

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.6:544.227

ПРИМЕНЕНИЕ ШКАЛЫ АБСОЛЮТНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ПОТЕНЦИАЛОВ К РЕАКЦИЯМ ХЕМОСОРБЦИИ
И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ. ЧАСТЬ 2

© 2019 г. Ю. Я. Андреев¹, *, И. А. Сафонов¹, А. В. Дуб¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Россия 119049 Москва, Ленинский проспект, 4

*e-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

После доработки 19.01.2018 г.

Принята к публикации 15.02.2018 г.

Ранее [1] изложены представления об абсолютном поверхностном потенциале (ASP) E_S грани (hkl) кристалла металла с величиной $E_S = \Delta G_S / zF$, непосредственно связанной с поверхностной энергией Гиббса ΔG_S и с равновесием между (авто) адсорбцией собственных атомов на этой грани N_{ad} и отрицательно заряженными вакансиями (ОЗВ) $N_{V(S)}$. На этой основе, шкала ASP рассматривается как шкала адсорбционных потенциалов точечных дефектов – ОЗВ и адатомов, определяющей их статистическое распределение на поверхности как результат совместного влияния поверхностных и электростатических сил на эти квазичастицы. Этот дуализм направлен на преодоление различия в понимании поверхностного потенциала в электростатической теории Гельмгольца и в теории Гиббса. Адсорбционная шкала сингулярной грани металла имеет особую точку - потенциал нулевого заряда (ПНЗ) электрода $E_N^0 = -\Delta G_S^0(hkl) / zF$ с минимумом адсорбции атомов и ОЗВ. Точка абсолютного ПНЗ разделяет шкалу адсорбции в области катодной и анодной поляризации (рис. 4.1, ч. 1) с преимущественной адсорбцией ОЗВ или адатомов, достигающей максимума при потенциале второй особой точки E_S^0 в каждой из областей идеальной поляризации электрода. В части 2 рассматривается переход от шкалы ASP к – водородной, используя принятое IUPAC соотношение между стандартной и абсолютной величиной водородного электрода. Совмещение шкалы ASP со шкалой абсолютных потенциалов электродных реакций позволило провести расчет электродных потенциалов хемосорбционной электрокаталитической реакции выделения водорода на различных металлах, а также – потенциала образования пассивирующего оксида на металлах (Ni, Cr), известного как Фладе-потенциал.

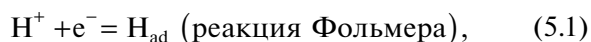
Ключевые слова: абсолютный поверхностный потенциал, сингулярная грань, электродный потенциал, хемосорбция, электрокатализ

DOI: 10.1134/S0044185619010030

5. АБСОЛЮТНАЯ И ВОДОРОДНАЯ ШКАЛА
ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
МЕТАЛЛОВ. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ
РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОГО
ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

Как отмечено ранее (часть 1 [1]), совмещенная шкала абсолютных потенциалов может иметь двойственный характер. Она допускает совместное использование не только величин абсолютных (а) поверхностных потенциалов E_S^a , относящихся к существованию промежуточных частиц – адатомов и вакансий, но и абсолютных потенциалов E_i^a любых обратимых электродных реакций. Здесь особо будет рассмотрено использование аб-

солютного потенциала водородного электрода $E_{H^+/H_2}^{0,a} = 4.44$ В [2] и ПНЗ E_N^0 металла, на котором выделяется водород. Переход от шкалы абсолютных поверхностных потенциалов (ASP) к водородной шкале (SHS) необходим для практического применения шкалы ASP. Этот переход произведен на основе анализа механизма выделения водорода, в котором выделяют две основные стадии:



В настоящее время наибольший интерес вызывают теории, в которых обсуждаются связи между электрохимическими аспектами и физи-

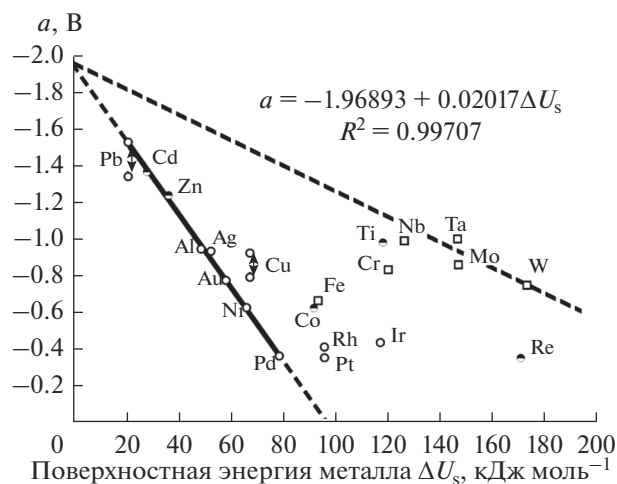


Рис. 5.1. Зависимость величины перенапряжения водорода $a = 0.118 \lg i_0$ на металлах, построенной [7] по данным Trasatti [4] относительно минимальной поверхностной энергии металлов ΔU_s со структурой поверхности [8]: ГЦК (111) — \circ , ГПУ (0001) — \ominus , ОЦК (110) — \square .

кой металлов. Большое распространение получила теория, рассматривающая корреляцию между перенапряжением водорода и работой выхода электрона в металлах по Вокрис [3], развитая Trasatti [4–6].

Андреев [7], используя известные экспериментальные данные, собранные Trasatti [4] для величин перенапряжения H_2 на различных металлах в растворах H_2SO_4 с концентрацией 0.5–1.0 моль/л при $T = 293–298$ К и приведенные к виду уравнения Тафеля

$$\eta_{H_2} = -(a + b \lg i_k), \quad (5.3)$$

где $a = \eta_{H_2}^0 = -0.118 \lg i_0$,

показал, что для большинства металлов с ГЦК структурой и близкой к ней — ГПУ существует линейная зависимость (рис. 5.1) между экспериментальными величинами $a = \eta_{H_2}^0$, взятыми у Trasatti [4] и величинами минимальной поверхностной энергии $\Delta U_s^0(hkl)$ сингулярной грани, относящейся к кристаллической структуре данного металла, взятыми из работы Vitos с соавт. [8]. Для ГЦК металла — это грань (111), для ГПУ (0001) и для ОЦК (110). Из графика рис. 5.1 получена зависимость для ГЦК и ГПУ металлов [7]:

$$a = \eta_{H_2}^0 = (-1.97 \pm 0.02) + 0.02017 [\Delta U_s^0(hkl)]. \quad (5.4)$$

Близкая к этой получается корреляция, если использовать экспериментальные данные по Антропову [9] (см. в [7], но где точка для Pt принадлежит ур. (5.4). Что касается результатов аналогичной

корреляции для ОЦК металлов, то на графике (рис. 5.1), из-за недостатка экспериментальных данных, она представлена приблизительно и обозначена штриховой линией. Обращает на себя внимание, что все приведенные данные по величинам $\eta_{H_2}^0$ относятся к металлам с исходной поликристаллической структурой, тогда как наблюдаемая корреляция (5.4) реализуется при условии, если только использовать величины минимальной поверхностной энергии $\Delta U_s^0(hkl)$ для низкоиндексных грани ГЦК (111) или ГПУ (0001), взятыми из [8]. Это объясняется электрохимической реконструкцией ПС металлов (при поляризации электрода), которая состоит в образовании низкоиндексных граней (hkl) с минимальной поверхностной энергией.

При трактовке корреляции (5.4) возьмем за основу известное представление о двух энергетических формах существования атомов водорода: 1) хемосорбированных атомов H -ad на поверхности металла и 2) атомарного водорода H^0 . Важно дать оценку величинам абсолютных потенциалов обеих форм существования атомов водорода. Очевидно, энергия образования молекулы U_{H_2} равна сумме удвоенной энергии образования атома U_{H^0} и энергии рекомбинации $U_{H^0-H^0}$ этих атомов в молекулу в виде

$$2U_{H^0} = U_{H_2} - U_{H^0-H^0}. \quad (5.5)$$

Далее, реализуем соотношение (5.5), обычное для диссоциативной хемосорбции газообразного водорода на металле [10], применительно к электрохимическим реакциям, и поэтому рассматриваем абсолютный потенциал реакции H^+/H^0 на инертном электроде в растворе ионов H^+ с учетом энергии их гидратации как $E_{H^+/H^0}^a = -(U_{H^0}/F + \Delta G_{\text{гидр}})$. Аналогично принимая E_{H^+/H_2}^a как абсолютный потенциал образования H_2 в растворе ионов H^+ с той же энергией их гидратации, получим соотношение между абсолютными потенциалами образования атома и молекулы водорода в водном растворе H^+ ионов:

$$-E_{H^+/H^0}^a = -0.5E_{H^+/H_2}^a + U_{H^0-H^0}/2F. \quad (5.6)$$

Здесь, согласно IUPAC [2] на основе работы Trasatti [5], численную величину абсолютного потенциала стандартного H_2 -электрода рекомендует рассматривать как величину при $T = 298.15$ К, равную

$$E_{H^+/H_2}^{0,a} = 4.44 \pm 0.02 \text{ В}. \quad (5.7)$$

Согласно [5], эта величина относится к суммарной энергии окисления молекулы H_2 , включающей ее диссоциацию (атомизацию), ионизацию атома H и гидратацию иона H^+ . Тогда как реакция образования H_2 имеет противоположное направление с обратным (reversed) знаком энергии Гиббса и, следовательно, с величиной $E_{H^+/H_2}^{0,a} = -4.44$ В. Эта величина относится к катодной поляризации относительно ПНЗ, тогда как первая по (5.7) к – анодной (см. рис. 4.1). Именно в этом состоит главное различие между абсолютной и условной водородной шкалой потенциалов, так как в последней стандартный потенциал любой реакции согласно IUPAC относится равно как к ее катодному, так и к анодному направлению.

Следуя абсолютной шкале на рис. 4.1, выделение газа H_2 должно происходить при смещении потенциала относительно ПНЗ металла, взятой за ноль как $E_N(0)$, до величины (минус) 4.44 В, что соответствует $E_{H^+/H_2}^0 = 0$ по водородной шкале. Однако, как показывает график рис. 5.1 и экспериментальная зависимость (5.4) для большинства металлов, выделение водорода в отсутствие влияния подложки (при $\Delta U_S = 0$) происходит при значительно более положительном потенциале, равном $E = -1.97$ (SHE), по сравнению с (минус) 4.44 В по абсолютной шкале. В общем случае соотношение между потенциалом электрода E^a по абсолютной шкале и потенциалом по водородной шкале E (SHE) можно представить по аналогии с формулой связи между термодинамической (абсолютной) температурой T и температурой t по шкале Цельсия как $T = 273.15 + t$ в виде

$$E^a = -4.44 + E(\text{SHE}), \quad (5.7a)$$

где знак минус относится к катодной области абсолютных потенциалов.

Подставляя в (5.7a) величину $E = 1.97$ (SHE) из ур. (5.4), получим ту же самую экспериментальную величину потенциала выделения водорода, но теперь по абсолютной шкале, равную $E^a = 2.47$ В, которая близка к величине $0.5E_{H^+/H_2}^{0,a} = -2.22$ В в формуле (5.6). Разницу между ними мы относим приближенно к величине $E_{H^0-H^0}^a = -0.25$ В, определяющей среднюю энергию рекомбинации атомов H^0 как $U_{H^0-H^0} = 48$ кДж/моль для диссоциативной физической адсорбции H^0 на металлах [10], которая мало зависит от природы металла. При этих допущениях принимаем, что в формуле (5.6) численная величина $E_{H^+/H^0}^a = -2.47$ В по абсолютной шкале или $E = -1.97$ В (SHE) соответствует катодной реакции образования атомарно-

го водорода H^0 , а не молекулы H_2 . Этот важный вывод подтверждается расчетами для выделения водорода на металлах (ниже).

С этой целью перейдем непосредственно к шкале ASP для некоторой грани (hkl) кристалла, где имеется нулевая точка $E_S' = E_N^{0,a}$, а теперь добавлена точка $E_S'' = -E_{H^+/H^0}^a$. Очевидно сдвиг катодного потенциала от величины ПНЗ $E_S' = E_N^{0,a}$ (точка минимальной адсорбции атомов металла (см. ур. (4.6)) посредством идеальной поляризации должен привести к росту адсорбции N_{ad} атомов металла Me-ad, не вызывая образования атомов водорода H^0 . И только при достижении *обратимого потенциала образования атома водорода* $E_S'' = -E_{H^+/H^0}^a$ становится термодинамически возможным его образование на металле и последующая адсорбция в виде адатома H-ad по реакции Фольмера (5.1). Тогда, определяя сдвиг потенциала, необходимый для образования адатомов водорода как перенапряжение электрода $\eta_{H-ad/Me}^a$ относительно потенциала $E_N^{0,a}$, запишем:

$$\eta_{H-ad/Me}^a = E_S'' - E_S' = -E_{H^+/H^0}^a - E_N^{0,a}. \quad (5.8)$$

В дополнение, будем также учитывать, что замещение одного адатома металла одним адатомом водорода на поверхности грани должно удовлетворять условию нулевого баланса электронов в валентной зоне поверхности металла. Так как согласно формуле (4.3) величина ПНЗ $E_N^0 = -\Delta G_S^0/zF$ относится к единичной валентной связи металла, то для металла с валентностью z формула (5.8) принимает вид:

$$\eta_{H-ad/Me}^a = -E_{H^+/H^0}^a - zE_N^{0,a}. \quad (5.9)$$

Теперь перейдем от шкалы абсолютных потенциалов к стандартной водородной (SHE), заменяя величину E_{H^+/H^0}^a в ур. (5.9) ее численной экспериментальной величиной $E = -1.97$ в ур. (5.4) в виде

$$\eta_{H-ad/Me} = -1.97 - zE_N^0(\text{SHE}) \quad (5.10)$$

Мы относим формулу (5.10) к реакции (5.1) Фольмера, т.е. полагаем, что она подтверждает реакцию образования адатомов водорода как реакцию, лимитирующую суммарную (overall) реакцию выделения молекул H_2 на различных металлах. *Это означает, что измеряемая величина $\eta_{H_2/Me}$, под которой обычно подразумевают перенапряжение выделения водорода (ПВВ) в виде молекул H_2 на металле, в действительности относится к об-*

разованию атомарного водорода, т.е. сохраняя принятое обозначение, представляем ур. (5.10) как

$$\eta_{\text{H}_2}^0 = -1.97 - zE_N^0 \text{ (SHE)} \quad (5.11)$$

Чтобы получить теоретический аналог экспериментального уравнения (5.4), заменим в формуле (5.11) величину E_N^0 на термодинамическую формулу (4.3) для ПНЗ металлов при $T=0$ К в виде $E_N^0 = -\Delta U_S^0 / zF$.

Отсюда следует формула:

$$\eta_{\text{H}_2}^0 = -1.97 + \frac{\Delta U_S^0}{F}. \quad (5.12)$$

В ур. (5.12) реализуется исходная идея о замещении адатомов металла (автоадсорбция атомов металла с поверхностной энергией ΔU_S^0) адатомами водорода на металле с энергией адсорбции $\Delta U_{\text{ads}} = -\Delta U_S$. Еще раньше Фрумкин в теории замедленного разряда ПВВ (в виде альтернативы теории замедленной рекомбинации) качественно объяснил зависимость величины перенапряжения водорода от материала электрода, допустив, что перенапряжение катодной реакции определяется величиной энергии адсорбции водорода q_{ads} на данном металле как [11]

$$\eta_k = -\text{const} + \frac{q_{\text{ads}}}{F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_k. \quad (5.13)$$

Хотя очевидна близость формул (5.12) и (5.13), одинаково определяющих большую роль адсорбции в процессе ПВВ, в литературе отсутствует объяснение причин различной способности поверхности отдельных металлов адсорбировать водород. Известные теории ПВВ не раскрывают смысл так называемого каталитического ряда металлов по Bounhoffer (1924):

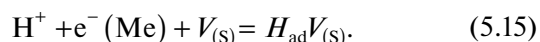
$$\frac{\text{Pb, Sn, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, W, Pd, Pt}}{\text{каталитическая активность}} \quad (5.14)$$

перенапряжение водорода.

Из сравнения (5.14) с формулой (5.12) и рис. 5.1 следует, что этот ряд можно заменить на ряд металлов с ГЦК или ГПУ структурой и ряд с ОЦК структурой, в каждом из которых перенапряжение водорода определяется минимальной величиной поверхностной энергии Гиббса ΔU_S^0 низкоиндексной грани металла (наблюдаемые отклонения от этой закономерности для некоторых металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Co, Fe), вероятно, связаны с их наводороживанием).

Имея в виду важное практическое значение электрокаталитической реакции выделения водорода, мы предлагаем рассмотреть другую сторону этой реакции, связанную непосредственно с адсорбцией атомов H_{ad} и промежуточных ча-

стиц – поверхностных вакансий $V_{(S)}$ на металле, в виде квазиэлектрохимической реакции



В терминах кинетики электролитического выделения водорода, реакция (5.15) лимитируется замедленным переходом электрона от металла к иону H^+ , но, с другой стороны, в литературе [12] указывают на возможность “захвата” образующегося атома водорода подповерхностной вакансией. В нашей трактовке, образование адатома H_{ad} протекает как хемосорбционная реакция (5.15) непосредственно между ионом H^+ в водном растворе и вакансией $V_{(S)}$ в ПС металла, которая, во-первых, подчиняется формальной кинетике химической реакции 1-го порядка и, во-вторых, несет в себе характерные черты электрокаталитической реакции, так как зависит от поверхностного потенциала E_S металла. Последний является мерой поверхностной энергии $E_S = G_S / zF$ металла, но при идеальной поляризации металла его поверхности навязывается потенциал электрода $E_i = E_S$ (см. ур. (2.8), ч. 1). Отсюда с позиций электродной кинетики, скорость образования адатомов H_{ad} , выраженную в токовых единицах как $i_{\text{H-ad}}$, оценим, используя закон действующих масс для реагирующих частиц, в виде

$$i_{\text{H-ad}} = K_{\text{ch}} C_{\text{H}^+} [N_{V(S)}(E_S)], \quad (5.16)$$

где K_{ch} – константа скорости реакции хемосорбции, C_{H^+} – концентрация ионов водорода в растворе (в виде ионов гидроксония) и некоторая функция $[N_{V(S)}(E_S)]$ зависимости концентрации ОЗВ от потенциала. Последняя выводится, используя уравнение равновесной адсорбции вакансий и адатомов в ПС грани металла (ур. (3.18), ч. 1) и уравнение зависимости поверхностной энергии грани (hkl) металла от поверхностного потенциала (ур. (2.8), ч. 1), в виде

$$\begin{aligned} -RT \ln N_{V(S)} &= -RT \ln N_{\text{ad}} = \\ &= \Delta G_S^0 - zF |E_S - E_N^0|. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Напомним, что шкале ASP принадлежат две особые точки $E_N^0 = -G_S^0 / zF$ и $E_S^0 = G_S^0 / zF$, где ΔG_S^0 – стандартная величина энергии образования поверхности грани металла. В точке ПНЗ грани, принимая $E_S = E_N^0 = 0$, имеет место $N_{V(S)} = \exp(-G_S^0 / RT)$ минимум адсорбции ОЗВ. Катодная поляризация, при которой электроду навязывается потенциал E_k , равный поверхностному, т.е. как $\Delta E = E_k - E_N^0$, снижает ПЭ и повышает концентрацию ОЗВ. Целесообразно использовать шкалу ASP, оперируя величиной $E_S = E_k$ в (5.17) и парциальной катодной зависимостью

$N_{V(S)}$ от потенциала в области от $E_S = E_N^0 = 0$ до его предельного значения $E_S = -E_S^0$ (см. рис. 4.1 и ур. (4.3), ч. 1). От ур. (5.17) легко перейти к уравнению для катодной реакции $E_S < 0$

$$N_{V(S)} = \exp \left[-\frac{\Delta G_S^0 + zF(E_S - E_N^0)}{RT} \right]. \quad (5.18)$$

Далее, от термодинамического соотношения (5.18) для свободной энергии Гиббса мы переходим, используя правило Ногиты–Полани [13], к кинетическому соотношению с аррениусовской энергией активации замедленного разряда ионов H^+ с коэффициентом переноса α . Кроме того, мы учитываем участие ОЗВ с зарядом $z=1$, получив, в итоге, для реакции (5.15) формулу концентрации “активных центров” – вакансий на поверхности металла для разряда ионов водорода:

$$N_{V(S)} = \exp \left(-\frac{\Delta G_S^0}{RT} \right) \exp \left[\frac{-\alpha F(E_S - E_N^0)}{RT} \right]. \quad (5.19)$$

Окончательно, делая подстановку (5.19) в (5.16) и логарифмируя полученное выражение, получим уравнение

$$\eta_{H_2} = -(E_S - E_N^0) = -\frac{RT}{\alpha F} \ln K_{ch} - \frac{RT}{\alpha F} \ln C_{H^+} + \frac{\Delta G_S^0}{\alpha F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_{H-ad}. \quad (5.20)$$

Это – теоретическая формула электрокаталитической реакции выделения атомарного водорода на металлах, обладающих различной ПЭ ΔG_S (hkl) с минимумом ПЭ сингулярной грани (hkl). Скорость выделения H_{ad} определяется энергией адсорбции атомарного водорода $\Delta G_{ad}^0 = -\Delta G_S^0$ и замедленностью разряда его ионов. Используя условия $C_{H^+} = 1$ и $T = 298$ К, получим из ур. (5.20) величину перенапряжения водорода при токе обмена $I_{0,H-ad}$

$$\eta_{H_2}(i_{0,H-ad}) = -\text{const} + \frac{\Delta G_S^0}{\alpha F}. \quad (5.21)$$

Сравнение формулы (5.21) с экспериментальными ур. (5.4) показывает, что они практически совпадают по тангенсу угла наклона прямой $\text{tg}\gamma = 0.0201$ с теоретическим $\text{tg}\gamma = (\alpha F)^{-1} = 0.0207$, где $\alpha = 0.5$. Кроме того, согласно (5.21) величина const равна перенапряжению выделения водорода при $\Delta G_S^0 = 0$, т.е для некоторого гипотетического металла, не обладающего ПЭ и потому не оказывающего никакого деполаризующего влияния на перенапряжение (ближе всех к нему подходит Рб или жидкая Hg). В этом случае энергия перенапряжения затрачивается на выделение водорода

да $\Delta G_{H_2}^0 = -2F\eta_{H_2}^0 = -2F\bar{K}_1 = 381$ кДж/моль, где $K_1 = -1.97$ В – константа в ур. (5.4). Эта величина коррелирует с используемой в литературе величиной энергии диссоциации молекулы водорода $D_{H-H} = 420-435$ кДж/моль. Отклонение опытной величины от D_{H-H} может быть связано с учетом теплоты физической адсорбции газов на металлах порядка $q_{H_2} \approx -(30-40)$ кДж/моль. Тогда константу хемосорбции K_{ch} из ур. (5.20) представляем с учетом ур. (5.5) в качестве константы диссоциативной хемосорбции молекул H_2 , что позволяет использовать вместо ур. (5.20) нижеследующее уравнение с более определенным физико-химическим содержанием

$$\eta_{H_2} = -\frac{K_{dis} - q_{H_2}}{2F} + \frac{\Delta G_S^0}{\alpha F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_{H-ad}. \quad (5.22)$$

Заметим, что, используя шкалу ASP, мы получили термодинамическую формулу (5.11) зависимости перенапряжения водорода от величины ПНЗ грани металла, на которой выделяется водород. Вводя в эту формулу кинетический коэффициент ∞ , получим ранее неизвестное соотношение между перенапряжением выделения водорода на металле и величиной ПНЗ низкоиндексной грани металла:

$$\eta_{H_2}^0 = -1.97 - z E_N^0 / \alpha \text{ (SHE)}. \quad (5.23)$$

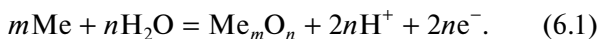
Проверим это соотношение, используя теоретически вычисленные при $T = 298$ К (с использованием известных величин ΔU_S^0 [8]) значения E_N (111) (табл. 4.2., ч. 1) для Ag с величиной (минус) 0.52 В и $Z = 1$ и для Ni с (минус) 0.33 В и $Z = 2$. Расчет дает для $\eta_{H_2/Ni} = -0.65$ В (по Трасатти [4] -0.62 В) и для $\eta_{H_2/Ag} = -0.93$ В (здесь расчет совпадает с опытными данными).

Подводя итог проведенным расчетам, мы полагаем, что атомы водорода H^0 могут стабильно существовать только в адсорбированном состоянии на поверхности металла, а их избыточное накопление в ходе электролиза приводит к их непрерывному переходу во внешний слой, где атомы H^0 рекомбинируют в молекулы H_2 . Для сравнения, в водородной энергетике существует проблема получения, сохранения и использования атомарного водорода. Газообразный атомарный водород образуется при прохождении электрического разряда через разреженную атмосферу водорода (Wood, 1922). В газоразрядном аппарате, Bounhoffer (1924) на выходе получал “активный” водород H^0 (см. также [14]). В его потоке небольшие зерна Pt, Pd или W сильно нагреваются. Bounhoffer объяснял этот эффект выделением большого количества тепла в реакции ре-

комбинации атомов $\text{H}^0 + \text{H}^0 = \text{H}_2$, протекающей вследствие каталитической активности этих металлов, а затем использовал это объяснение для обоснования ряда металлов (5.14). В энергетическом сравнении этот процесс противоположен первому – электролитическому выделению H_2 . Важно дать обоим процессам объяснение с позиций закона сохранения и превращения энергии и особенно – участия в нем поверхностной энергии металла. В первом процессе, согласно ур. (2.8), ПС металла аккумулирует энергию за счет поляризации электрода с уменьшением поверхностной энергии ΔG_S , а затем отдает ее в виде энергии адсорбции атомов H^0 как $\Delta G_S = -\Delta G_{\text{ads,H}^0}$. Во втором – наоборот происходит адсорбция атомов H^0 на металле. В пределе, полное покрытие поверхности $\theta \rightarrow 1$ может снизить поверхностную энергию до нуля $\Delta G_S \rightarrow 0$, но для незаряженной поверхности металла, которой соответствует точка ПНЗ E_N^0 с величиной ΔG_S^0 (рис. 5.1), это снижение является избыточным, так что происходит превращение энергии адсорбции – в поверхностную $\Delta G_{\text{ads,H}^0} = -\Delta G_S^0$. Этот избыток энергии передается атомам H^0 в виде энергии возбуждения, которая будет тем больше, чем больше ΔG_S металла. Процесс заканчивается рекомбинацией возбужденных атомов H^0 с выделением количества тепла, эквивалентного сумме энергии рекомбинации атомов $\Delta U_{\text{H}^0-\text{H}^0}$ и поверхностной энергии $\Delta G_S^0(T)$ при данной температуре (такой механизм хорошо объясняет максимальный разогрев в потоке атомарного водорода тех металлов (Pt и W), которые имеют максимальную поверхностную энергию). По существу, этот механизм действует и в процессе атомно-водородной сварки металлов с тем отличием, что диссоциация H_2 с целью образования H^0 происходит в электрической дуге.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФЛАДЕ-ПОТЕНЦИАЛОВ Ni И Cr

Другим примером совмещения шкалы обратимых потенциалов электродных реакций и шкалы поверхностных потенциалов металла является случай образования *поверхностного оксида* на металле. Неудачи в теории электрохимической пассивности металлов, по нашему мнению, были связаны долгое время с тем, что образование этого оксида на металле рассматривалось вне свойств поверхности металла как простая реакция:



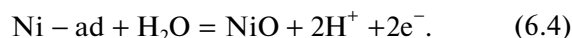
Потенциал образования такого оксида по водородной шкале можно рассчитать как:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}_m\text{O}_n}^0 = \frac{\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0}{2nF} + E_{\text{O}_2}^0. \quad (6.2)$$

Именно с этой величиной в литературе сравнивали экспериментальное значение Фладе-потенциала E_F , являющегося важной характеристикой пассивности металла. Большие расхождения в величинах между расчетом по ур. (6.2) и экспериментальной величиной E_F препятствовали развитию теории пассивности. Совмещение шкалы электродных потенциалов для реакции (6.1) и шкалы поверхностных потенциалов E_S позволяет дать анализ ранее выведенной формулы Фладе-потенциала на основе хемосорбционной модели, учитывающей поверхностную энергию металла [15, 16]:

$$E_{F(S)}^0 = \frac{\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0}{2nF} + \frac{m\Delta G_{S,\text{Me}}^0}{2nF} - \frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0}{2F}. \quad (6.3)$$

В свете излагаемой теории шкалы ASP, первый терм в правой части ур. (6.3) относится к абсолютному значению потенциала образования оксида металла, а второй – абсолютному значению поверхностной энергии металла. Так как $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -2F(E_{\text{O}_2}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0)$, то формула (6.3) соответствует переходу от абсолютной шкалы к – водородной относительно величины $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, так что в ур. (6.3) и ур. (6.2) величина $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0/2F = 1.229$ В равна также и стандартному потенциалу кислорода. Но самое существенное в применении шкалы ASP это – придание ей свойства шкалы адсорбционных потенциалов точечных дефектов – вакансий или адатомов. Отсюда формулу второго термина в (6.3) можно связать с формулой (5.17), устанавливающей соотношение между поверхностным потенциалом E_S грани (hkl) и мольной долей адатомов N_{ad} . Здесь величину N_{ad} рассматривать как концентрацию адатомов, участвующих в реакции их окисления водой, например, при пассивации Ni как:



Действительно, в литературе [17] используют модельные представления о специфической адсорбции ионов на электроде, вызванной силами различной природы. В контексте данной работы определение “специфической адсорбции” относится исключительно к действию поверхностных сил. Следуя ур. (5.17) применительно к анодной поляризации, с ростом потенциала $E_A = E_S$ величина N_{ad} может возрастать вплоть до максимума поверхностной концентрации адатомов $N_{\text{ad}} = 1$ (см.

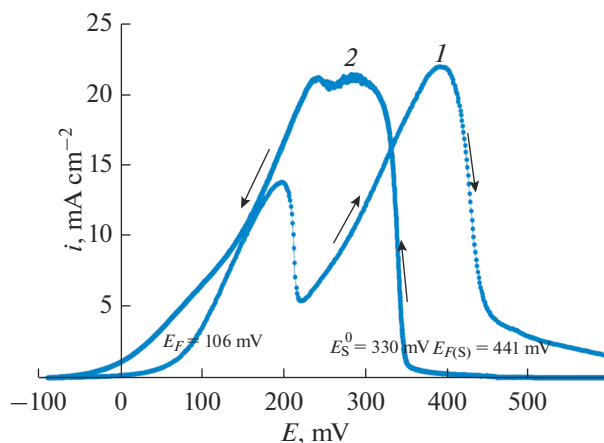


Рис. 6.1. Анодные поляризационные кривые для никеля в растворе 0.5 М H₂SO₄ при развертке потенциала в прямом (1) и обратном (2) направлении. Кривая 2 отражает процесс катодного восстановления пассивной пленки, т.е. активации поверхности никеля. Видно, что потенциал начала активации E_a и теоретический Фладе – потенциал по ур.(6.3) практически совпадают. Ход кривой активации удовлетворяет протеканию реакции (6.4) с образованием адидонов с ожидаемым максимумом их концентрации N_{ad} = 1.

также правую ветвь адсорбции адатомов на рис. 4.1), при котором достигается поверхностный потенциал для *m* молей окисляемого металла $E_S^0 = m \Delta G_S^0 / 2nF$, обеспечивающий образование хемосорбированного оксида по реакции (6.1). При этом, величина поверхностного потенциала $E_S^0 = \Delta G_S^0 / zF$ грани (*hkl*) берется относительно $E_N^0 = 0$ и термодинамического заряда zF для 1 моля атомов в ПС металла. Реакция хемосорбции образования оксида состоит в окислении адатома металла с переходом *ze*-электронов на атом кислорода. Условие электронейтральности в стехиометрическом оксиде для реакции (6.3) дает соотношение $n = zm$. Его использование, а также учет стехиометрии реакции H₂ – электрода приводит к формуле (6.3). Представляет интерес образование важного для практики нестехиометрического оксида [16], для которого термодинамический расчет дает баланс поверхностной энергии Гиббса

$$\Delta G_{Me_{m-x}O_n} = \Delta G_{Me_mO_n} + (m - x) \Delta G_{S,Me}. \quad (6.5)$$

Термодинамический расчет Фладе потенциалов нестехиометрических оксидов с величиной $X \ll 1$ в ур. (6.5) показывает незначительную разницу в его величине относительно расчета для стехиометрического оксида. Отсюда численный расчет Фладе-потенциала электрода Ni/NiO по формуле (6.3) приводит к величине $E_{F(S)} = 0.46$ В, что превосходно подтверждается результатами измерения Фладе-потенциала Ni-электрода методом хронопотенциометрии, полученными Sato

и Okamoto [18] (см. обсуждение в [15, 16]). Кроме того, по данным РФЭС [19] пассивная пленка на Ni состоит из внутреннего слоя NiO и внешнего – Ni(OH)₂, и рост пленки начинается при $E = 0.48$ В, что также удовлетворительно согласуется с теоретическим расчетом Фладе-потенциала никеля. Из наших поляризационных измерений анодной пассивации никеля (рис. 6.1) следует [16], что потенциал перехода никеля из пассивного в активное состояние (так называемый *потенциал реактивации пассивного состояния*) близок к термодинамической величине $E_{F(S)} = 0.46$ В. За вычетом величины 0.106 В, отвечающей энергии Гиббса образованию NiO вне поверхности Ni, получается величина 0.35 В для поверхностного потенциала E_S^0 для Ni(111), близкого к величине $E_N^0 = -0.33$ В для Ni(111), взятого с обратным знаком (см. формулы (4.2) и (4.3), ч. 1 и рис. 6.1).

Принципиально важным в расчете $E_{F(S)}$ как характеристики реакции (6.1) является также учет стехиометрии поверхностного оксида – числа атомов металла *m* в оксиде. Для оксида хрома только при $m = 2$ расчет дает величину Фладе-потенциала $E_{F(S)} = -0.192$ В близкую к опытным электрохимическим данным прошлых лет: $E = -0.25$ В [20] или $E = -0.2$ В [21]. Методом РФЭС в растворе 0.5 М H₂SO₄ получена линейная зависимость толщины *d* пассивной пленки оксида хрома от потенциала, и экстраполяция этой зависимости на толщину $d \leq 1$ нм привела к потенциалу пассивации Cr, равному $E = -0.2$ В [22], практически совпадающему с теоретическим расчетным значением в нашей работе. Важно отметить, что в качестве исходных величин расчета Фладе-потенциалов сплавов Ni–Cr [23], были использованы табличные значения поверхностной энергии [8] низкоиндексных граней с ее минимумом соответственно для никеля $U_{(S)}(111)$ и хрома $U_{(S)}(110)$, пересчитанные на $T = 298$ К по формуле (3.14). Если использовать величины $U_{(S)}(hkl)$ с более высокой энергией, то отмеченная выше удовлетворительная корреляция между опытными данными и расчетом пропадает. Точно такая же закономерность проявляется и при сравнении расчета и опыта в анализе зависимости перенапряжения водорода от величины поверхностной энергии граней монокристалла металлов (см. п. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теория шкалы абсолютных поверхностных потенциалов (*asp*) базируется на основных положениях:

– знание численных величин поверхностной энергии $\Delta G_S(hkl)$ низкоиндексных граней металлов;

– связь концентрации поверхностных вакансий (ПВ) и адатомов с величиной ΔG_S металла;

– использование поверхностных потенциалов $E_S = \Delta G_S / zF$ атомов, относящихся к существованию точки ПНЗ с минимумом концентрации ПВ или адатомов и с их максимумом в точке $E_S = 0$.

2. Основные результаты применения шкалы ASP

2.1. Определена общность энергии хемосорбционных процессов выделения водорода на металлах и пассивации металлов, которая выражается в том, что наряду с энергией Гиббса химического (или электрохимического) $\Delta G_{ch} < 0$ взаимодействия всегда проявляется влияние поверхностной энергии металла в виде минимальной энергии Гиббса грани (hkl) для ГЦК, ГПУ или ОЦК металлов $\Delta G_S(hkl) > 0$. Исходя из теоретического расчета, подтвержденного экспериментальными данными, предлагается рассматривать энергию Гиббса хемосорбции как сумму их величин

$$\Delta G_{ch-ads} = \Delta G_{ch} + \Delta G_S(hkl). \quad (A)$$

Формула (A) может быть заменена суммой обратимых электродных потенциалов химической реакции и поверхностного потенциала металла по шкале абсолютных потенциалов с последующим переходом к водородной шкале.

2.2. Электрокаталитические реакции катодного направления (выделение атомарного водорода на различных металлах) и анодного направления (электрохимическая пассивация никеля и хрома) рассчитываются с использованием единого уравнения (5.17), определяющего зависимость концентрации каталитически активных ПВ или адатомов (адионов) от электродного потенциала;

2.3. В процессах выделения водорода на металлах и пассивации металлов наблюдается переход от поликристаллической структуры поверхности ГЦК металлов к монокристаллической (111), который объясняется минимумом поверхностной энергии грани (111) по сравнению с энергией других граней поликристалла, а также быстрой диффузией атомов, связанной с высокой концентрацией атомных вакансий в поверхностном слое металла (см. часть 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. Часть 1. 2018. Т. 54. С. 523
2. Bard A.J., Inzelt G., Scholz F. Electrochemical Dictionary, 2nd Edition. Springer, 2012.
3. Bockris J.O'M. // Trans. Faraday Soc. 1947. V. 43. P. 417.
4. Trassatti S. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 39. P. 163.
5. Trasatti S. // Inter. Union of Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 955.
6. Trasatti S., Lust E. The Potential of Zero Charge, in: Modern Aspects of Electrochemistry. № 33 (edit. White R.E., Bockris J.O.M. and Conway B.E.). 1999.
7. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 242.
8. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar J. // Surf. Sci. 1998. V. 441. P. 186.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия, М.: Высшая школа, 1975.
10. Roberts M.W., McKee C.S. Chemistry of the Metal-Gas Interface, Clarendon G. Press, Oxford, 1978.
11. Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы. М.: Наука, 1987.
12. Халдеев Г.В. Структурная коррозия металлов. Пермь: ПГУ, 1994.
13. Horiuti J., Polanyi U. // Acta physicochim. URS. V. 2. № 4. P. 505.
14. Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. М.: Мир, 1966.
15. Андреев Ю.Я., Бобков Т.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 456.
16. Андреев Ю.Я. Электрохимия металлов и сплавов. М.: Высшее образование и наука, 2016.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2008.
18. Sato N., Okamoto G. // J. Soc. 1963. V. 110. P. 605.
19. Haupt S., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 365.
20. Ulig H.H. Corrosion and Corrosion control. N.Y. Wiley Int., 1962.
21. Kolotyrlin Ya.M. // Z. Elektroch. 1958. Bd. 62. S. 664.
22. Hoppe H.-W., Strehblow H.-H. // Surf. Interf. Anal. 1989. V. 14. P. 121.
23. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А., Дуб А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. С. 435.