

УДК 620.193.01

Адсорбция молекул воды в процессе электрохимической ионизации металлов группы железа

А. Н. Подобаев

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ ПОДОБАЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: теория коррозии, электрохимическое растворение металлов, спектроскопия.

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. (495)917-11-57, факс (495)975-24-59, E-mail jr25@yandex.ru

Механизмы растворения металлов группы железа — один из основных вопросов современной теории электрохимической коррозии металлических материалов. Исследования механизма активного растворения железа и его аналогов были начаты в конце 40-х годов прошлого столетия [1—7], однако до сих пор постоянно публикуются работы, дополняющие уже известные закономерности процесса растворения металлов и вскрывающие новые неизвестные факты (см., например, [8, 9]).

Вопрос об участии молекул воды в растворении железа (и его аналогов) возник при изучении механизма растворения металла в кислых средах. В отношении растворения металла в щелочных растворах первоначально считали, что кинетические параметры этого процесса — тафелев наклон* анодной стационарной поляризационной кривой $b_a = 30\text{—}40\text{ мВ}$ и порядок реакции по ионам гидроксония $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = -1 \div -2$) можно объяснить, исходя из схем механизмов, включавших несколько последовательных стадий, для одной из которых (быстрой) гидроксид-ионы рассматривались в качестве катализатора. Однако обнаружение сходных закономерностей и в случае кислых растворов, где концентрация ионов OH^- ничтожно мала, потребовало для их трактовки допущения о взаимодействии металла с водой на быстрой стадии растворения: от молекул воды должны отщепляться протоны, а на поверхности металла накапливаться OH -группы, служащие катализатором процесса. В дальнейшем адсорбированные гидроксид-ионы при определенных условиях стали рассматривать также как источник адсорбированного кислорода — частиц-пассиваторов процесса растворения металлов [10]. Однако прямых экспериментальных подтвержде-

ний сделанных допущений о механизмах растворения железа и его аналогов не последовало.

Ситуация начала меняться кардинальным образом с развитием и внедрением в практику исследований электрохимического поведения металлов в водных растворах метода модуляционной спектроскопии электроотражения [10—18]. С использованием этого метода (принцип метода рассмотрен ниже) было экспериментально доказано, что в активной области растворения на поверхности железа и никеля присутствуют адсорбированные молекулы воды, электроны которых частично обобществлены с электронным газом металла. Такие связанные с металлом молекулы получили название поверхностных комплексов с переносом заряда (ПКПЗ). Считают, что они способны диссоциировать на протон и адсорбционно-связанные гидроксид-ионы, а далее процесс растворения металла следует ранее принятым схемам. Предположение о ПКПЗ как интермедиате процесса растворения гидрофильного металла этим схемам не противоречит, а дополняет их. В частности, стало возможным по новому подойти к вопросу о причинах ускорения и торможения растворения металла анионами. Согласно современным представлениям анионы в процессах активного растворения металла в водных растворах влияют на состав и степень переноса заряда в ПКПЗ [19]. Анионы-стимуляторы, образуя водородную связь с адсорбированной водой, способствуют уменьшению времени жизни ПКПЗ; действие анионов-ингибиторов сводится к вытеснению ими ПКПЗ с поверхности металла, в результате образуются комплексы металла с анионом-ингибитором, обладающие крайне низкой реакционной способностью.

Положение о ПКПЗ как интермедиате процесса растворения металла легло, как одно из главных, в основу развитой в последние годы теории пространственного разделения процессов растворения и пассивации металла [20—25]. Согласно этой теории металл растворяется

* Уравнение Тафеля устанавливает связь стационарной скорости i электрохимического процесса, протекающего в кинетическом режиме, с потенциалом E ($E = a + b \lg i$, где a и b — параметры, зависящие от природы процесса, активности участников процесса и его механизма).

с высокой скоростью в местах выступов атомных ступеней (кинков), при этом акт растворения генерирует новый кинк. Наивысшая реакционная активность таких атомов обусловлена тем, что они имеют наименьшее число связей с «соседями» по сравнению с другими поверхностными атомами металла. Процесс растворения прерывается при встрече кинка с препятствием, каковым может быть некое структурное образование (участок поверхности), в котором атомы обладают большим, чем кинки, числом связей с «соседями». Взаимодействие металла с водой и присутствующими в растворе анионами, приводящее к образованию ПКПЗ, комплексов металл-адсорбированный анион, адсорбированного кислорода, являющегося пассиватором, ввиду кратковременности существования кинка (порядка 1 мкс) может идти только на таких участках поверхности. Продолжение растворения становится возможным только после распада и (или) десорбции указанных частиц. Таким образом, во-первых, процессы растворения и взаимодействия металла со средой протекают на различных участках поверхности (пространственно разделены), во-вторых, процессы, протекающие на нерастворяющихся участках поверхности, лимитируют скорость растворения всего металла.

Теория пространственного разделения процессов растворения и пассивации металла, не вступая в противоречие с ранними представлениями о растворении металлов группы железа, позволяет объяснить такие особенности, как нестабильность кинетических параметров растворения металлов группы железа, влияние структуры металла на тафелев наклон анодной поляризационной кривой и порядок реакции растворения по ионам гидроксония. Кроме того, в свете этой теории становится понятным влияние заряда некоторых органических анионов на их способность ускорять либо тормозить растворение железа.

Вместе с тем рассмотренные современные представления о механизмах растворения металлов группы железа отчасти гипотетичны и требуют дополнительного экспериментального обоснования. Так, например, метод спектроскопии электроотражения, фиксируя присутствие ПКПЗ, ничего не говорит об их участии (либо неучастии) в процессе растворения металла [26]. Для обоснования положения теории пространственного разделения процессов растворения и пассивации относительно адсорбционного характера взаимодействия молекул воды с металлом на нерастворяющихся в данный момент времени участках поверхности требуются экспериментальные данные о времени, необходимом для образования ПКПЗ. Подобная информация может быть получена только с использованием нестационарных методов, в частности, методов, сочетающих электрохимические и спектроскопические измерения на свежобразованной поверхности металла.

Метод спектроскопии электроотражения можно отнести к прямым *in situ* методам исследования адсорбции воды на металлических электродах, поскольку по этому методу оценивается поглощение света именно

адсорбированными молекулами H_2O [10—19]. В основе метода лежит линейная зависимость между коэффициентом отражения света R металлическим электродом и заполнением его поверхности Θ адсорбированными частицами. В случае поглощения света адсорбатом при некоторой энергии света $\hbar\omega$ в спектре отражения $R-\hbar\omega$ появляется минимум при энергии, близкой к $\hbar\omega$.

Поскольку изменения коэффициента отражения R при адсорбции очень малы (<1%), то для их регистрации используют модуляционные методы, позволяющие повысить чувствительность определения изменения R на несколько порядков. Как правило, используют синусоидальную модуляцию потенциала и регистрируют амплитуду возникающих колебаний относительного изменения отражательной способности электрода ($\Delta R/R$). Зависимость $\Delta R/R$ от $\hbar\omega$ представляет собой спектр электроотражения. Электроотражение связано с адсорбцией следующим соотношением:

$$\Delta R/R = (dR/d\Theta)(d\Theta/dE)\Delta E \quad (1)$$

где ΔE — амплитуда модуляции потенциала.

Адсорбция молекул воды на ряде металлов (Mo, Ni, Cr, Co, V, Fe) выражается экстремумами в спектрах электроотражения при энергии фотона 4—5 эВ. Отрицательный знак экстремума полосы означает, что со сдвигом потенциала в положительную область увеличивается число комплексов металл-вода и, соответственно, уменьшается отражательная способность электрода.

Поскольку спектроскопия электроотражения является прямым методом исследования адсорбции, фарадеевские процессы (если только их продукты не влияют на отражательную способность металла) практически не искажают результатов измерений этим методом, что делает его весьма привлекательными для исследования адсорбции воды на железе и никеле, в особенности в условиях их растворения в активной области.

Для исследования кинетики адсорбции воды на металлах группы железа был предложен модифицированный вариант спектроскопии электроотражения, в котором измеряется электроотражение механически непрерывно обновляемой поверхности электрода [27].

Свежая поверхность металла образуется при зачистке под раствором электролита торцевой поверхности вращающегося потенциостатически поляризуемого электрода в форме трубки (рис. 1). Белый свет галогенной лампы накаливания фокусируется линзой на зачищаемой поверхности исследуемого электрода, свет, отраженный системой зеркал и линз, подается на щель монохроматора. Из отраженного света монохроматором выделяется поток излучения заданной длины волны, который преобразуется в электрический сигнал фотоэлектронным умножителем. Сигнал подается на блок регистрации $\Delta R/R$. При максимальной частоте вращения электрода (20000 мин^{-1}) минимальное время контакта освещаемого участка зачищаемой поверхности электрода с раствором равно $0,10 \pm 0,05$ мс. Чувствительность измерительной схемы ($\Delta R/R$) составляет в зависимости от длины волны 10^{-6} — 10^{-5} .

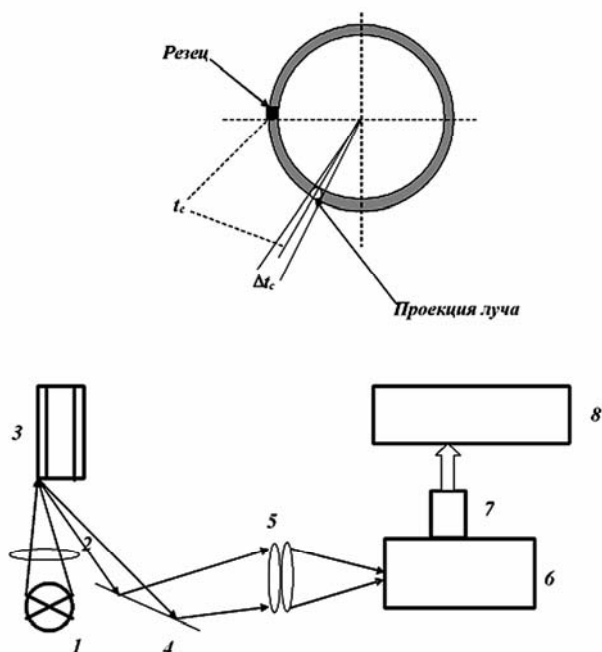


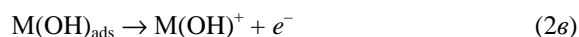
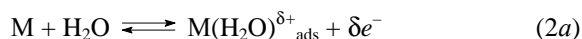
Рис. 1. Схема установки для спектроскопии электроотражения свежобразованной поверхности электрода:

1 — галогенная лампа накаливания; 2 — линза; 3 — металлический электрод; 4, 5 — система зеркал и линз; 6 — монохроматор; 7 — фотоэлектронный умножитель; 8 — блок регистрации сигнала. (t_c — время контакта свежобразованной поверхности с раствором)

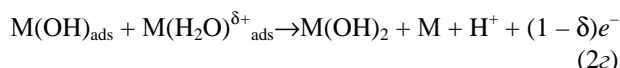
На рис. 2 представлены спектры электроотражения непрерывно обновляемой путем зачистки абразивом поверхности вращающегося железного электрода в щелочном растворе сульфата натрия [27, 28].

Совершенно неожиданной особенностью явилось то, что в отличие от спектров электроотражения необновляемой («старой») поверхности железного электрода, снятых в аналогичных условиях и обусловленных электромодуляцией оптической поляризуемости адсорбционного слоя воды [10, 29], спектры электроотражения свежобразованной поверхности имеют не отрицательный, а положительный знак. В случае «старой» поверхности железа положительный знак имеют спектры плазменного электроотражения [27]. Однако полученные в [27] спектры электроотражения свежобразованной поверхности значительно интенсивнее плазменных, они зависят от продолжительности контакта поверхности с раствором (t) и частоты модуляции и содержат полосы, совершенно не характерные для спектров плазменного электроотражения. Поэтому было сделано предположение, что спектры для свежобразованной поверхности, как и в случае «старой» поверхности, характеризуют процесс хемосорбции воды на железе [27]. Для объяснения положительного знака спектров необходимо построить модель хемосорбции воды на свежобразованной поверхности железа, а также получить экспериментальные данные, позволяющие проверить адекватность этой модели.

Растворение металлов группы железа с участием адсорбированной воды схематически можно представить следующим образом [10, 19]:



или



где M — поверхностный атом металла, способный переходить в раствор в результате реакции (2в) или (2г); $(H_2O)^{\delta+}_{ads}$ — молекула воды в ПКПЗ, которая потеряла часть заряда электрона δ ($0 \leq \delta \leq 1$) и деформирована в результате смещения части заряда электрона от одного из атомов водорода к атому кислорода.

Для построения модели процесса растворения металлов группы железа вопрос выбора между реакциями (2в) и (2г) существенного значения не имеет, так как обе функционируют здесь лишь как пути отвода с поверхности адсорбированных ОН-групп. Существование последовательности реакций (2а—г) позволяет предположить, что на свежобразованной поверхности могут возникать условия, при которых фаза колебаний концентрации рассматриваемых оптически различных частиц при модуляции потенциала изменяется по сравнению с процессом на «старой» поверхности более чем на $\pi/2$, в результате чего и может измениться знак действительной части сигнала электроотражения. Физически это значит, что на свежобразованной поверхности при положительном полупериоде колебаний потенциала реакция (2а) может ускоряться слабее, чем реакция (2б), тогда как на «старой» поверхности всегда имеет место обратное соотношение ускорений.

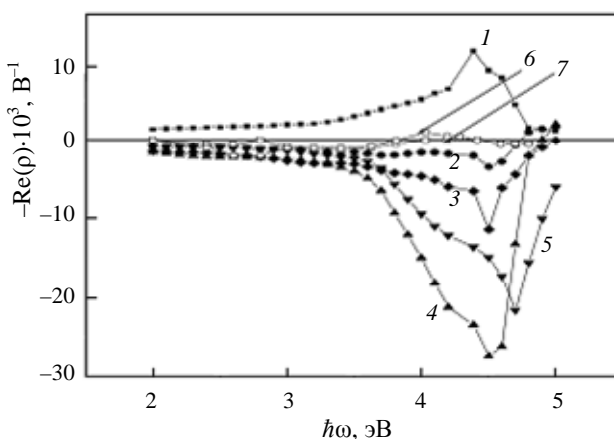


Рис. 2. Спектры действительной части электроотражения $\rho = \Delta R / (R \Delta E)$ железного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4 (рН = 10) при $E = -0,7$ В (с.в.э.), снятые на необновляемой (1) и непрерывно обновляемой (2—7) поверхности.

Время контакта свежобразованной поверхности с раствором (мс): 3,3 (2), 1,7 (3), 0,8 (4), 0,63 (5), 0,4 (6) и 0,24 (7)

Рассмотрим возможность такого объяснения подробнее. Поскольку реакции (2а—з) должны протекать с конечными скоростями, степени заполнения комплексами ($\Theta_{\text{ПКЗ}}$) и ОН-группами ($\Theta_{\text{ОН}}$) обновленной поверхности железа после ее образования будут нарастать во времени от нуля до некоторых стационарных значений. Исходя из естественного предположения об энергетической неоднородности поверхности, под $\Theta_{\text{ПКЗ}}$ следует понимать сумму степеней заполнения всеми модификациями ПКПЗ, которые различаются энергиями оптического перехода $\hbar\omega_0$, и превращаются друг в друга при увеличении степени частичного переноса заряда, или величиной δ [29]. Таким образом, необходимо учитывать, что в реакциях (2а) и (2б), строго говоря, участвуют разные ПКПЗ, различающиеся величинами $\hbar\omega_0$. А именно, ПКПЗ с наименьшей возможной степенью частичного переноса заряда (и наибольшей энергией $\hbar\omega_0$) образуются присоединением молекул воды с нулевым переносом заряда на наименее активных при данном потенциале адсорбционных центрах в реакции (2а), тогда как ПКПЗ с наибольшей возможной степенью частичного переноса заряда (и, соответственно, наименьшей $\hbar\omega_0$) исчезают на наиболее активных при том же потенциале центрах в результате реакции (2б). Поэтому изменения количества ПКПЗ, образующихся в ходе реакции (2а) при положительном полупериоде колебаний потенциала, могут быть как больше, так и меньше изменений количества ПКПЗ, разлагающихся в ходе реакции (2б). Эта разница зависит, во-первых, от характера распределения адсорбционных центров по теплотам образования ПКПЗ, которое на свежесформированной поверхности может отличаться от устанавливающегося распределения на «старой» поверхности. Во-вторых, сразу после обновления поверхности заполняться поверхностными комплексами должны, очевидно, наиболее активные центры. Поэтому результат электромодуляции такого неравновесного распределения ПКПЗ должен зависеть от кинетических характеристик реакций (2а—з) и от продолжительности контакта t поверхности с раствором. Этот вывод справедлив и для ПКПЗ с любыми промежуточными степенями частичного переноса заряда, преобразующихся друг в друга на всех адсорбционных центрах.

Приведенное качественное описание процессов, происходящих на свежесформированной поверхности, предполагает энергетическую неоднородность этой поверхности, а также изменение ее характера при переходе к «старой» поверхности в качестве возможного элемента модели, объясняющей обращение знака спектра электроотражения. Это предположение достаточно надежно опирается на форму экспериментальных спектров электроотражения (см. рис. 2), содержащих по крайней мере две полосы, соотношение интенсивностей которых явно зависит от времени t , а также от частоты модуляции потенциала. Как отмечено в [29, 30], существование такой зависимости от какого-либо параметра может указывать на наличие неоднородности поверхно-

сти электрода. Однако, несмотря на неопределенность в выборе функции, описывающей неоднородность свежесформированной поверхности, анализ схемы (2а—з) можно упростить, если учесть, что согласно экспериментальным значениям емкостей (dq/dE , q — плотность заряда поверхности), связанных с образованием и превращениями ПКПЗ на «старой» поверхности железа [6, 29, 30], ее заполнение комплексами относительно невелико и снижается с уменьшением рН. Допуская, что аналогичная ситуация сохраняется и в случае свежесформированной поверхности, можно полагать, что в условиях экспериментов в [28] (рН = 10, потенциал $E = -0,7$ В по с.в.э.) степени заполнения $\Theta_{\text{ПКЗ}}$ и $\Theta_{\text{ОН}}$ не превышают 0,1. Тогда в уравнениях скоростей прямых и обратных реакций в схеме, например (2а—в), выраженных через $\Theta_{\text{ПКЗ}}$ и $\Theta_{\text{ОН}}$, можно пренебречь энергетической неоднородностью поверхности. С учетом этого допущения имеем:

$$d\Theta_{\text{ПКЗ}}/dt = k_1(1 - \Theta_{\text{ПКЗ}} - \Theta_{\text{ОН}}) - k_{-1}\Theta_{\text{ПКЗ}} - k_2\Theta_{\text{ПКЗ}} + k_{-2}a_{\text{H}}\Theta_{\text{ОН}} \quad (3а)$$

$$d\Theta_{\text{ОН}}/dt = k_2\Theta_{\text{ПКЗ}} - k_{-2}a_{\text{H}}\Theta_{\text{ОН}} - k_3\Theta_{\text{ОН}} \quad (3б)$$

где a_{H} — активность ионов водорода; k_1, k_2, k_3 — константы скорости соответственно прямых реакций 2(а—в); k_{-1} и k_{-2} — константы скорости обратных реакций (2а) и (2б).

Попутно отметим, что в растворении железа обычно в каждый данный момент времени участвует ничтожная часть ПКПЗ, тогда как процессом электромодуляции охвачены все имеющиеся ПКПЗ. Следовательно, для формирования наблюдаемого спектра электроотражения реакции (2в) и (2з) практически несущественны, основную же роль играют реакции (2а) и (2б), так что в (3б) можно было бы пренебречь членом $k_3\Theta_{\text{ОН}}$. Однако в отсутствие надежной информации о кинетике реакций на свежесформированной поверхности лучше воздержаться от излишних упрощений.

Решение системы дифференциальных уравнений (3а—б) относительно $\Theta_{\text{ПКЗ}}$ и $\Theta_{\text{ОН}}$ приводит к следующему выражению зависимости $\Theta_{\text{ПКЗ}}$ от t :

$$\Theta_{\text{ПКЗ}} = B_1 \exp(h_1 t) + B_2 \exp(h_2 t) + B_3 \quad (4а)$$

где

$$B_1 = a_3 [1 + b_2 h_2 / (a_1 b_2 - a_2 b_1)] / (h_1 - h_2) \quad (4б)$$

$$B_2 = a_3 [1 + b_2 h_1 / (a_1 b_2 - a_2 b_1)] / (h_1 - h_2) \quad (4в)$$

$$B_3 = a_3 b_2 / (a_2 b_1 - a_1 b_2) \quad (4г)$$

$$h_1 = (a_1 + b_2) / 2 + (D^{1/2}) / 2 \quad (4д)$$

$$h_2 = (a_1 + b_2) / 2 - (D^{1/2}) / 2 \quad (4е)$$

$$D = (a_1 + b_2)^2 + 4(a_2 b_1 - a_1 b_2) \quad (4ж)$$

$$a_1 = -(k_1 + k_{-1} + k_2) \quad (4з)$$

$$a_2 = k_{-2} a_{\text{H}} - k_1 \quad (4и)$$

$$a_3 = k_1 \quad (4к)$$

$$b_1 = k_2 \quad (4л)$$

$$b_2 = -(k_{-2} a_{\text{H}} + k_3) \quad (4м)$$

Согласно [29], спектр электроотражения, обусловленный электромодуляцией оптической поляризуемости адсорбционного слоя воды, можно записать в виде:

$$\rho = K_2(d\Theta_2/dE) - K_1(d\Theta_1/dE) + K_k(d\Theta_k/dE) + K_{пз}(d\Theta_{пз}/dE) \quad (5)$$

где $\rho = (1/R)(dR/dE)$; R — коэффициент отражения света; $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_{пз}$ — степень заполнения поверхности ПКПЗ соответственно при наименьшей, наибольшей и всех промежуточных энергиях оптического перехода; Θ_k — степень заполнения поверхности молекулами воды с нулевым переносом заряда, способными к «контактно-му» оптическому переносу заряда; $K_1, K_2, K_k, K_{пз}$ — коэффициенты, величина и знак которых зависят от энергии фотона и оптических характеристик металла, раствора и адсорбирующей частицы.

Ясно, что ни одна из величин $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_k$ и $\Theta_{пз}$ не совпадает в точности с обсуждавшейся выше величиной $\Theta_{пк}$. Важно, однако, что значения каждой из них определяются процессами типа $(2a-b)$, так как все рассматриваемые компоненты (молекулы воды с нулевым переносом заряда, ПКПЗ и ОН-группы) преобразуются друг в друга при электромодуляции частичного переноса заряда в соответствии с последовательностью равновесий $(2a-b)$. Поэтому любую из взаимозависимых модификаций ПКПЗ можно использовать для проведения кинетического анализа по формуле (4а), если существует такое значение (или область значений) энергии фотона $\hbar\omega$, при котором электроотражение определяется модуляцией заполнения поверхности только этой модификацией ПКПЗ. Предполагая, что такая область значений энергии $\hbar\omega$ существует, путем дифференцирования (4а) по E можно получить следующее выражение зависимости интенсивности электроотражения света в этой области $\hbar\omega$ от t :

$$\rho(\hbar\omega) = K_i(d\Theta_i/dE) = \{[(d\Theta_{1i}/dE) + B_{1i}t(dh_{1i}/dE)]K_i\} \exp(h_{1i}t) + \{[(dB_{2i}/dE) + B_{2i}t(dh_{2i}/dE)]K_i\} \exp(h_{2i}t) + K_i(dB_{3i}/dE) \quad (6)$$

где Θ_i — степень заполнения свежесформированной поверхности рассматриваемым i -м видом ПКПЗ; $B_{1i}, B_{2i}, B_{3i}, h_{1i}, h_{2i}$ — параметры, аналогичные параметрам B_1, B_2, B_3, h_1, h_2 в уравнении (4а), но относящиеся к i -му виду ПКПЗ; K_i — значение соответствующего коэффициента в формуле (5) при энергии $\hbar\omega$.

Таким образом, рассмотренная выше модель адсорбции молекул воды предсказывает зависимость интенсивности электроотражения света от времени контакта свежесформированной поверхности железа с раствором, выражаемую формулой (6), параметры которой $K_i(dB_{1i}/dE), K_i B_{1i}(dh_{1i}/dE), K_i(dB_{2i}/dE), K_i B_{2i}(dh_{2i}/dE), K_i(dB_{3i}/dE), h_{1i}$ и h_{2i} определяются соотношением констант скоростей реакций $(2a-e)$ или, как указано выше, последовательностью реакций аналогичного типа. Для проверки предложенной модели, очевидно, необходимо было получить экспериментальную кривую $\rho(\hbar\omega) - t$.

Как видно из рис. 2 (кривая 1), спектр $\text{Re}(\rho)$ необъемляемой поверхности железа отрицателен, причем

максимум $\text{Re}(\rho)$ наблюдается при $\hbar\omega = 4,1$ эВ. В соответствии с [10, 29], коэффициенты K_1, K_2, K_k и $K_{пз}$ таковы, что отрицательный знак спектра возникает, когда все производные степеней заполнения поверхности Θ по E положительны, т.е. когда все степени заполнения растут при положительном полупериоде модулирующего потенциала. В случае свежесформированной поверхности железа ситуация существенно изменяется (см. рис. 2, кривые 2—7, а также рис. 3, кривая 1): спектры электроотражения имеют положительный знак, причем их максимумы так же, как и в спектрах «старой» поверхности, локализируются в интервале энергии фотона 4,1—4,6 эВ. Расчет этих спектров с использованием формулы (6) дает довольно хорошее согласие с экспериментом (детально подобные расчеты описаны в [29, 30]).

Таким образом, рассмотренная выше модель адекватно описывает процесс изменения количества всех образующихся из молекул воды ПКПЗ на свежесформированной поверхности железа во времени. Следовательно, положительный знак спектров 2—5 на рис. 2 действительно связан с нестационарностью протекания процессов $(2a-e)$ на обновленной поверхности металла.

Как видно из рис. 3 (кривая 1), при $t < 0,4$ мс имеет место существенное расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми. Это расхождение скорее всего обусловлено тем, что при малых временах контакта раствора с железом на его свежесформированной поверхности еще не успело образоваться значительное количество ПКПЗ, и спектры электроотражения в этом случае обусловлены плазменным отражением железа

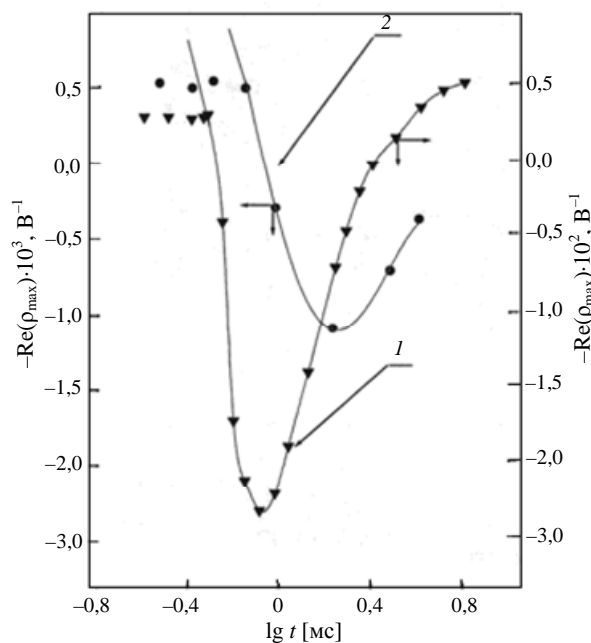


Рис. 3. Зависимости действительной части электроотражения $\rho = \Delta R/(R\Delta E)$ железного (1) и никелевого (2) электродов при энергиях максимумов спектров от времени контакта свежесформированной поверхности с раствором при $E = -0,7$ В (с.в.э.).

Точки — эксперимент, линии — расчет по формуле (6)

при очень незначительной электромодуляции концентрации ПКПЗ на наиболее активных адсорбционных центрах. На наличие такой электромодуляции указывает слабый отрицательный пик при $\hbar\omega < 4,0$ эВ (рис. 2, спектры 6 и 7), отвечающий преобладанию зависимости степени заполнения от потенциала E , характерной для «старой» поверхности.

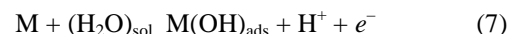
Закономерности адсорбции молекул воды на свежесформированной поверхности никелевого электрода исследовали в [31].

Спектр электроотражения «старой» поверхности никеля имеет, как и в случае железа, отрицательный знак. Спектры, полученные в условиях зачистки никелевого электрода, положительны так же, как и спектры зачищаемого железного электрода. С уменьшением времени контакта раствора с никелем максимумы спектров электроотражения свежесформированной поверхности несколько сдвигаются в сторону больших энергий (от 4,1 эВ при 4 мс до 4,4 эВ при $t = 0,95$ мс). При меньших значениях t наблюдаются малоинтенсивные спектры электроотражения света, сопоставимые по интенсивности со спектрами плазменного электроотражения [10].

По-видимому, уже такой качественный анализ закономерностей изменения спектров электроотражения с изменением времени экспозиции свежесформированной поверхности электрода в растворе позволяет предположить возможность некоторого снижения степени частичного переноса заряда комплексов воды с уменьшением t . Это заключение, как уже отмечалось выше, базируется на выводах [30], согласно которым смещение энергий полос поглощения адсорбированных молекул воды в фиолетовую область спектра свидетельствует о снижении частичного переноса заряда.

Для проверки этого предположения экспериментальные спектры были аппроксимированы теоретической зависимостью (6). Расчетные спектры электроотражения удовлетворительно совпадают с полученными экспериментально. С уменьшением t в пределах 4—0,95 мс значения минимальной и максимальной энергий оптического перехода ПКПЗ (соответственно E_{01} и E_{02}) увеличиваются, что с учетом упомянутой выше связи между величиной частичного переноса заряда, энергией оптического перехода ПКПЗ и активностью адсорбционного центра свидетельствует об увеличении степени частичного переноса заряда как на наиболее, так и на наименее активных центрах в процессе «старения» свежесформированной поверхности электрода. Очевидно, что этот вывод справедлив также и для молекул воды, адсорбированных на всех центрах с промежуточной активностью. При малых временах контакта поверхности никелевого электрода с раствором параметры $d\Theta_1/dE$, $d\Theta_2/dE$, Θ_k/dE и Θ_{ns}/dE имеют отрицательные значения. Отметим, что подобный результат был получен и для железного электрода. Очевидно, что и в случае никелевого электрода данные параметры в рассматриваемых условиях характеризуют влияние потенциала E на нестационарные поверхностные концентрации ПКПЗ с

определенными значениями частичного переноса заряда, являющихся промежуточными частицами в последовательном процессе трансформации молекул воды из объема раствора $(H_2O)_{sol}$ в адсорбированные ОН-группы. Этот процесс можно представить следующим суммарным уравнением:



Как можно заключить из анализа, проведенного выше, знак указанных выше параметров, формально зависящий от соотношения значений констант скорости прямых и обратных реакций (которые приводят к образованию и исчезновению ПКПЗ) и от характера влияния потенциала на значения этих констант, может быть любым. Физически отрицательный знак рассматриваемых параметров может быть обусловлен тем, что в нестационарных условиях на свежесформированной поверхности электрода при положительном полупериоде колебаний потенциала (при смещении потенциала в положительную область) реакция, приводящая к переходу ПКПЗ i -го сорта в ПКПЗ $(i+1)$ -го сорта (с большим значением частичного переноса заряда), может ускоряться сильнее, чем реакция, приводящая к переходу ПКПЗ $(i-1)$ -го сорта (с меньшим значением частичного переноса заряда) в ПКПЗ i -го сорта. При этом количество ПКПЗ i -го сорта, несмотря на сдвиг потенциала в положительном направлении, будет уменьшаться.

Зависимость экспериментальных значений ρ_{max} от времени для железа представлена на рис. 3 (кривая 1, точки). Указанную зависимость аппроксимировали выражением (6). Для значений t в пределах 4—0,4 мс имеет место хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных (коэффициент регрессии 0,992), а при меньших t расчетные и экспериментальные точки существенно расходятся. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в упомянутом временном интервале значения ρ_{max} характеризуют процесс, описываемый схемой (2).

Расхождение, наблюдаемое при $t \leq 0,4$ мс, вероятно, связано с тем, что при столь малых временах контакта свежесформированной поверхности никелевого электрода с раствором, ПКПЗ (даже с нулевым частичным переносом заряда) не успевают образовываться, и спектры электроотражения полностью обусловлены плазменным электроотражением металла. Из сопоставления этих результатов с аналогичными, полученными для никелевого электрода (см. рис. 3, кривая 2), следует, во-первых, что время, необходимое для образования ПКПЗ на поверхности никеля (0,9 мс), примерно в два раза больше времени, требующегося в аналогичных условиях для образования ПКПЗ на поверхности железного электрода. Во-вторых, ход кривой $\rho_{max}(t)$ для железа заметно круче хода аналогичной кривой для никеля. Все это, очевидно, указывает на большую скорость протекания адсорбции молекул воды на железе, чем на никеле.

Суммируя рассмотренные выше результаты, можно сделать следующие заключения:

— предложенный подход, основанный на анализе спектров электроотражения при различных экспозициях свежесформированной поверхности металла в растворе,

позволяет получить полуколичественную информацию о динамике процесса адсорбции молекул воды на металлах группы железа (по меньшей мере на Fe и Ni);

— адсорбция молекул воды на металлах группы железа представляет собой процесс постепенной трансформации ПКПЗ с меньшими степенями частичного переноса заряда в ПКПЗ с большими значениями этой величины;

— адсорбция молекул воды на железе протекает заметно быстрее, чем на никеле.

Взаимодействие воды с железом начинается не ранее, чем через 0,4 мс после образования свежей поверхности, а в случае никеля — через 0,7 мс. Так как все участники реакции растворения железа и никеля (включая стимулирующие растворение анионы, а также кислородсодержащие продукты взаимодействия воды с поверхностью металла) вовлекаются в реакцию только через стадию образования ПКПЗ воды, приведенные данные указывают на то, что при малых временах контакта свежесформированной поверхности с раствором растворение железа и никеля протекает без участия компонентов раствора.

Эти результаты позволили по-новому взглянуть на роль молекул воды и гидроксид-ионов в процессе растворения металлов группы железа. Хойслером с сотр. [32, 33] был проведен анализ морфологии стационарной поверхности растворяющегося железа, который позволил авторам определить скорости растворения железа в кинках (на выступах моноатомных ступеней), источниках кинков (точках пересечения ступеней на устойчивых гранях) и источниках ступеней (вершинах трехгранных пирамид, образованных пересечением трех устойчивых граней). При потенциале коррозии железа в перхлоратных растворах при $\text{pH} \approx 1$ согласно этим данным скорость растворения в кинках достигает 200 А/см^2 (в пересчете на всю поверхность). Это означает, что время жизни атома железа в кинке составляет не более 1,6 мкс, соответственно времена жизни пары атомов железа в источнике кинков не превышают 0,7 мс, а тройки атомов железа в источнике ступеней не могут существовать более 0,9 с. Сопоставление этих значений с оптически данными о времени существования свежесформированной поверхности железа до начала образования ПКПЗ показывает, что эти комплексы не могут участвовать в растворении железа в кинках в кислых растворах, но участвуют в этом процессе в источниках кинков и ступеней. Таким образом, предположения Хойслера с соавт. об участии ионов OH^- в растворении железа в кинках (критическое обсуждение «каталитического» механизма растворения железа, предусматривающего такое участие, приведенное в [32]), оказываются несостоятельными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Докл. АН СССР, 1941, т. 33, № 7—8, с. 446—450.
2. Kabanov B.N., Burstein R.Kh., Frumkin A.N. Diss. Faraday Soc., 1947, v. 1, № 1, p. 259—269.
3. Колотыркин Я.М. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва, НИФ-ХИ им. Л.Я. Карпова. 1954, 250 с.
4. Bonhoeffer K.F., Heusler K.E. Z. Phys. Chem., 1956, Bd. 8, S. 390.
5. Bonhoeffer K.F., Heusler K.E. Z. Electrochem., 1957, Bd. 61, S. 122—123.
6. Heusler K.E. Ibid., 1958, Bd. 62, № 5/6, S. 582—587.
7. Bockris J.O'M., Drazic D., Desric A.R. Elektrochim. acta, 1961, v. 4, № 2—4, p. 325—361.
8. Алексеев Ю.В., Алексеев Г.Ю., Алексеев И.Ю. Защита металлов, 2007, т. 43, № 5, с. 479—487.
9. Вишневецкая Ю.П., Ткаленко Д.А., Бык М.В., Рупп В.А. Там же, 2007, т. 43, № 5, с. 540—542.
10. Kolotyркин Ya.M., Lazorenko-Manevich R.M., Sokolova L.A. J. Electroanal. Chem., 1987, v. 228, № 2, p. 301—328.
11. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Плотников В.Г., Соколова Л.А. Электрохимия, 1977, т. 13, № 5, с. 695—699.
12. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Плотников В.Г. Там же, 1978, т. 14, № 3, с. 344—350.
13. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Там же, 1978, т. 14, № 12, с. 1779—1786.
14. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Там же, 1981, т. 17, № 1, с. 45—55.
15. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Там же, 1983, т. 19, № 3, с. 411—414.
16. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Там же, 1981, т. 17, № 6, с. 858—862.
17. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Там же, 1984, т. 20, № 10, с. 1353—1357.
18. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Докл. АН СССР, 1987, т. 295, № 3, с. 610—614.
19. Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1990, т. 16, с. 3—56.
20. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Электрохимия, 1998, т. 34, № 9, с. 933—938.
21. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Там же, 1998, т. 34, № 9, с. 939—945.
22. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1998, т. 42, № 4, с. 75—79.
23. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. Электрохимия, 1999, т. 35, № 12, с. 1424—1430.
24. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н. Защита металлов, 2001, т. 37, № 5, с. 491—498.
25. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А. Там же, 2004, т. 40, № 5, с. 482—490.
26. Подобаев А.Н., Кривохвостова О.В. Там же, 2002, т. 38, № 4, с. 375—378.
27. Подобаев А.Н., Джанибахчиева Л.Э., Лазоренко-Маневич Р.М. Электрохимия, 1996, т. 32, № 6, с. 759—763.
28. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М., Джанибахчиева Л.Э. Там же, 1997, т. 33, № 9, с. 1098—1103.
29. Лазоренко-Маневич Р.М., Колотыркин Я.М., Соколова Л.А. Там же, 1994, т. 30, с. 597—605.
30. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Там же, 1994, т. 30, с. 837—851.
31. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М. Там же, 1999, т. 35, № 8, с. 953—958.
32. Allgaier W., Heusler K.E. J. Appl. Electrochem., 1979, v. 9, p. 155—160.
33. Follheer B., Heusler K.E. J. Electroanal. Chem., 1984, v. 180, № 1—2, p. 77—86.