Ni [37]. При низких температурах ($T \leq 250$ К) 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 $T = 90$ К значение функции $s_0(\theta_H)$ определяется исключительно наличием ступеней. Для $T = 800$ К, 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°.

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 междуузельной 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 картинами, полученными методом ДМЭ для поверхности (110)Cu, покрытой водородом.

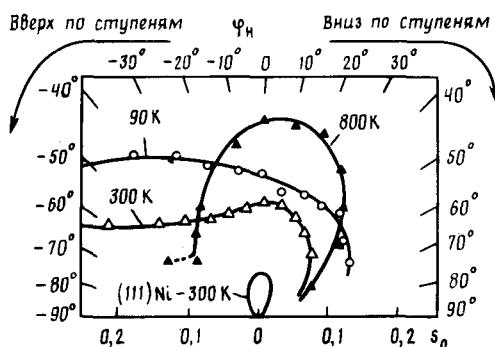


Рис. 6.

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)

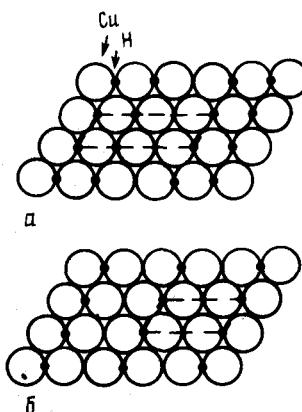


Рис. 7.

При изучении адсорбции водорода на поверхности (111)Cu ($\theta_H = 0,5ML$) в зависимости от температуры выдержаны 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 ($v_1 = 1040$ см $^{-1}$, для заполнения тройных пустот v_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 (1×1) –2H (рис. 8), в которой цепочки адсорбированных атомов водорода располагаются только в направлении [120] 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/м 2 , $E_{Ru-H} = 2,7$ 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

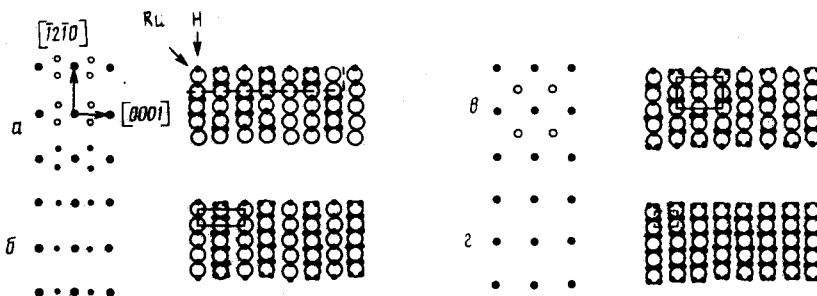


Рис. 8. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (100)Ru при различных $\theta_H(ML)$ [32]
 $\theta_H(ML)$: $a = 1,0$; $b = 1,4$; $c = 1,5$; $z = 2,0$

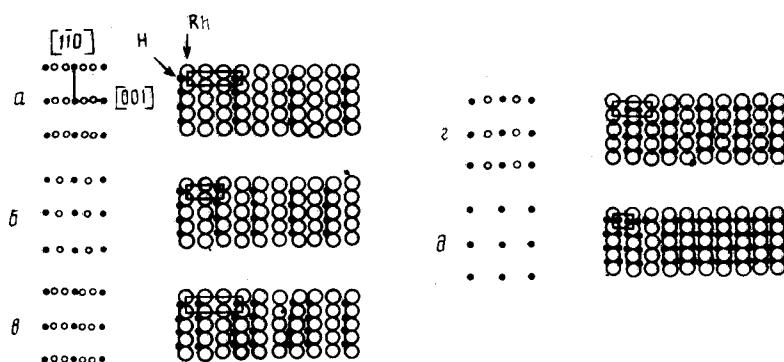


Рис. 9. Сверхструктуры, формирующиеся на грани (110)Rh при различных $\theta_H(ML)$ [32]
 $\theta_H(ML)$: $a = 0,33$; $b = 0,50$; $c = 0,67$; $z = 1,60$; $d = 2,00$

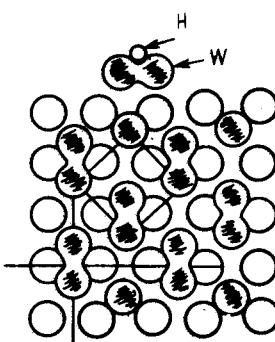
соответственно при 220, 260 и 350 К. α_1 -состояние отвечает образованию структуры (1x1)-2H ($\theta_H = 2,0ML$), β_1 – возможно, (2x2) структуре ($\theta_H = 1,5ML$) и β_3 – структуре (1x2). Как и для никеля, коэффициент прилипания s_0 первоначально имеет очень высокое значение ($s_0 \approx 1$), так 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 (1x1) и двумя атомами водорода в элементарной ячейке. Водород занимает тройные пустоты, образуя линейные цепочки в направлении [110], 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 (1x1)-2H ($\theta_H = 2,0ML$) и α_2 ($T \approx 250$ К), соответствующее структуре (1x2) ($\theta_H = 1,5ML$). Как затем выяснилось [25], при $\theta_H = 0,5ML$ происходит реконструкция, в результате которой возникает структура (1x2)-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 , [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/ m^2 [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 $(2\times 2)\text{-II}$, 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/ m^2 . Работа выхода электрона с увеличением степени заполнения при адсорбции в этом состоянии уменьшается, достигая значений $\Phi_M = 0 \div (-0,5)$ 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 координаций, – 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 $\theta_H = (0,4 \pm 0,6)ML$, 300 К).

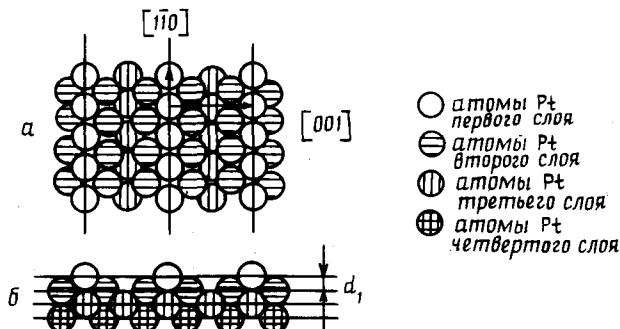


Рис. 11. Сверхструктура $(110)-(1 \times 2)Pt$, образующаяся после обработки поверхности $(110)Pt$ в ультравысоком вакууме [32]
а – вид сверху; б – вид сбоку

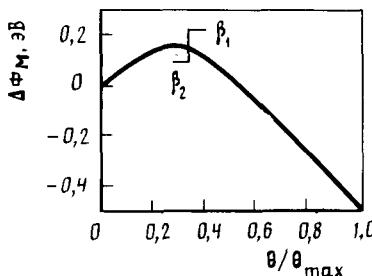
β_1 -Состояние, реализующееся при $T \approx 200$ К, требует большей выдержки для насыщения. Первоначально вероятность прилипания $s_0 \approx 1$, при заполнении β_1 -состояния $s_0 = 0,022$, $E_{Pt-H} \approx 2,8$ эВ. Работа выхода электрона сначала увеличивается с повышением степени заполнения ($\Phi_M = 0,170$ 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 1Д=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 (1x1) 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 $p_{H2} > 1$ ГПа) достаточно подробно изучалась на хорошо аттестованных гранях монокристаллов золота, платины, никеля и ниобия [47–60].

Так, реакцию выделения водорода (PVB) 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 адсорбирующими галогенид-ионами ($Hal^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) PVB идет медленнее на плотноупакованных гранях и быстрее, если на поверхности имеются ступени и изломы. Скорость PVB увеличивалась с повышением плотности β_0 одноатомных ступеней (например, в растворе NaF скорость PVB на грани золота (210) в ~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, низкоординированные r -состояния на поверхности кристалла оказывают катализитическое 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

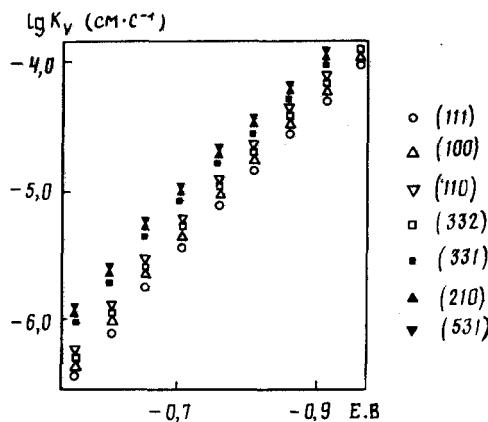


Рис. 13. Зависимость скорости реакции выделения водорода от потенциала для различных F - и S -граней монокристалла золота (0,1 М HClO_4) [47]

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 $E_{\varphi=0}$. 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 (границы (111), (100), (110), (210)) и серебра (границы (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 грани (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 $M\text{-H}_2\text{O}$. 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.

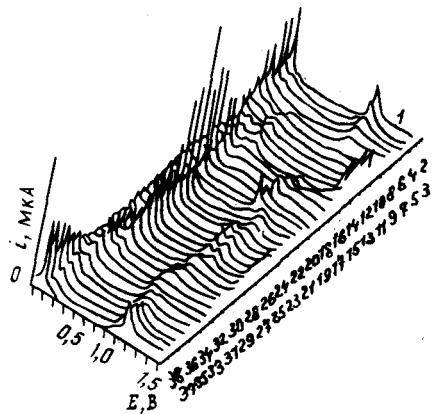


Рис. 14. Вольтамперограммы граней Pt с различной кристаллографической ориентацией [49]

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 -границ) и ступеней с изломами (K -границ). 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 ζ -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. Границы (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 (граница (100)Pt изменилась незначительно), причем результаты были

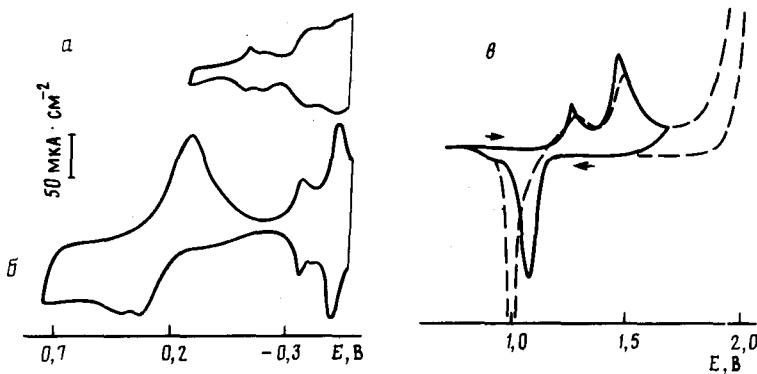


Рис. 15. Вольтамперограммы граней (111)Pt и (111)Au при различных скоростях развертывания и величинах наложенных потенциалов

а – (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 -грани (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 адатомов 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 HF + 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 H_2SO_4 + 0,1 М $H_2C_2O_4$ 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 Ar^+ 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 $E_{\text{cb}} \approx 0,1$ 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 ($-0,35 \pm 0,45$ 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)-структуре [66]. Это опровергает результаты работы [65].

Процесс реконструкции грани (100)Au, погруженной в 0,005 М H_2SO_4 , при циклическом изменении E ($-0,1 \pm 1,3$ 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 усилинию (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 средство 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 $\theta_0 < 0,4ML$; $\Delta d_{12} = 5,2 \pm 1,5\%$ в случае поверхностной структуры $c(2 \times 2)$ при $0,4ML < \theta_0 < 0,46ML$ (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 перестройки 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 Аврами-Колмогорова, предусматривающим наличие некоторого индукционного периода

$$V/V = 1 - \exp(-Kt^m), \quad (17)$$

где V и V_t – соответственно скорости перестройки поверхности без и с кислородом; K , 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 $S_{\text{нн}}$ [73].

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

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

где Φ_{ox} – работа выхода электрона из оксида, l_{ox} – толщина слоя оксида, n_{ox} – средняя концентрация в оксиде свободных электронов, E_C – энергия дна зоны проводимости, E_{C0} – положение дна зоны проводимости оксида при $l_{\text{ox}} > l_D$; знак минус для $\Phi_{\text{ox}} > \Phi_M$, а плюс для $\Phi_{\text{ox}} < \Phi_M$; $\epsilon_{D,\text{ox}}$ – диэлектрическая проницаемость среды, $\epsilon_{D,V}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума $\epsilon_V = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. 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}^0 , 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

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

где A_+ , B_+ – эмпирические константы, имеющие размерность $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ и $\text{м} \cdot \text{В}^{-1}$ соответственно. Образование таких пленок на d-металлах обусловлено перестроением первых слоев кристаллов. Так, в поверхностной структуре $p(2\times2)0/(111)\text{Ni}$ длины связей Ni–Ni возрастают на $\sim 1,5$ нм [75], что облегчает посадку последующих порций

кислорода и его кластеризацию. По данным, полученным методами ДМЭ и ЭОС [76], при степенях покрытия поверхности $(001)Ni$ адсорбированным кислородом $\theta_0 \leq 0,25ML$ ($T = 500$ K) реализуется структура $p(2 \times 2)$, при $0,25ML \leq \theta_0 \leq 0,35ML$ структуры $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$, при $\theta_0 \geq 0,35ML$ только $c(2 \times 2)$. Авторы работы [76] предполагают, что возможна также структура $p(1 \times 1)$. Наиболее стабильной является $p(2 \times 2)$, когда атом кислорода находится в высококоординированном состоянии в тетрапоре.

У наименее плотно упакованной плоскости $(110)Ni$ (это результаты ранних экспериментов [77]) кислород при $\theta_0 \leq 0,3ML$ последовательно формирует поверхностные структуры (3×1) , (2×1) и (3×1) . Кислород занимает длинные мостиковые позиции в сильнокоординированном состоянии (расстояния Ni–O составляют 3 нм) и образует ряды вдоль направления $[001]$ (рис. 16). Снижение

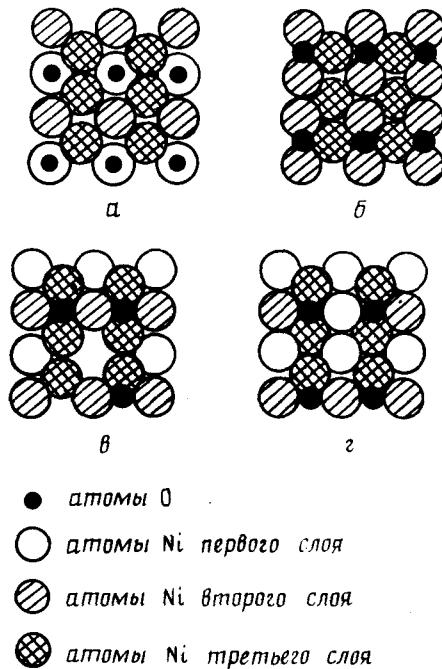


Рис. 16. Структура адсорбционной фазы (2×1) кислорода на грани $(110)Ni$
а – слабокоординированная адсорбция кислорода без реконструкции приповерхностного слоя; б – реконструкция грани с заменой атомов Ni на O; в – реконструкция грани со смещением атомов Ni; г – фасетирование грани при адсорбции O (модель «раздвижки зубов») [77]

энергии активации на 0,03–0,05 эВ (при $\theta_0 = 0,5ML$) обусловлено перестроением (фасетированием) уже первых трех приповерхностных слоев (см. рис. 16, г).

Сравнение химического состава кислородных слоев, полученных из газовой фазы (10^{-4} Па, 500 Лм) и электрохимическим окислением при постоянном потенциале E (0,01 M $HClO_4$, 1,05 В), показывает, что в последнем случае внутренний слой NiO ($l_{O_x} = 85$ нм) покрывается гидроксидной пленкой ($l_{H_x} = 25$ нм) [78]. Структуры оксидных слоев различны: из газовой фазы образуется грань $(100)NiO$, а из электролита – разупорядоченная структура с локальными включениями $(111)NiO$.

Энергии связи M–O довольно велики (4,0+14,0 эВ) и процесс растворения оксида при потенциале коррозии $E_{кор}$ в чистой воде для многих d -металлов представляется по данным Пурбэ [79] термодинамически невероятным. Разрушение оксида в водных средах сопровождается внедрением анионов (A^-) в оксид при одновременной адсорбции молекул воды. Соображения, высказанные Вихом [80] об этих процессах, базируются на учете диэлектрических констант воды (ϵ_{D,H_2O}), оксида (ϵ_{D,O_x}), а также электрических полей E_{H_2O} , E_{O_x} . Для анодного потенциала, равного 1 В, в слое оксида толщиной 10 нм в вакууме возникает поле напряженностью E_V , нормальное к поверхности электрода: $E_V = \epsilon_{D,V} \cdot 10^{-10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

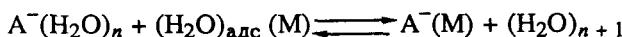
Таблица 4

Диэлектрические константы оксидов

Оксид	$E_{\text{Ox}} \cdot 10^8$, $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$	ϵ_{Ox}	$D \cdot 10^{10}$, $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$	$(1/\epsilon_{\text{Ox}}) \cdot 10^3$	l_D , нм
Bi ₂ O ₃	2,2	40	0,88	25,0	30,0
UO ₃	3,6	25(UO ₂)	0,90	40,0	11,9
Y ₂ O ₃	4,4	18	0,79	55,5	23,9
Nb ₂ O 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 ₂ O ₅	6,2	27	1,71	36,2	7,3
Al ₂ O 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 $E_{\text{H}_2\text{O}} = E_V/\epsilon_{D,\text{H}_2\text{O}}$; для анодного оксида соответственно $E_{\text{Ox}} = E_V/\epsilon_{D,\text{Ox}}$. Тогда можно записать $E_V = E_{\text{H}_2\text{O}}\epsilon_{D,\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{Ox}}\epsilon_{D,\text{Ox}} = 1 \cdot 10^{10}$ В·м⁻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 $i_a = (2,5–4,0) \cdot 10^4$ А·м⁻², $E = 35$ В, $T = 303$ К, $t = 10+20$ с [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

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = \Delta G_{\text{гидр}}^0 + \Delta G_{M-A^-}^0 - \Delta G_{M-\text{H}_2\text{O}}^0, \quad (20)$$

где $\Delta G_{M-A^-}^0$ и $\Delta G_{M-\text{H}_2\text{O}}^0$ – части свободной энергии, ответственные за адсорбцию аниона и воды, $\Delta G_{\text{гидр}}^0 = \Delta G_{A^--\text{H}_2\text{O}}^0$ – 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 $\Delta G_{\text{адс}}^0$. Для двух корродирующих металлов, контактирующих с раствором, уравнение (20) принимает вид:

$$\Delta(\Delta G_{\text{адс}}^0) = -\Delta(\Delta G_{M-\text{H}_2\text{O}}^0). \quad (21)$$

Галогенид-ионы. Экспериментальные оценки ΔG^0 проводились для системы галогенид-ионы – хорошо аттестованные низкоиндексные грани благородных металлов

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

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

Специфически адсорбирующиеся анионы Hal^- ослабляют связь в комплексе $M-H_2O$. 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 $R-OH$ ($R = nCH_2$ – метильные группы в ПАВ) с поверхностью отсутствуют (при $n_{CH_2} = 0$, $\Delta G^\circ = 0$), 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].

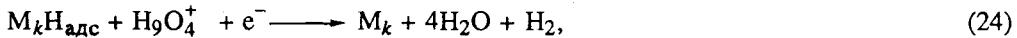
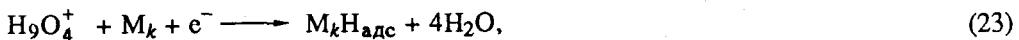
Вода на поверхности металла имеет низкоэнтропийную структуру; энтропийный фактор определяется (hkl) поверхности. Для хемосорбированных галогенид-ионов, встроенных в междуузлия поверхностных атомов металла, энергетический терм характеризуется, так же как и для $H_{ad}(M)$, $O_{ad}(M)$, двумя максимумами, 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 $Hal(H_2O)_6^-$ – 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_{EM} – 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 электролов из других d -металлов наблюдается увеличение энтропии адсорбции, снижение энергии Гиббса и энталпии. Стандартные термодинамические параметры адсорбции (кДж·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 Cl^- 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: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Электроотрицательные галогенид-ионы, адсорбированные на поверхности металла, ослабляют $d-\pi^*$ -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



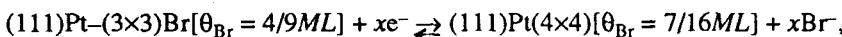
сопряженный конкурирующий процесс



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 CaBr₂ 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 начинаяющейся восстановительной десорбции атомов брома при потенциале –0,1 В по схеме



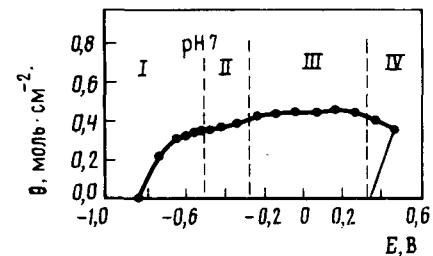
где x – соответствует всего лишь $4/9 - 7/16 = 0,007$ электронам на анион Br[–], приходящийся на один атом Pt поверхности. Значит адсорбция брома (как и других галогенид-ионов) является окислительно-восстановительным процессом с частичным переносом заряда. Адсорбция галогенид-ионов сильнее выражена в 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[θ_I = 4,9ML] существует при умеренно положительных значениях потенциала (~0,5 В), структура (111)Pt–(√7×√7)R19°–I[θ_I = 3/7ML] при средних (~0,1 В), а структура (111)Pt–(√3×√3)R30°–I[θ_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 I₂ 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 сверхструктур $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – 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 сверхструктур $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ – I; IV – область существования сверхструктур (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)×(111)Pt–(3×1T)–I, $[6(111) \times (111)]\text{Pt}-(8 \times 1T)-\text{I}$ и $[6(111) \times (111)]\text{Pt}-(20 \times 2T)-\text{I}$].

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 $c_{\text{HCl}} \leq 0,01$ моль/л, адсорбция хлора становится достаточно сильной, что приводит к образованию упорядоченного слоя (111)Pt– $(3 \times 3)\text{Cl}$ ($\theta_{\text{Cl}} = 0,33\text{ML}$). 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

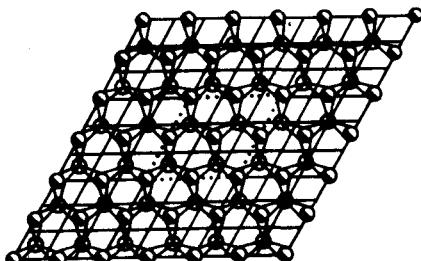


Рис. 18.

Рис. 18. Структура грани (111)Pt– $(3 \times 3)\text{Ag}$, I($\theta_{\text{Ag}} = \theta_0$) = $4/9\text{ML}$ [87]

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– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – I с $\theta_x = 1/3\text{ML}$, 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.

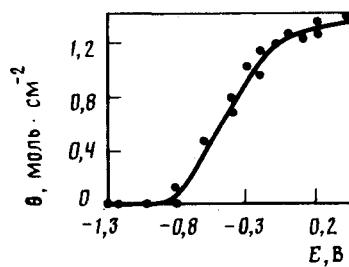


Рис. 19.

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 $(5\times20)\rightarrow(1\times1)$ [93]. Зависимость плотности упаковки брома от потенциала электрода (рис. 19) может быть описана уравнением Аврами–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 H_2SO_4 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., Ercolelli 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. Безлекина 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. Вудрафф 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.: ВИНИТИ, 1988. Т. 22. С. 125.
13. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
14. Parlapanski 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. Ландай Л.Д., Лишиц 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 металлы-газ. М.: Мир. 1981. 539 с.
23. Ruchta W., Nichil W., Oed W., Bickel N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 1020.
24. Jo M., Onchi M., Nishijima M. // Surface Sci. 1985. V. 154. P. 417.
25. Adams D.L., Sprenzen 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., Tomaneck D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2594.
29. Русанов А.И. 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. Voigtlander 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. Nichile W., Bickel N., Hammer L. // Surf. Sci. 1987. V. 188. N8. P. 279.
41. King D. // Phys. World. 1989. N3. P. 45.
42. Калин 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. Безленкина 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., Даихин 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., Feliz 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. McKee A.U., Germer L.H. // Surface Sci. 1964. V. 2. P. 522.
69. Bauschiger 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. Фарнсворт 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. Reiudle 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"Équilibres Electrochimiques. Paris: Gauthier-Villars. 1963. P. 415.
80. Vijh A.K. // React. Solids. 1988. V. 4. P. 341.
81. Bicelli L.P., Pedeserri 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., Паниченко 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. *Hinzerl 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.