

МЕТОД КОНТАКТНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ IN SITU ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ. ОБЗОР¹

© 2000 г. В. А. Маричев

Институт физической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 12.02.99 г.

Подробно описана методика, приведена схема измерительной установки и даны формулы для расчета контактного электросопротивления (КЭС) двух идентичных образцов, находящихся в электролите при потенциостатическом контроле. Показаны условия, при которых относительное увеличение КЭС, вызванное адсорбцией, не зависит от условий его измерений. Предложен способ определения степени заполнения поверхности электрода адсорбатом по данным измерения КЭС при условии, что адсорбат существенно или полностью изолирует занятые им участки поверхности. В качестве примера рассмотрены зависимости степеней заполнения поверхности металлов фторид-, гидроксид- и борат-ионами в области ниже равновесных потенциалов образования первичных оксидов этих металлов. Обсуждается возможный механизм формирования сигнала в методе КЭС, основанный на туннелировании электронов на макроконтрактах. Приведены данные кинетических исследований субмонослойного электрохимического окисления серебра и меди. Обсуждается адсорбция анионов на меди, серебре и золоте с переносом заряда.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди множества современных физических методов исследования металлов в вакууме и газовой атмосфере лишь некоторые могут быть использованы для исследования in situ поверхности металлов в электролитах, т.е. в коррозии и электрохимии. Это в основном оптические, спектроскопические и весовые методы, чувствительность которых существенно снижается электролитом. Их дополняют чисто электрохимические методы (вольт-амперометрические, емкостные и фотоэмиссионные), однако для решения некоторых проблем имеющихся методов оказывается недостаточно (особенно при высоких температурах и давлениях, например в условиях, имитирующих работу атомных энергетических установок). Продолжается поиск возможностей расширения области применения традиционных методов (например, спектроскопии в далекой инфракрасной области с использованием синхротронного излучения [1, 2]) или использования принципиально новых методов (например, сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии [3–5]). К новым физическим методам можно отнести и метод контактного электросопротивления (КЭС) для исследования in situ поверхности металлов в электролитах в зависимости от их состава и потенциала, не имеющих ограничений, связанных с природой среды, температурой, давлением и пр.,

затрудняющими использование других физических методов.

Метод КЭС был разработан 10 лет назад [6] и к настоящему времени не претерпел принципиальных изменений. Сам метод и полученные с его помощью результаты описаны в ряде работ [6–21], однако описание, по-видимому, оказалось недостаточным. Множество вопросов о деталях метода, возникавших в авторитетных электрохимических, в том числе международных, аудиториях, побудило автора данной работы дать необходимые пояснения.

Метод КЭС не является аналитическим, однако, как показано в работах [6–12], в определенных случаях зависимость КЭС от потенциала позволяет выявить природу адсорбирующихся на поверхности электрода веществ и фазовых слоев. Высокая чувствительность метода позволяет во многих случаях получать дополнительную или принципиально новую информацию об электрохимических процессах на границе металл–электролит, например о гидрофильности металлов [6–8], процессах адсорбции и субмонослойного окисления [6–10], адсорбции гидроксид-ионов на металлах [12, 18], ее роли в электрокаталитическом окислении производных метанола [11, 12, 18], электрохимическом внедрении катионов [19], частичном переносе заряда при адсорбции анионов [21] и т.п. На самом начальном этапе развития метод КЭС с успехом использовался для решения практических задач атомной энергетики [10] и химической промышленности [16]. По-видимому, метод КЭС –

¹ Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32426а).

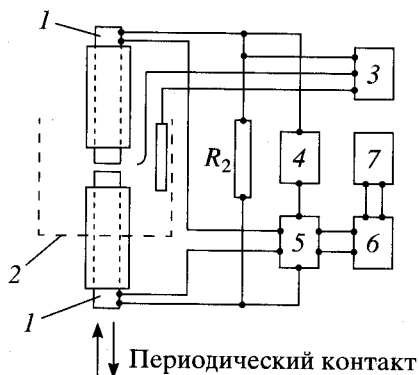


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерения КЭС: 1 – образцы; 2 – электрохимическая ячейка; 3 – потенциостат; 4 – источник постоянного тока; 5 – двойной мост; 6 – усилитель; 7 – самописец.

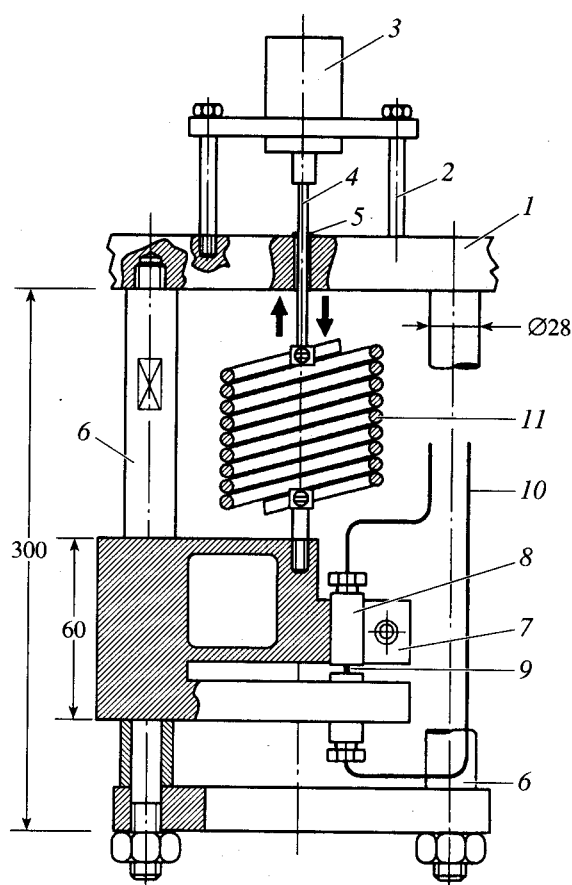


Рис. 2. Конструктивная схема установки для измерения КЭС (пояснения в тексте).

один из самых молодых *in situ* методов электрохимических исследований, однако кроме лабораторий автора настоящего обзора он используется в лабораториях Италии, Канады, США, Финляндии и Швеции [10, 22, 23].

В настоящей работе рассмотрены существенные детали методики измерения КЭС двух перио-

дически контактирующих идентичных образцов (в предыдущих работах [6–8] основное внимание уделялось измерениям КЭС образцов с усталостными трещинами), изложены модельные представления о роли туннелирования электронов в методе КЭС, предложен способ расчета степени заполнения поверхности металлов адсорбатом в щелочных растворах в области отрицательнее потенциалов образования их первичных оксидов; приведены данные об адсорбции гидроксид-ионов на металлах, кинетике субмонослойного окисления и адсорбции анионов с частичным переносом заряда.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод состоит в прецизионном измерении КЭС исследуемого материала *in situ* в зависимости от состава электролита и потенциала. Он может быть использован для любых электропроводных материалов при нормальных условиях, а также при высоких температурах и давлениях (до 300°C и 150 атм) в широкой области потенциалов, включающей потенциалы интенсивного выделения водорода и кислорода. В зависимости от интервала измеряемых значений КЭС и быстродействия используемой аппаратуры чувствительность метода составляет 10^{-8} – 10^{-5} Ом, интервал измерений – от 10^{-8} до 10^3 Ом. Эти характеристики не зависят от условий эксперимента (температуры, давления, потенциала и состава электролита), если обеспечено хорошее термостатирование ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Как показано в работах [6–12], метод КЭС очень чувствителен к адсорбции растворителя и анионов, к начальным стадиям образования оксидных и гидридных пленок и к процессу катодного внедрения катионов, однако он практически не чувствителен к адсорбции катионов и водорода. Последнее оказывается преимуществом при очень отрицательных потенциалах, в частности в условиях интенсивного выделения водорода, когда другие *in situ* методы, например спектроскопические, не могут быть использованы.

На рис. 1 приведена схема измерения КЭС двух идентичных образцов 1, изготовленных из проволоки диаметром 2 мм, закрепленных в электроизолирующих держателях и помещенных в электрохимическую ячейку 2. Образцы шунтированы электросопротивлением R_2 (10^{-5} – 10^{-1} Ом) и присоединены к потенциостату 3 (П5727), стабилизированному источнику постоянного тока 4 (Б5-43) и двойному мосту 5 (Р3009). Сигнал разбаланса моста подается на усилитель 6 (Ф136/1) и непрерывно регистрируется самописцем 7 (КСП4) или компьютером. Образцы закреплены соосно в жесткой пружине специальной конструкции (рис. 2), исключаяющей их боковые смещения. Один образец неподвижен, другой совершает возвратно-поступательные движения вдоль их общей оси с ча-

стотой 0.2 Гц и амплитудой 5 мкм. Измерения КЭС проводят на постоянном токе силой 0.5 А, протекающем через параллельно соединенные сопротивление R_2 и контактирующие образцы. Как было показано ранее [6–8], измеряемые значения КЭС не зависят от силы тока (0.01–1 А) и частоты контактирования образцов (0.04–0.4 Гц).

В каждом цикле рабочие поверхности образцов контактируют друг с другом. Амплитуда колебаний и геометрические параметры контакта образцов поддерживаются постоянными в течение каждого опыта с точностью до 1 нм. Это обеспечивает высокую стабильность КЭС при неизменности условий эксперимента (температура, состав электролита и потенциал) и указанную выше чувствительность измерений КЭС при изменении потенциала. Значения КЭС (R) определяются по формуле [8]

$$R = \frac{(R_1 + R_2)(R_n - R_{\min})}{(R_{\max} - R_n)} \approx \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)^2 (R_n - R_{\min})_{R \ll R_2} \approx \frac{R_{\max}^2}{(R_{\max} - R_n)_{R \gg R_2}} \quad (1)$$

где $R_n = R_2(R_1 + R)/(R_1 + R_2 + R)$ – сопротивление параллельной цепи на рис. 1, измеряемое во время контакта образцов; R_{\min} и $R_{\max} = R_2$ – минимальное и максимальное значения R_n при $R = 0$ и $R = \infty$ соответственно. R_1 – сопротивление соединительных проводов между шунтирующим сопротивлением R_2 и образцом. Постоянные сопротивления R_1 и R_2 измеряются перед началом эксперимента. Их значения выбираются исходя из интервала предполагаемых изменений R . При измерениях КЭС адсорбционных слоев ($R \ll R_2$), как видно из выражения (1), необходимо стремиться к уменьшению значений R_1 , R_2 и R_1/R_2 . При измерении КЭС окисленных поверхностей ($R \gg R_2$) следует повышать R_2 , так как измерительная способность метода пропорциональна R_2^2 .

На рис. 2 приведена конструктивная схема установки для измерения КЭС, обеспечивающей точное (до 1 нм) постоянство геометрических условий контактирования образцов в течение длительного (до 10 ч) эксперимента. В основу этой установки положен известный принцип последовательного нагружения мягкой и жесткой пружин для прецизионной передачи малых перемещений или деформаций. Установка собрана на жесткой плите 1 (являющейся в данном случае крышкой автоклава для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний [9, 10]). На этой плите на стойках 2 закреплен шаговый двигатель 3, уп-

равляющий возвратно-поступательным движением стержня 4, введенного через уплотнение 5 внутрь автоклава. Внутри автоклава на одной из трех стоек 6 укреплен жесткая пружина (“пружинный параллелограмм”) 7. Все детали выполнены из нержавеющей стали. Некоторые размеры, приведенные на рис. 2, дают представление о высокой жесткости всех крепежных элементов установки. В жесткой пружине закреплены изолирующие обоймы 8 образцов 9, соединенных с измерительной схемой (рис. 1) изолированными проводами (шинами) 10.

Пружинный параллелограмм 7 нагружается стержнем 4 через мягкую спиральную пружину 11, податливость которой (отношение деформации к приложенному усилию) в 1000 раз больше, чем у жесткой пружины 7, т.е. перемещение стержня 4 и деформация мягкой пружины 11 на 1 мм вызывает деформацию пружины 7 на 1 мкм. Калибровкой с помощью электронного микрометра с точностью 0.1 мкм было установлено, что область упругой деформации пружины 7 превышает 70 мкм. В процессе измерения КЭС ее деформация составляет около 5 мкм, т.е. не превышает 8% области упругой деформации. Это обеспечивает воспроизводимость значений КЭС при постоянных условиях в течение длительных экспериментов.

В установке, представленной на рис. 2, образцы расположены вертикально; всю установку погружали в автоклав, заполненный электролитом, а нагружение пружинного параллелограмма 7 осуществляли при помощи шагового электродвигателя 3 с компьютерным контролем. В настоящей работе использована установка, отличающаяся тем, что миниатюрная электрохимическая ячейка закреплена непосредственно на держателе нижнего образца, а компьютерная система контроля перемещений заменена простой механической системой, гарантировавшей ту же точность и стабильность. Деформация мягкой пружины на 1 мм вызывала деформацию жесткой пружины (т.е. изменение расстояния между контактирующими поверхностями образцов) на 1 мкм. Калибровкой с помощью разновесов, помещаемых непосредственно на жесткую пружину, было установлено, что ее податливость составляет 5 мкм/кг. Эти характеристики соответствуют свободной деформации жесткой пружины, когда закрепленные в ней образцы не контактируют друг с другом. Их изменения, обусловленные контактом образцов, рассмотрены ниже.

Образцы меди, серебра, золота и других металлов (99.98 мас %) изготавливали из проволоки диаметром 2 мм. Площадь образцов, смоченная электролитом, составляла 0.2 см² а площадь контакта образцов друг с другом около 0.02 см². Контактующие поверхности шлифовали тонкой

наждачной шкуркой и промывали дистиллированной водой. Перед началом каждого эксперимента их очищали интенсивной катодной поляризацией в рабочем растворе. Опыты проводили при комнатной температуре (22–24°C) при естественной аэрации электролита в тефлоновой ячейке объемом 5 мл. Дополнительный электрод – платиновая проволока диаметром 0.5 и длиной 50 мм располагалась вокруг образцов. Потенциал измеряли с помощью насыщенного хлорид-серебряного электрода с капилляром Луггина, расположенным на расстоянии 1–1.5 мм от образцов. Далее потенциалы переведены в шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.) или обратимого водородного электрода (о.в.э.) в рабочем растворе (последнее отмечено в тексте).

Каждую серию опытов начинали с катодной поляризации образцов в рабочем растворе при непрерывном измерении значений КЭС, по снижению которого судили о полном восстановлении пленок на контактирующих поверхностях. В процессе очистки электродный потенциал ступенчато понижали по 0.1 В с выдержкой на каждой ступени по 5–10 мин и несколько раз обновляли электролит в ячейке. Критерием полноты очистки контактной поверхности считали достижение минимального КЭС, не зависящего от потенциала. Затем потенциал ступенчато повышали по 0.1 В в области потенциалов, далекой от равновесного потенциала окисления исследуемого металла, или по 0.01–0.02 В с приближением к этому потенциалу. Таким образом, получали зависимость КЭС от потенциала, именуемую далее вольт-резистометрической (ВРМ) кривой исследуемого металла. Каждую ВРМ-кривую повторяли минимум три раза и усредняли полученные при каждом потенциале значения КЭС. По окончании опытов в одном электролите, например в 0.1 М КОН, ячейку промывали пять раз новым электролитом, например 1.0 М КОН. Вновь проводили процедуру катодной очистки контактной поверхности, при которой, как правило, достигалось определенное ранее минимальное значение КЭС чистой поверхности, и снимали ВРМ-кривые в новом электролите. Если это правило нарушалось – например в результате качественного изменения контакта после интенсивного и длительного внедрения катионов в поверхность электродов [19], изменения геометрии поверхности электродов при растворении в концентрированных кислотах или после многократного повторения циклов окисление–восстановление – контактные поверхности перешлифовывали, проводили катодную очистку и начинали новую серию экспериментов с другим минимальным значением КЭС. ВРМ-кривые каждой серии экспериментов представлены на отдельных рисунках.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Адсорбция гидроксид-ионов на металлах

Адсорбция анионов и особенно гидроксид-ионов на металлах представляет теоретический и практический интерес для коррозии и защиты металлов, электрокатализа и т. п. К настоящему времени получены данные по зависимости адсорбции от потенциала для многих анионов, главным образом на благородных металлах [24, 25]. Известны также отдельные работы по адсорбции анионов на меди, железе и никеле [26–30] ниже потенциалов окисления соответствующего металла (далее эта область потенциалов будет условно названа “низкие потенциалы”). В этих работах кроме традиционных электрохимических методов использовались инфракрасная спектроскопия, гигантское комбинационное рассеяние, а в последнее время сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия [4, 5, 31–33]. Таких работ становится все больше. Возможность сопоставления результатов различных исследователей повышает надежность сведений об адсорбции анионов на металлах. Однако сказанное не относится к адсорбции гидроксид-ионов, так как упомянутые выше методы недостаточно чувствительны к повышению концентрации адсорбированных гидроксид-ионов на поверхности большинства металлов. Одним из исключений является работа [34], в которой по гигантскому комбинационному рассеянию обнаружена адсорбция гидроксид-ионов на золоте в щелочи при потенциале 0.7 В (о.в.э.), т.е. на 0.6 В ниже равновесного потенциала окисления золота.

В работе [35] приведены емкостная кривая и спектры электроотражения железа в 0.1 М растворе NaOH и отмечена их четкая симбатность при всех потенциалах в активной и пассивной областях, что указывает на адсорбционную природу спектров отражения. Природа спектров в активной области определяется адсорбированной водой (поверхностные комплексы с переносом заряда), а участием ОН-группы в формировании спектров можно пренебречь [35]. Этот вывод не означает, что ОН-группы не адсорбируются на железе в щелочном растворе при низких потенциалах, однако из него следует, что метод электроотражения не чувствителен к их адсорбции, если она все-таки имеет место.

По-видимому, впервые предположение об адсорбции кислорода (гидроксид-ионов) на платине при низких потенциалах было высказано в работах А.Н. Фрумкина с сотр. [36, 42]. В дальнейшем это предположение не подвергалось сомнению и неоднократно использовалось в различных электрохимических исследованиях, например для объяснения зависимости адсорбции одно- и двухзарядных катионов на платине в щелочных рас-

творях от потенциала и объяснения каталитической активности платины [37, 38]. В то же время в ряде работ [39, 40] было подчеркнута отсутствие экспериментальных доказательств адсорбции гидроксид-ионов при низких потенциалах на платине и выражено сомнение в возможности образования $\text{OH}_{\text{адс}}$ в кислых растворах из воды. Там же была предложена новая модель электрокатализа, постулирующая наличие очень малых концентраций ($\theta \leq 0.001$) ад-атомов (M^*) на поверхности металла, обладающих низким координационным числом, имеющих повышенную энергию и, вследствие этого, способных окисляться при аномально низких потенциалах с образованием "начальных гидроксидов" типа $[\text{M}^*(\text{OH})_y]^{(y-x)-}$. Только такие гидроксиды и ад-атомы являются активными центрами электрокаталитических процессов. Подробное изложение новой модели электрокатализа [39, 40] выходит за рамки настоящей работы, тем не менее упоминание об этой модели здесь полезно для демонстрации диаметрально противоположных мнений о возможности адсорбции гидроксид-ионов на металлах при низких потенциалах.

Отсутствие прямых методов обнаружения адсорбции гидроксид-ионов на металлах при низких потенциалах обуславливает поиски косвенных доказательств. Такими доказательствами могут служить [41] снижение специфической адсорбции сульфат-, хлорид- и фосфат-ионов на платине в крепкой щелочи, которое может быть связано с конкурирующей адсорбцией гидроксид-ионов, а также аномальная зависимость от потенциала адсорбции катионов кальция на золоте и платине (рис. 3 и 4). Большие надежды связывались с появлением сканирующего туннельного микроскопа и атомно-силового микроскопа для работы в электролитах. В первоочередные задачи входило исследование адсорбции воды и анионов на металлах в зависимости от потенциала, электроосаждения металлов и т.п. [3]. Сейчас, после многолетних исследований, проведенных в десятках лабораторий в различных странах, можно с уверенностью констатировать большие успехи, достигнутые в исследовании начальных стадий электроосаждения металлов [5, 31], а также отметить более скромный прогресс в исследовании адсорбции воды и анионов. Так, следует упомянуть определение более высокой гидрофильности платины по сравнению с пиррографитом [32, 33] и обнаружение адсорбционной решетки кислорода (или гидроксид-ионов) на поверхности монокристаллов меди в кислых растворах при потенциалах от -0.15 до 0.2 В [4].

Недостаточная чувствительность к адсорбции гидроксид-ионов на металлах прямых методов исследования обуславливает использование косвенных методов и стимулирует поиск новых, более

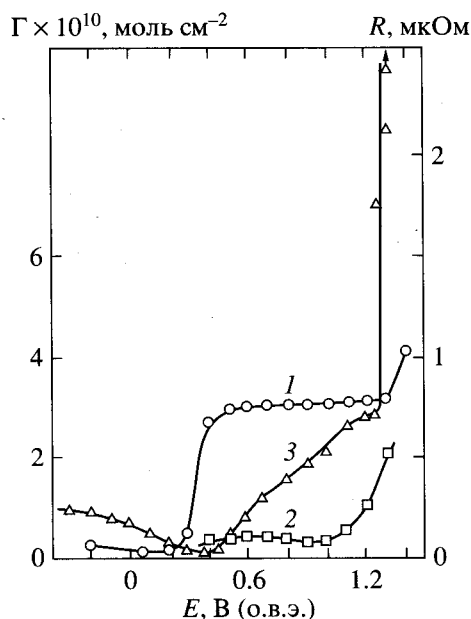


Рис. 3. Адсорбция катионов Ca^{2+} на золоте [41] (1, 2) и его КЭС (3) в зависимости от потенциала в растворе NaOH , моль/л: 1, 3 – 0.1; 2 – 1.0.

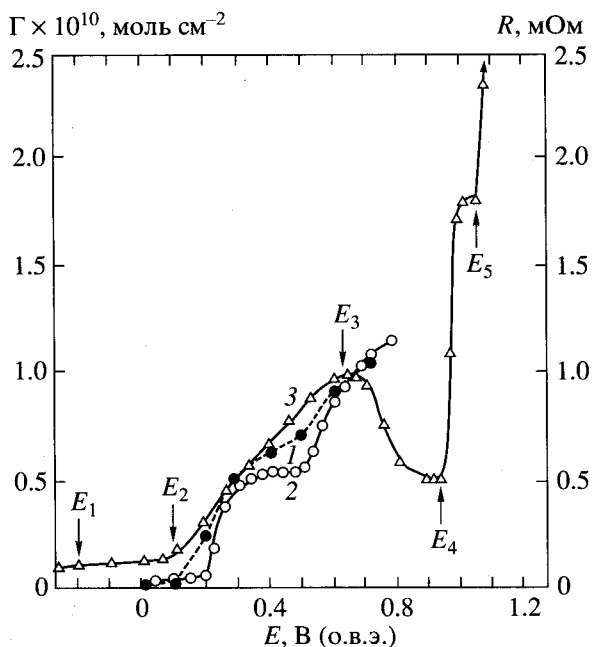


Рис. 4. Адсорбция катионов Ca^{2+} на платине [41] (1, 2) и КЭС платины (3) в зависимости от потенциала в растворе NaOH , моль/л: 1, 3 – 0.1; 2 – 0.15.

чувствительных методов [21]. В настоящей работе для исследования адсорбции гидроксид-ионов использован метод КЭС, проведено сравнение данных, полученных этим методом для золота, платины, меди и железа с опубликованными данными [4, 25, 41–44], а также приведены данные о

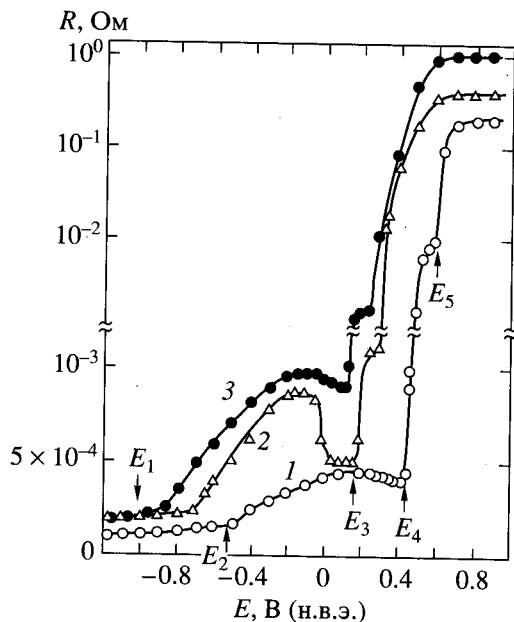


Рис. 5. Зависимость КЭС платины от потенциала в растворах: 1 – боратный буфер, pH 9.4; 2 – 0.1 М NaOH; 3 – 1.0 М NaOH.

КЭС в щелочных растворах ряда металлов, для которых данные по адсорбции гидроксид-ионов отсутствуют. Сравним данные об адсорбции гидроксид-ионов, полученные методом индуцированной адсорбции катионов [41] и методом КЭС. Кривые 1 и 2 на рис. 3 и 4, полученные в работе [41] с помощью радиоактивного изотопа ^{45}Ca , показывают зависимость от потенциала адсорбции катионов кальция на золоте и платине в щелочных растворах. Известно, что с ростом потенциала адсорбция анионов увеличивается, а катионов падает. Аномальное повышение адсорбции катионов Ca^{2+} (рис. 3 и 4) с ростом потенциала в щелочных растворах, не содержащих посторонних анионов, считается косвенным доказательством увеличения адсорбции гидроксид-ионов (с неполным переносом заряда). Адсорбция катионов кальция рассматривается как вторичный процесс, вызванный (индуцированный) адсорбцией гидроксид-ионов [41] и отражающий ее зависимость от потенциала. Такая трактовка не противоречит установленной ранее закономерности взаимного усиления адсорбции катионов и анионов при их совместном присутствии в растворе [45–47].

Индуцированная адсорбция катионов Ca^{2+} на платине наблюдалась также в кислых растворах в присутствии различных анионов, и было показано, что это явление имеет общий характер и может быть использовано как косвенный метод исследования адсорбции анионов, например для определения начальных потенциалов адсорбции гидроксид-ионов на платине [41]. Для более на-

глядного сравнения данных, полученных методами индуцированной адсорбции катионов и КЭС, масштаб по осям ординат на рис. 3 и 4 выбран так, чтобы максимальные пределы адсорбции Ca и максимальные изменения КЭС графически приблизительно совпали. Как видно из рис. 3 (кривая 1), индуцированная адсорбция Ca^{2+} на золоте резко увеличивается при потенциале 0.3–0.4 В (о.в.э.), затем остается приблизительно постоянной вплоть до потенциала 1.3 В и несколько возрастает при потенциале 1.4 В. КЭС золота (кривая 3) в том же 0.1 М растворе NaOH начинает повышаться с 0.4 В, плавно возрастает до 1.27 В и резко увеличивается при потенциале 1.30 В, что, в соответствии с работами [6–8], отражает переход адсорбированного слоя гидроксид-ионов в пленку оксида.

Сравнение индуцированной адсорбции катионов Ca^{2+} на платине в растворах 0.1 и 0.15 М NaOH (кривые 1 и 2, рис. 4) показывает, что даже 50%-ное увеличение концентрации щелочи приводит к некоторому повышению начального потенциала адсорбции катионов Ca^{2+} (т. е. адсорбции гидроксид-ионов) с 0.1 до 0.2 В (о.в.э.) и заметному снижению адсорбции Ca^{2+} при потенциалах отрицательнее 0.6 В. По-видимому, оптимальная концентрация щелочи, обеспечивающая максимальную чувствительность метода индуцированной адсорбции катионов не превышает 0.1 М NaOH. ВРМ-кривая платины в растворе 0.1 М NaOH (кривая 3, рис. 4) имеет несколько характерных участков, ограниченных потенциалами E_1 – E_5 . При $E \leq E_1$ КЭС платины минимально и не зависит от потенциала. В интервале (E_1 – E_2) КЭС медленно возрастает. Начиная с $E_2 = 0.1$ В (о.в.э.), совпадающего с началом роста индуцированной адсорбции Ca^{2+} (кривая 1), рост значений КЭС существенно убыстряется. При потенциале E_3 КЭС платины достигает максимума, а после потенциала $E_4 = 0.96 \pm 0.02$ В, равного $E_{\text{Pb}/\text{Pb}(\text{OH})_2}^0$, с небольшой задержкой у $E_5 = 1.06 \pm 0.02$ В, равного $E_{\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{PbO}_2}^0$, вновь резко увеличивается, достигая 0.4 Ом (рис. 5).

Следует отметить, что, как и на золоте (рис. 3), первый существенный рост КЭС платины (при $E = \sim 0.1$ В (о.в.э.)) начинается довольно близко к точке, которая истолкована в литературе как потенциал начала индуцированной адсорбции катионов Ca^{2+} (кривые 1 и 3, рис. 4). Таким образом, на этих металлах два сопоставляемых измерения (индуцированной адсорбции катионов и КЭС) дают одинаковые значения начальных потенциалов адсорбции гидроксид-ионов, т. е. результаты первого метода можно рассматривать как независимое подтверждение результатов второго (и наоборот). Этот вывод, по-видимому, имеет важное

значение, так как он дает дополнительное обоснование применению обоих косвенных методов исследования адсорбции гидроксид-ионов на металлах (в отсутствие прямых аналитических методов).

Чувствительность метода КЭС к адсорбции гидроксид-ионов определяется отрицательным зарядом поверхности, возникающим при их адсорбции, и не зависит от концентрации катионов. На рис. 5 видно, что с ростом концентрации гидроксид-ионов в растворе вид ВРМ-кривых платины принципиально не изменяется. На каждой из них можно отметить те же характеристические потенциалы E_1 – E_5 (на рис. 5 они показаны только для кривой 1). С повышением рН они понижаются, а максимальные значения КЭС при потенциалах E_3 растут. Подобные ВРМ-кривые в 0.3–4 М растворах КОН были получены в настоящей работе для вольфрама (рис. 6), меди и серебра. На них также отмечалось существенное снижение КЭС перед образованием оксидов, т. е. в интервале потенциалов E_3 – E_4 . Сравнивая ВРМ-кривую 1 и поляризационную кривую 3 на рис. 6, можно убедиться, что потенциал E_3 вольфрама соответствует началу его транспассивного анодного растворения в виде вольфрамат-ионов. Этот процесс протекает с участием адсорбированных гидроксид-ионов, что приводит к снижению их поверхностной концентрации и падению значений КЭС. Исследования КЭС вольфрама посвящена работа [20].

Дополнив рис. 2 и 3 данными работ [6–8], характеристические потенциалы E_1 – E_5 (рис. 4 и 5) можно приписать начальным стадиям следующих процессов, протекающих на платиновом электроде. Неизменность КЭС с повышением потенциала катодно очищенной платины позволяет рассматривать ее поверхность как условно чистую до потенциала E_1 . При этом потенциале, практически не зависящем от рН, на платине, возможно, начинает переориентироваться вода. Начиная с потенциала E_2 , становится заметным вклад адсорбции гидроксид-ионов. Повышение их концентрации в электролите закономерно сдвигает значения потенциалов E_2 в отрицательном направлении. Эта типичная для адсорбции анионов закономерность наблюдалась в нейтральных растворах при исследовании адсорбции галид- и псевдогалид-ионов на серебре методом дифференциальной емкости [24]. По изменениям КЭС ту же закономерность адсорбции гидроксид-ионов нашли на вольфраме (рис. 6), меди и серебре [6–8] в щелочных растворах, не содержащих посторонних анионов.

Потенциалы E_3 (рис. 4–6) соответствуют максимуму КЭС и, видимо, максимальному заполнению неокисленного электрода адсорбированными гидроксид-ионами. Поскольку ход ВРМ-кривых в области максимума довольно гладкий,

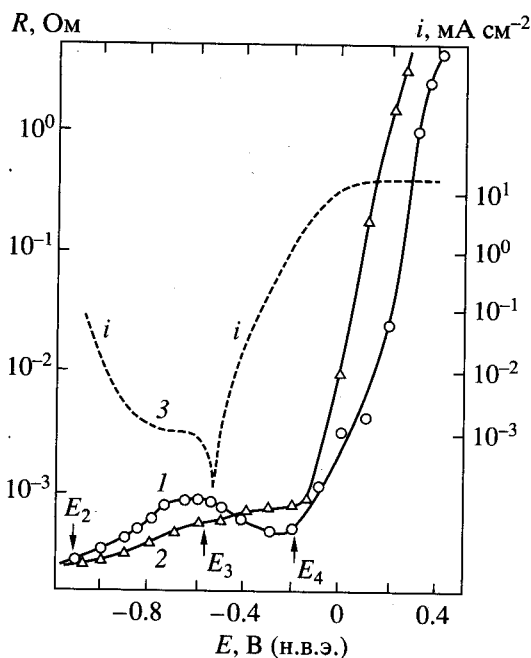


Рис. 6. Зависимость КЭС вольфрама от потенциала в растворе КОН, моль/л: 1 – 1.0; 2 – 0.1; 3 – потенциостатическая поляризационная кривая вольфрама в 1.0 М КОН.

значения потенциалов E_3 могут быть определены с меньшей точностью (~0.05 В), чем потенциалы E_4 , совпадающие с точностью ~0.02 В с равновесными потенциалами образования $Pt(OH)_2$. Резкий подъем КЭС при достижении равновесных потенциалов образования первичных оксидов (гидроксидов) золота (рис. 3), серебра, меди, никеля и других металлов был отмечен в работах [6–8]. ВРМ-кривые платины (рис. 5) имеют перегибы при потенциалах E_5 , которые на 0.05–0.10 В положительнее потенциалов E_4 и, по-видимому, связаны с переходом гидроксида платины $Pt(OH)_2$ в оксид PtO_2 (стандартные потенциалы равны 0.98 и 1.05 В соответственно).

Снижение КЭС в интервале потенциалов E_3 – E_4 , обсуждавшееся выше для платины, вольфрама, меди и серебра, наблюдается не для всех металлов. Например, оно отсутствует в случае золота (рис. 3), иридия [14], никеля [6] и железа (рис. 7), однако и для этих металлов можно определить потенциалы E_1 , E_2 и E_4 . Как видно из рис. 7а, где потенциалы E_1 , E_2 и E_4 отмечены стрелками на ВРМ-кривых железа 2 и 3, при повышении рН потенциал E_2 понижается, приближаясь к E_1 . То же отмечалось (рис. 5) для платинового электрода. Для слабощелочного раствора (боратный буфер, рН 8.5) на рис. 7а приведены три ВРМ-кривые, полученные в условиях естественной аэрации (кривая 3), при деаэрации аргоном (кривая 4) и при насыщении раствора кислородом (кривая 5).

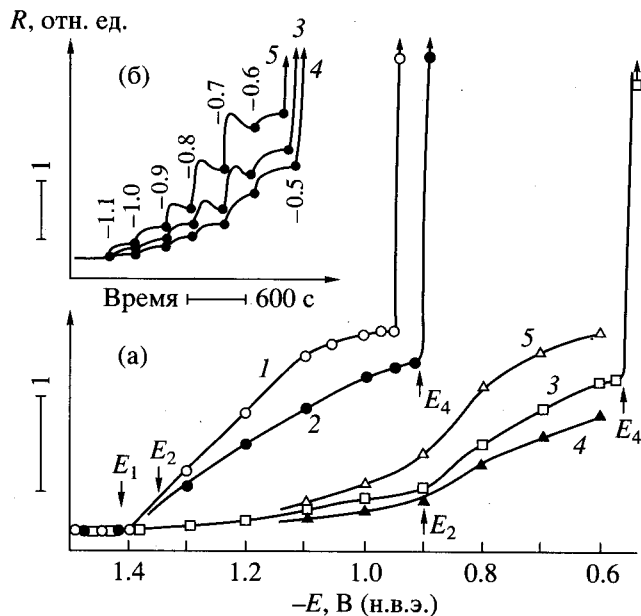


Рис. 7. Стационарные ВРМ-кривые (а) и кинетика изменения КЭС (б) железа при повышении потенциала. Растворы: 1 – 1.0 М NaOH; 2 – 0.1 М NaOH; 3–5 – боратный буфер; рН 8.5. 1–3 – Естественная аэрация; 4 – деаэрация аргонем; 5 – насыщение кислородом. Точками на рис. б отмечены моменты повышения потенциала до значений, указанных над этими точками.

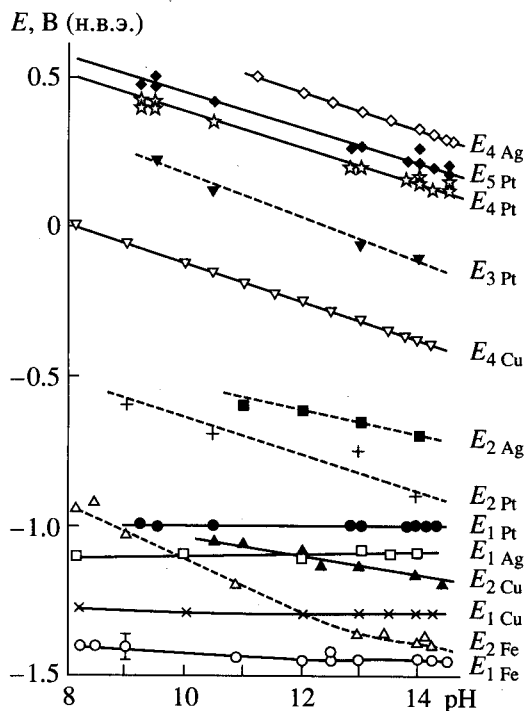


Рис. 8. Зависимость характеристических потенциалов $E_1 Me - E_5 Me$ от рН (пояснения в тексте).

Повышение концентрации растворенного кислорода приводит к росту концентрации гидроксид-ионов непосредственно у поверхности электрода, что заметно сказывается как на увеличении КЭС в области низких потенциалов, так и на кинетических кривых роста КЭС при ступенчатом повышении потенциала (рис. 7б). Это дополнительно свидетельствует о чувствительности КЭС неокисленной поверхности железа к адсорбции гидроксид-ионов. Сравнивая ВРМ-кривые 1–3 (рис. 7а) в области потенциалов от -1.0 до -1.2 В, можно заключить, что именно адсорбция гидроксид-ионов, а не воды определяет КЭС железа в щелочных растворах. Напомним, что в работах [43, 44] кулонометрия свежобразованной поверхности железа также свидетельствовала о ее высоком заполнении адсорбированными гидроксид-ионами $[Fe(OH)_{ад}]$ еще за 0.16 В до равновесного потенциала образования $Fe(OH)_2$ [48].

На рис. 8 представлена зависимость от рН характеристических потенциалов ВРМ-кривых платины, серебра, меди и железа, полученных в настоящей работе и работах [6–8]. Ошибки в определении потенциалов $E_1 - E_3$ составляли 0.05 В, а потенциалов $E_4 - 0.02$ В. Кривые $E_1 - E_3$ проводили по экспериментальным точкам, а прямые E_4 и E_5 – согласно теоретической зависимости равновесных потенциалов образования соответствующих оксидов (гидроксидов) [48].

Можно видеть, что экспериментально определенные значения $E_4 Ag, Pt, Cu$ и $E_5 Pt$ достаточно точно укладываются на теоретические прямые. Потенциалы E_1 железа, меди, и серебра весьма отрицательны и практически не зависят от рН электролита. В работах [6–8] эти независимые от рН потенциалы измерены на 16 металлах и сделано предположение, что около E_1 на поверхности начинает адсорбироваться вода. При этом межфазная поверхность заряжается отрицательно, что и вызывает повышение КЭС. Сопоставление потенциалов E_1 с известными рядами гидрофильности металлов [49, 50] позволило предположить, что потенциал E_1 может служить количественным показателем гидрофильности металлов: чем ниже E_1 , тем выше гидрофильность металла.

Из достижений зондовой микроскопии в исследовании адсорбции воды и анионов следует отметить работы [32, 33], авторы которых, используя различные методы (дистанционные зависимости адгезионных сил [32] и туннельного тока [33]), пришли к одинаковому выводу о гидрофильности платины и гидрофобности пирографита. К сожалению, в обеих работах не измеряли электродный потенциал. В работе [33] показано, что адсорбированная вода существенно снижает туннельный ток на платине (по сравнению с вакуумом), т. е. молекулы воды ориентированы атомом кислорода к металлу. Там же предполагается стабилизация адсорбированной воды на платине решеткой

водородных связей и возможность ее наблюдения с атомарным разрешением с помощью сканирующего туннельного микроскопа в реальном времени. В работе [4] с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) была обнаружена адсорбционная решетка $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ (предположительно, кислорода или гидроксид-ионов) на монокристалле меди в растворах 0.1 М H_2SO_4 . Эта решетка, соответствующая степени заполнения $\theta = 0.5$, устойчиво наблюдалась при потенциалах от -0.15 до 0.25 В (н.в.э.) на грани Cu(100), но не была обнаружена на грани Cu(111). Последнее может быть связано с более динамичным характером адсорбции на грани Cu(111) и недостаточным временным разрешением АСМ [4].

АСМ не позволяет определить природу адсорбированных частиц, поэтому вывод об адсорбции кислорода или гидроксид-ионов на грани Cu(100) в работе [4] был сделан на основании идентичности адсорбционной решетки $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ в растворах различных кислот, что указывает на малую вероятность участия хлорат-, хлорид- и сульфат-ионов в формировании адсорбционной решетки (причем, та же решетка возникает при адсорбции кислорода на грани Cu(100) в высоком вакууме). Предполагается также существенное различие термодинамических свойств фазовых пленок оксидов меди, растворяющихся при $pH < 3$, и адсорбционных слоев, которые могут оказаться устойчивыми в кислых растворах [4].

Следует отметить, что в [6–8] повышение КЭС меди в 0.5 М H_2SO_4 начиналось при потенциале -0.4 В (н.в.э.), т. е. на 0.25 В ниже порога устойчивости адсорбционной решетки $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ на грани Cu(100) [4]. Представляло интерес сравнение ВРМ-кривых меди в растворах, использованных в работе [4]. На рис. 9а указан интервал потенциалов стабильности адсорбционной решетки $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ на грани Cu(100) и приведены ВРМ-кривые поликристаллической меди в 0.1 М растворах хлорной (1), серной (2) и соляной (3) кислот. КЭС меди во всех растворах начинает возрастать при потенциале -0.45 В, т. е. при этом потенциале начинается адсорбция компонентов раствора, приводящая к отрицательному заряду поверхности раздела. Это могут быть вода, анионы кислот и, как указано в [4], гидроксид-ионы. С повышением потенциала КЭС в хлорной кислоте увеличиваются примерно вдвое быстрее, чем в серной и соляной кислотах. Специальные эксперименты показали, что при постоянном pH КЭС меди в большей степени зависит от природы анионов, чем от их концентрации в пределах от 0.01 до 1.0 М.

Как видно из рис. 9а, ВРМ-кривые 1–3 имеют максимум в области потенциалов от 0.05 до 0.1 В,

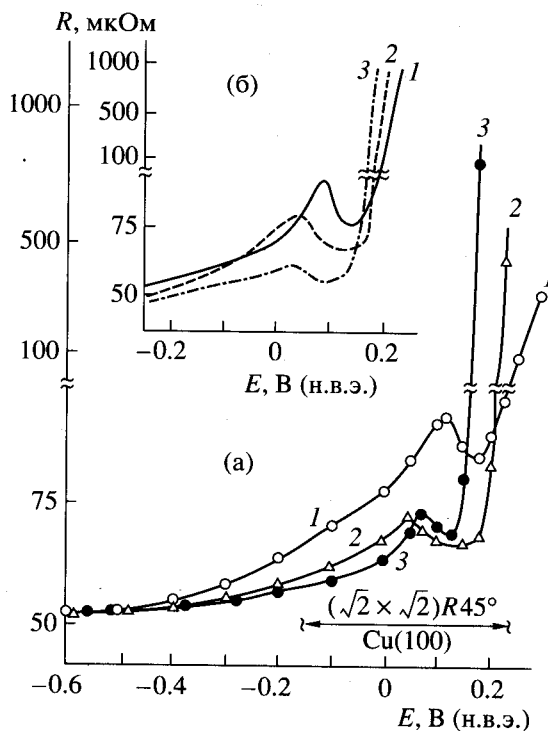


Рис. 9. Зависимость от потенциала КЭС меди в 0.1 М: 1 – $HClO_4$; 2 – H_2SO_4 ; 3 – HCl (а) и H_2SO_4 , моль/л: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1.0 (б).

совпадающий с началом растворения меди в исследованных кислотах и сменой катодного поляризующего тока на анодный. По-видимому, как и в уже рассмотренных случаях платины, вольфрама и меди в щелочных растворах, растворение меди в виде комплексов CuA^- приводит к снижению степени заполнения адсорбированных анионов, что и вызывает падение КЭС. Обращают на себя внимание различные зависимости КЭС меди от природы анионов при потенциалах отрицательнее и положительнее максимума. В первой области (т.е. при катодной поляризации, подщелачивающей приэлектродный слой электролита) КЭС меди понижается в ряду $ClO_4^- > SO_4^{2-} > Cl^-$, противоположном ряду адсорбционной активности этих анионов на ртути, платине и меди [6–8, 49]. По-видимому, рост КЭС в этой области потенциалов обусловлен в основном гидроксид-ионами, образующимися непосредственно на поверхности электрода и адсорбирующимися тем больше, чем слабее адсорбируемость анионов кислоты. Во второй области потенциалов (при анодной поляризации) КЭС меди увеличивается при потенциалах 0.15, 0.18 и 0.20 В (в 0.1 М растворах соляной, серной и хлорной кислот соответственно), что соответствует ряду адсорбционной активности анионов: $ClO_4^- < SO_4^{2-} < Cl^-$. Повышение концентрации анионов сдвигает эти потенциалы в отрицатель-

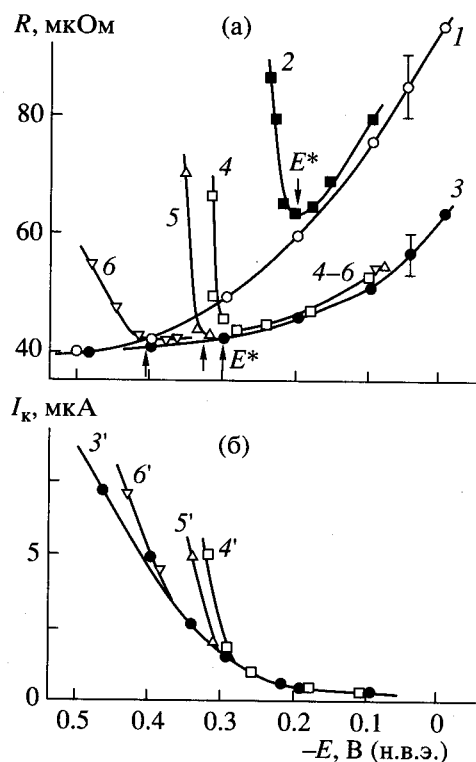


Рис. 10. а – Зависимость от потенциала КЭС меди при рН 1.8 в растворах: 1, 2 – HClO_4 ; 3–6 – HCl с добавками NaNO_3 , моль/л: 1 и 3 – 0; 2 и 4 – 0.02; 5 – 0.01; 6 – 0.005.

б – Катодные поляризационные кривые меди в соляной кислоте (рН 1.8) с добавками NaNO_3 , моль/л: 3' – 0; 4' – 0.02; 5' – 0.01; 6' – 0.005.

ную сторону (рис. 9б). Резко выраженный подъем и высокие до 1000 мкОм значения КЭС, достигаемые при указанных потенциалах, позволяют предположить, что растворение меди в кислотах протекает в условиях практически полного покрытия поверхности электрода адсорбированными анионами кислоты. В частности, потенциал резкого роста КЭС меди в соляной кислоте (0.15 В) весьма близок к стандартному потенциалу образования малорастворимого хлорида меди (0.137 В [51]).

Исходя из предположения о преимущественной адсорбции гидроксид-ионов на меди при потенциалах отрицательнее потенциалов резкого подъема ВРМ-кривых (рис. 9а), рассмотрим рис. 9 и 10. С увеличением концентрации серной кислоты от 0.01 до 1.0 М (рис. 9б) концентрации анионов и ионов гидроксония растут пропорционально, что повышает буферную емкость электролита (поскольку растворы сильных кислот крепче 0.01 М имеют буферные свойства [52]). Существенное снижение значений КЭС с ростом концентрации серной кислоты (кривые 1–3 при $E < 0.1$ В) показывает, что не сульфат-ионы определяют ход ВРМ-кривых. Их адсорбция не исключена, но, ви-

димо, значительно слабее адсорбции гидроксид-ионов, образующихся в результате катодного подщелачивания приэлектродного раствора. Повышение буферной емкости электролита на два порядка подавляет подщелачивание и тем снижает КЭС.

Рисунок 10а показывает влияние нитрат-ионов на ВРМ-кривые меди в растворах хлорной (кривые 1 и 2) и соляной кислот (кривые 3–6) при рН 1.8. В этих опытах вначале снимали ВРМ- и катодные поляризационные кривые (рис. 10б) в фоновых электролитах при повышении потенциала, затем при потенциале -0.1 В вводили в фоновый электролит 0.005–0.02 М KNO_3 и вновь снимали ВРМ- и поляризационные кривые при снижении потенциала. Как видно из рис. 10а, добавка 0.01 М KNO_3 в раствор хлорной кислоты практически не изменяет значений КЭС меди при потенциалах выше -0.19 В, однако уже при $E^* = -0.20$ В (стрелка на рис. 10) КЭС начинает резко расти. Более подробные данные приведены на рис. 10а для растворов соляной кислоты (кривые 3–6). Из них видно, что повышение КЭС меди в соляной кислоте, вызванное добавкой нитрат-ионов, начинается при потенциале E^* примерно на 0.1 В отрицательнее, чем в хлорной кислоте. Потенциалы E^* еще понижаются при уменьшении концентрации нитрата и, как видно при сопоставлении рис. 10а и 10б, совпадают с потенциалами начала роста катодного тока в присутствии нитрата. Причиной этого, по-видимому, является катодное подщелачивание электролита, усиливающее адсорбцию гидроксид-ионов. Этот эффект очень чувствителен к повышению концентрации кислоты (рис. 9б). Он ярко выражен при рН > 1.7 , заметен при рН 1.5–1.6 и практически отсутствует при рН < 1.4 , хотя ток восстановления нитрата от значений рН в этом интервале практически не зависит [12]. Очевидно, увеличение буферной емкости при повышении концентрации кислоты снижает или предотвращает подщелачивание приэлектродного слоя в процессе восстановления нитрат-ионов.

Таким образом, рис. 9 и 10 подтверждают вывод, что КЭС меди в кислых растворах в области потенциалов от -0.6 до 0.1 В (н.в.э.) определяется главным образом адсорбцией гидроксид-ионов, генерируемых катодным процессом. Не исключена также адсорбция воды и анионов исследованных кислот, конкурирующих с гидроксид-ионами и определяющих КЭС меди при потенциалах положительнее 0.1 В в процессе ее анодного растворения. В развитие данной работы было бы интересно сравнить полученные ВРМ-кривые поликристаллической меди и ее монокристаллических граней (100) и (111), вольтамперограммы которых совпадают, а адсорбционные характеристики (по данным атомно-силовой микроскопии) различаются [4].

Следует отметить, что сравнение известных данных по адсорбции гидроксид-ионов на золоте, платине, меди и железе [4, 41–44] с данными, полученными методом КЭС, показывает, что метод КЭС позволяет получить результаты, не противоречащие известным данным, а также дополнительную информацию об адсорбции на указанных металлах и может быть использован для исследования *in situ* адсорбционных процессов на других металлах и сплавах.

3.2. Начальные стадии электрохимического окисления металлов и определение степени заполнения поверхности электрода адсорбатом

Метод КЭС не является аналитическим, однако в определенных случаях, например при адсорбции гидроксид-ионов на металлах из щелочных растворов можно утверждать, что сигнал КЭС связан с концентрацией гидроксид-ионов на поверхности электродов или с образованием первичного оксида исследуемого металла. В таких случаях по данным КЭС можно рассчитать степень заполнения электрода адсорбатом. Чтобы обосновать способ расчета степени заполнения, возвратимся к методике измерения КЭС и более подробно рассмотрим рис. 2 и 11.

При работе установки измерения КЭС нижний образец I (рис. 11) неподвижен, а верхний II совершает возвратно-поступательное движение вдоль общей оси OO' с амплитудой 5 мкм и частотой 0.2 Гц. Эти колебания совершаются непрерывно в течение всех экспериментов. Мягкая пружина II (рис. 2) всегда растянута. Изменение ее растяжения на ΔL вызывает изменение минимального расстояния между образцами $\Delta l = 10^{-3}\Delta L$ при сохранении амплитуды колебаний. Это равенство справедливо только для свободного перемещения образцов, когда механический контакт между ними отсутствует. Когда образцы непосредственно контактируют, они ограничивают перемещение жесткой пружины Γ и упруго деформируются сжатием под действием этой пружины. При этом $\Delta l < 10^{-3}\Delta L$ и определяется податливостью образцов, которая может быть рассчитана по закону Гука и составляет, например для медных образцов диаметром 2 и общей длиной 5 мм, около 0.1 мкм кг^{-1} .

Рисунок 11 дает представление о взаимной связи значений КЭС и податливости жесткой пружины с закрепленными в ней образцами с деформацией растяжения мягкой пружины ΔL . Опыты проводили на медных электродах в 1.0 М растворе КОН при потенциале -1.1 В , при котором контактную поверхность можно считать чистой от оксидных и адсорбционных пленок. Перед началом измерений КЭС образцы сжимали достаточно сильно, чтобы последующее растяжение мягкой пружины на $\Delta L = (1-2) \text{ мм}$ не вызывало резкого по-

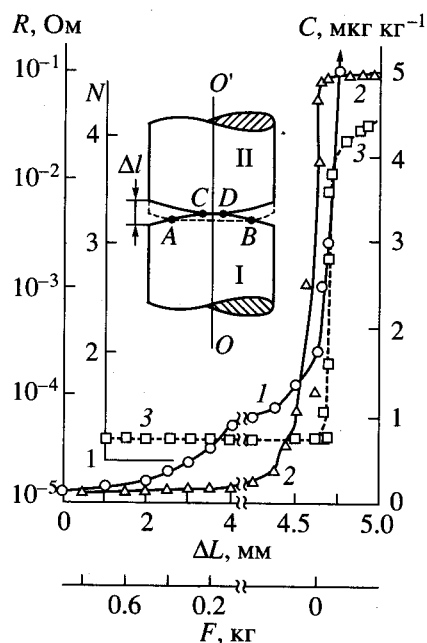


Рис. 11. Зависимость от перемещения мягкой пружины (ΔL) и контактного сжатия (F) КЭС меди в 1 М КОН при $E = -1.1 \text{ В}$ (кривая 1), податливости (C) жесткой пружины (кривая 2) и $N = R_{(-0.5 \text{ В})}/R_0$ (кривая 3). На вставке – изменение площади контактной поверхности (пояснения в тексте).

вышения КЭС. Затем ступенчато повышали ΔL по 0.05–0.5 мм, в каждом положении измеряя КЭС (кривая 1), податливость жесткой пружины C (кривая 2) и относительное увеличение КЭС N (кривая 3), происходящее при повышении электроодного потенциала с -1.1 до -0.5 В , т.е. до потенциала, при котором образование оксида еще невозможно, но гидроксид-ионы на меди адсорбируются.

Нуль ΔL на рис. 11 выбран произвольно и, как отмечено выше, соответствует плотному контакту образцов во время измерения КЭС. На вставке (рис. 11) положение верхнего образца II при $\Delta L = 0$ показано пунктиром. В этом положении диаметр контактной поверхности максимален и равен AB . Растяжение мягкой пружины на ΔL приводит к перемещению верхнего образца на Δl и уменьшению диаметра контактирующих поверхностей (на какой-то стадии до CD) и, в конце концов, к полной потере механического контакта между электродами. Представление о контактной поверхности как о круге условно – реальная поверхность контакта может состоять из множества контактных пятен неправильной формы [53], число и расположение которых зависит от многих факторов и в первую очередь от состояния поверхности образцов и их соосности. Однако, независимо от формы контактной поверхности, ее площадь уменьшается с увеличением ΔL .

При сильном начальном сжатии возможна пластическая деформация микронеровностей контактной поверхности. Это период приработки контакта, в течение которого (5–10 мин) КЭС чистых поверхностей несколько понижается и затем стабилизируется. В дальнейшем происходит лишь упругая деформация образцов, что подтверждается хорошей воспроизводимостью зависимости КЭС и податливости жесткой пружины (C) от растяжения мягкой пружины ΔL (кривые 1 и 2 на рис. 11). В начале растяжения мягкой пружины ($\Delta L \leq 4$ мм) КЭС заметно повышается, что обусловлено уменьшением площади контакта. Податливость при этом практически не изменяется, оставаясь на уровне $0.1\text{--}0.15$ мкм кг⁻¹, характерном для совместной упругой деформации жесткой пружины и образцов. Дальнейшее повышение $\Delta L > 4$ мм приводит к потере механического контакта электродов, сопровождающейся резким ростом КЭС и повышением податливости до уровня 5 мкм кг⁻¹, независимого от растяжения мягкой пружины и характерного для жесткой пружины как таковой (см. выше).

Растяжение мягкой пружины $\Delta L = 4.65$ мм, при котором в данном случае происходит потеря механического контакта между образцами, определяет соответствующий этому случаю нуль шкалы усилия сжатия (F) контактных поверхностей (нижняя шкала на рис. 11). В области крутого подъема кривой 2 (при $\Delta L > 4$ мм) F резко падает, и его расчет затруднен, однако в области $\Delta L < 4$ мм F можно приблизительно рассчитать, исходя из податливости жесткой пружины. Как следует из взаимного расположения шкал ΔL и F на рис. 11, в исходном положении ($\Delta L = 0$) максимальное сжимающее усилие контакта составляет около 0.8 кг. В области $\Delta L < 4$ мм оно линейно уменьшается с повышением ΔL .

Интересно, что потеря механического контакта образцов при $\Delta L = 4.65$ мм происходит существенно раньше (кривая 2), чем потеря электрического контакта (кривая 1). При $\Delta L = 4.75$ мм КЭС еще составляет около 0.1 Ом, и лишь с повышением ΔL до $4.85\text{--}4.90$ мм электрический контакт теряется, и КЭС повышается до предела измерительной способности метода, составляющего в данных экспериментах 100 Ом. Очевидно, что в отсутствие механического контакта КЭС определяется проводимостью слоя электролита толщиной $0.1\text{--}0.2$ мкм между контактными поверхностями образцов, однако природа этой электропроводности не вполне ясна. По-видимому, это не обычная ионная проводимость, поскольку было отмечено [6–8], что она практически не зависит от концентрации электролита.

Кривую 1 рис. 11 снимали на медных электродах в 1.0 М КОН при потенциале -1.1 В. Одновременно при постепенном увеличении ΔL для каждо-

го уровня КЭС чистой поверхности определяли увеличение КЭС при поляризации образцов до потенциала -0.5 В, обусловленное адсорбцией гидроксид-ионов. Затем вновь очищали поверхность электродов поляризацией до -1.1 В, повышали ΔL и т.д. Установили, что абсолютное повышение КЭС при -0.5 В тем больше, чем выше исходное значение КЭС чистой поверхности. В то же время относительное повышение КЭС $N = R_{(-0.5 \text{ В})}/R_{(-1.1 \text{ В})}$ оказалось не зависимым от исходных значений $R_{(-1.1 \text{ В})}$. Как видно из рис. 11 (кривая 3), $N = 1.20 \pm 0.04$ остается неизменным при увеличении КЭС чистой поверхности до 10^{-3} Ом, а затем, в области крутого подъема кривой 1, резко увеличивается. N достигает $2\text{--}4$ в условиях отсутствия механического контакта между образцами, т.е. тогда, когда КЭС определяется сопротивлением слоя электролита толщиной около $0.1\text{--}0.2$ мкм между контактными поверхностями.

Инвариантность N относительно КЭС чистой поверхности соблюдается довольно хорошо для любой пары образцов. Это дает возможность количественно характеризовать адсорбцию в относительных единицах независимо от таких неэлектрохимических условий опыта, как контактное давление и исходное значение R , которое выбирают в интервале $(3\text{--}9) \times 10^{-5}$ Ом, но которые трудно воспроизвести с достаточной точностью при смене образцов. В специальной серии экспериментов установлено, что при прочих равных условиях значения N существенно зависят от подготовки поверхности образцов. Разброс достигает 50% , причем максимальные значения N (т.е. максимальная чувствительность метода КЭС к адсорбции) были получены на образцах, шлифованных наждачной бумагой SiC 400–600, а минимальные – после шлифовки до зеркального блеска (SiC 4000) и многократных циклов окисления-восстановления. Способ подготовки поверхности, по-видимому, следует отнести не к механическим, а скорее к электрохимическим факторам эксперимента, так как он определяет удельную поверхность и плотность активных центров. Не только метод КЭС, но и другие электрохимические методы исследования являются очень чувствительными к подготовке поверхности образцов. С другой стороны, было установлено, что при одинаковой подготовке поверхности, например шлифовке тонкой наждачной бумагой, разброс значений N не превышает 10% .

Инвариантность значений N как важная характеристика метода была подтверждена при исследовании КЭС медных и серебряных образцов в различных растворах при pH 7–14 в широкой области ниже потенциалов образования оксидов этих металлов. В качестве примера на рис. 12 и 13 показано увеличение КЭС меди в растворе 0.07 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH 9.5, при ступенчатом повышении по-

тенциала. При исходном $E = -1.1$ В КЭС (обозначаемое далее R_0 и принимаемое за КЭС чистой поверхности меди) подбирали в интервале от 10^{-5} до 3×10^{-3} Ом, варьируя исходное сжатие образцов. С увеличением R_0 абсолютный рост КЭС $\Delta R = R_E - R_0$ (где R_E – КЭС при потенциале E) существенно повышался с потенциалом (рис. 12). Однако относительное увеличение КЭС $N = R_E/R_0$ – для каждого данного E оставалось постоянным (рис. 13) как для меди, так и для серебра во всех исследованных растворах, пока R_0 не превышало некоторого значения, например 3×10^{-4} Ом (рис. 13). Как правило, оно составляет $(2-6) \times 10^{-4}$ Ом и соответствует началу резкого подъема КЭС (кривая 1, рис. 13) и потере металлического контакта между образцами. При $R_0 \geq 3 \times 10^{-4}$ Ом N_E существенно повышается, что можно рассматривать как увеличение адсорбционной чувствительности метода.

Физическое обоснование инвариантности N_E относительно R_0 может быть получено при рассмотрении зависимости КЭС R от площади контакта S . Как показано выше (рис. 11), причиной повышения R при снижении контактного сжатия является уменьшение S . Любому произвольно выбранному значению КЭС чистой поверхности R_0 соответствует некоторая площадь контакта S_0 , свободная от каких-либо пленок. При повышении потенциала с -1.1 В до E на ней появляется адсорбат, который, заняв часть поверхности контакта S_E , снижает площадь чистой поверхности до $(S_0 - S_E)$ и приводит к росту КЭС с R_0 до R_E . Обозначим удельное контактное сопротивление чистой поверхности σ_0 , а поверхности, покрытой адсорбатом, σ_E . КЭС пропорционально удельному контактному сопротивлению и обратно пропорционально площади контакта. Если поверхность неоднородна (например, при потенциале E часть ее $(S_0 - S_E)$ чиста, а часть S_E покрыта адсорбатом), ее КЭС можно рассчитать, как сопротивление двух параллельных контактов. Таким образом, R_0 , R_E и N_E можно представить как

$$R_0 = \sigma_0/S_0, \quad R_E = \frac{\sigma_0\sigma_E}{\sigma_0S_E + \sigma_E(S_0 - S_E)}, \quad (2)$$

$$N_E = \frac{R_E}{R_0} = \frac{1}{1 - \theta_E(1 - \sigma_0/\sigma_E)} = \frac{1}{1 - \theta_E^*} = \frac{1}{\theta_E^*}, \quad (3)$$

где $\theta_E = S_E/S_0$ – часть поверхности контакта, покрытая адсорбатом, т.е. истинная степень заполнения при потенциале E ; $\theta_E^* = \theta_E(1 - \sigma_0/\sigma_E)$ – эффективная степень заполнения и θ_0^* – эффектив-

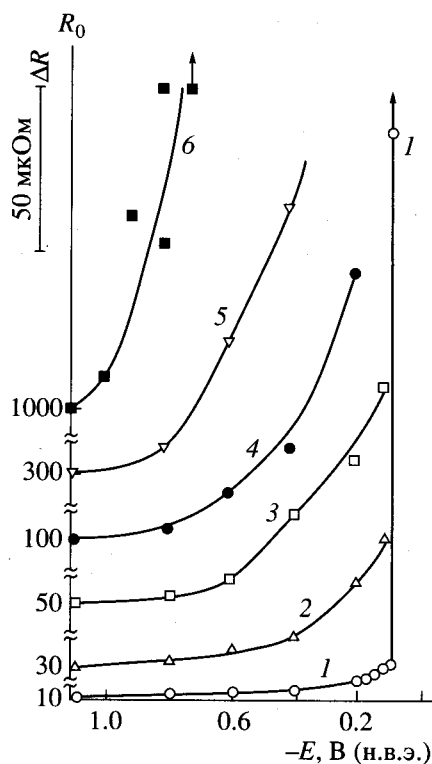


Рис. 12. Зависимость от потенциала КЭС меди в 0.07 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при различных исходных значениях (R_0) КЭС чистой поверхности, соответствующих $E_0 = -1.1$ В.

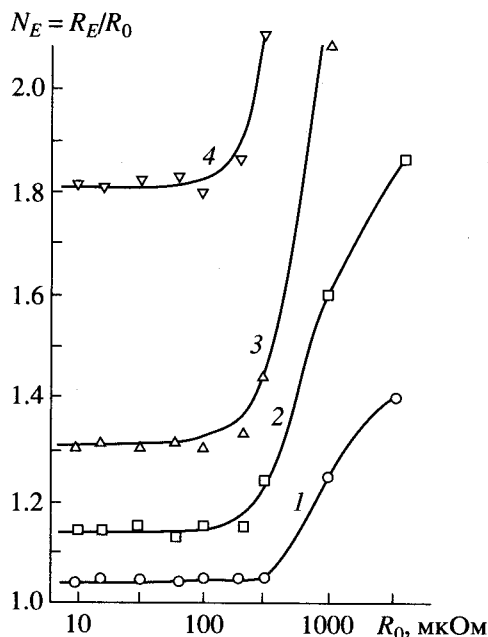


Рис. 13. Зависимость $N_E = R_E/R_0$ меди в 0.07 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ от исходных значений КЭС чистой поверхности при $-E$, В: 1 – 0.8; 2 – 0.6; 3 – 0.4; 4 – 0.2.

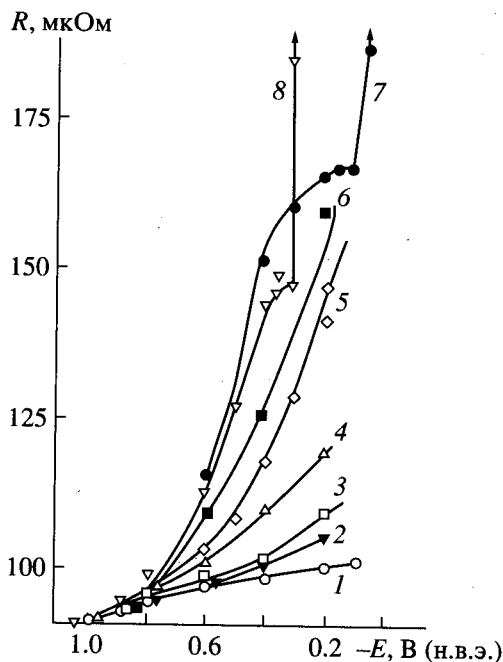


Рис. 14. Зависимость от потенциала КЭС меди в растворах, моль/л: 1 – 0.005–0.2 NaF и 0.1 NaF + 0.002 Na₂B₄O₇; 2 – 0.5 NaF; 3 – 1.0 NaF; 4 – 0.1 NaF + 0.005 Na₂B₄O₇; 5 – 0.01 Na₂B₄O₇; 6 – 0.033 Na₂B₄O₇; 7 – 0.1 Na₂B₄O₇; 8 – 0.1 KOH.

ная доля чистой поверхности контакта при потенциале E .

Следует подчеркнуть, что выражение (3) получено для любого исходного значения КЭС чистой поверхности. Из него исключены абсолютные значения S_E , S_0 , σ_0 и σ_E , не определяемые экспериментально и зависящие от механических условий проведения измерений КЭС. Они заменены относительными величинами, зависящими только от потенциала. Из выражения (3) следует несколько существенных выводов.

1. Для данной системы металл–электролит N_E при заданном потенциале постоянно и не зависит от исходных значений КЭС чистой поверхности. Это подтверждается данными рис. 11 и 13.

2. Физический смысл N_E – это величина, обратная доле чистой поверхности контакта при потенциале E .

3. Эффективную степень заполнения θ_E^* поверхности контакта адсорбентом при потенциале E можно определить по измеренным КЭС:

$$\theta_E^* = \theta_E(1 - \sigma_0/\sigma_E) = \frac{R_E - R_0}{R_E}. \quad (4)$$

Подобно значениям N_E , для данной системы металл–электролит значения θ_E^* и θ_E зависят только от потенциала и не зависят от исходных

значений R_0 , т.е. от величины контактного сжатия, абсолютных значений площади контакта и других неэлектрохимических условий эксперимента. Из выражения (4) следует, что эффективная (условная) степень заполнения θ_E^* , определяемая по КЭС, меньше истинной θ_E и разность между ними зависит от отношения удельного контактного сопротивления чистой поверхности и поверхности, покрытой адсорбентом, т.е. от того, насколько эффективна электрическая изоляция участков поверхности контакта, покрытых адсорбентом. На данном этапе рассмотрим простейший случай существенной или полной изоляции, когда $\sigma_E \gg \sigma_0$ и $\theta_E^* \approx \theta_E$.

Очевидно, что θ_E^* контактной поверхности не совпадает со степенью заполнения θ адсорбентом поверхности каждого из контактирующих электродов, поскольку для изоляции какого-либо участка контактной поверхности достаточно изолировать соответствующий участок на одном из электродов. Предположим, что при потенциале E на одном из электродов контактной пары возникла степень заполнения адсорбентом θ , т.е. часть контактной поверхности θ теряет проводимость. При этом неважно, будет ли изолирован прилегающий участок на поверхности второго электрода, т.е. часть поверхности θ второго электрода исключается из рассмотрения. На остальной поверхности второго электрода ($1 - \theta$) вероятно образование адсорбата со степенью заполнения $(1 - \theta)\theta$. Суммарная степень заполнения обоих электродов должна быть равна эффективной степени заполнения контактной поверхности θ_E^* , определяемой по данным КЭС в соответствии с (4):

$$\theta_E^* = 2\theta - \theta^2, \quad (5)$$

откуда следует:

$$\theta = 1 - \sqrt{1 - \theta_E^*}. \quad (6)$$

Выражения (4)–(6) имеют заведомо приближенный характер, тем не менее они приводят к разумному соотношению между ростом КЭС при адсорбции, θ_E^* и θ . В соответствии с (4) $0 \leq \theta_E^* \leq 1$, а из (5) и (6) следует, что $\theta_E^* = \theta$ при θ равном 0 или 1 и что при низких степенях заполнения $\theta_E^* \approx 2\theta$. Необходимо подчеркнуть, что по выражениям (4)–(6) определяется условная степень заполнения в предположении о существенной или полной изоляции участков поверхности электродов, покрытых адсорбентом (см выше).

Как пример определения степени заполнения по КЭС рассмотрим данные рис. 14 и 15. На рис. 14 приведены ВРМ-кривые меди в растворах фторида (кривые 1–3) и тетрабората (кривые 4–7) натрия (которые часто используются в электрохими-

ческих и коррозионных исследованиях как фоновые, т.е. поверхностно неактивные) и гидроксида калия (кривая 8), поверхностная активность которого в настоящее время является предметом дискуссии. Традиционно гидроксид-ион (наряду с фторид-, перхлорат- и нитрат-ионами) считается поверхностно неактивным, по крайней мере на ртути и золоте, однако в последнее время эта точка зрения подверглась сомнению [39], и были получены экспериментальные доказательства поверхностной активности гидроксид-ионов на меди, золоте и других металлах (см. выше).

Как видно из рис. 14, КЭС меди в растворах 0.002–0.2 М NaF (кривая 1) повышается с ростом потенциала, однако это повышение не зависит от концентрации фторид-ионов в растворе и, следовательно, не связано с их адсорбцией. В работах [6–8] было сделано предположение, что повышение КЭС различных металлов (включая медь) в поверхностно-неактивных электролитах обусловлено адсорбцией воды, приводящей к отрицательному заряду границы раздела металл–электролит и начинающейся на гидрофильных металлах при очень отрицательных потенциалах. Фторид-ионы начинают вносить существенный вклад в повышение КЭС меди при увеличении их концентрации до 0.5–1 М и $E \geq -0.5$ В (кривые 1–3). В этих условиях на меди проявляется специфическая адсорбция фторид-ионов. Судя по КЭС (рис. 14, кривые 4–7), поверхностная активность растворов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ значительно выше, чем растворов NaF. Уже при концентрации 0.005 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на фоне 0.1 М NaF КЭС (кривая 4) начинает отклоняться от фоновой кривой 1 при $E = -0.8$ В, причем поверхностная активность 0.005 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при всех исследованных потенциалах существенно больше, чем 1 М раствора NaF. Повышение концентрации тетрабората натрия от 0.005 до 0.1 М, вызывающее лишь небольшой рост pH раствора с 9.1 до 9.5, приводит к резкому увеличению КЭС (кривые 4–7), что указывает на определяющую роль адсорбции борат-ионов по сравнению с гидроксид-ионами. При равных концентрациях (0.1 М) КЭС меди в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ выше, чем в растворе КОН, причем с повышением потенциала эта разность увеличивается. Это говорит о превалирующем адсорбционном эффекте перборат-ионов в сравнении с гидроксид-ионами.

В соответствии с выражениями (4)–(6) по ВРМ-кривым рис. 14 были последовательно рассчитаны зависимости от потенциала эффективной степени заполнения θ_E^* адсорбатом контактной поверхности и степени заполнения θ , медного электрода. Результаты расчетов представлены на рис. 15, где сохранено обозначение кривых 1–8 рис. 14 и приведена кривая 9 [54], показывающая зависимость от потенциала относительной степени заполнения поверхности меди адсорбатом в 0.1 М

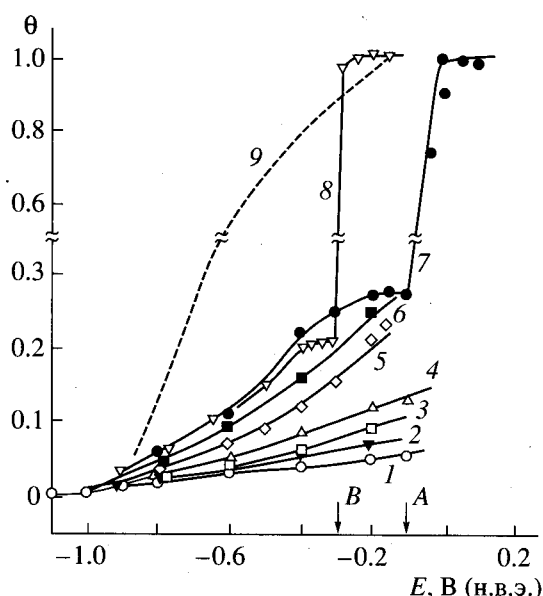


Рис. 15. Зависимость от потенциала степени заполнения адсорбатом поверхности меди в растворах: 1–8 (как на рис. 14); 9–0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [54].

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Эта кривая получена с помощью эллипсометрических исследований *in situ*, причем, как подчеркивают авторы [54], точка отсчета $\theta = 1$ при $E = -0.15$ В была выбрана произвольно (из-за отсутствия количественных данных о степенях заполнения поверхности меди). Предполагалось [54], что адсорбатом является некая форма оксида Cu(I) , и не рассматривалась возможность адсорбции борат-ионов.

По-видимому, данные, приведенные на рис. 15 (кривые 1–8), являются первым количественным определением степени заполнения поверхности меди адсорбатом во фторидных, боратных и щелочных растворах в широкой области потенциалов. Они подтверждают предположение о низкой поверхностной активности фторид-ионов (даже в 1.0 М растворе NaF $\theta \leq 0.1$) и однозначно указывают на существенную поверхностную активность борат-ионов, адсорбция которых начинается при весьма отрицательных потенциалах и закономерно усиливается с повышением их концентрации в растворе, достигая в 0.01–0.1 М растворах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\theta \approx 0.2$ –0.28 (кривые 5–7). В боратных растворах с pH 9.2–9.5 возможна и конкурентная адсорбция гидроксид-ионов, однако ее доля незначительна. Так, при добавлении 0.05 М КОН к 0.1 М раствору $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH повышается до 12, а суммарная θ не возрастает, а даже падает в 1.3–1.5 раза, т.е. повышение концентрации гидроксид-ионов в боратном растворе в 300 раз не дает заметного вклада в адсорбцию на меди. В то же время именно pH растворов (в том числе боратных) определяет потенциалы образования первого монослоя оксида

меди. Для децимолярных растворов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (кривая 7) и KOH (кривая 8) эти потенциалы отмечены на рис. 15 стрелками *A* и *B* соответственно. При достижении этих потенциалов θ в обоих случаях резко повышается с 0.21–0.28 до 1.0. Однако значения $\theta \cong 1$ характеризуют заполнение поверхности электрода не адсорбатом, а оксидом.

θ - E -кривые 7 и 9 на рис. 15, полученные для меди в 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ различными *in situ* методами (см. выше), принципиально различаются тем, что кривая 7 дает абсолютные значения θ , вычисленные по данным КЭС, а кривая 9 показывает относительные значения θ , соответствующие произвольно выбранному $\theta = 1$ при $E = -0.15$ В. Если при том же потенциале для кривой 9 принять $\theta = 0.28$, т.е. совместить кривую 9 с кривой 7 в одной точке, то обе кривые практически совпадут во всем исследованном интервале потенциалов. Поскольку ни измерение КЭС, ни эллипсометрия в использованных вариантах не идентифицируют адсорбат, такое совпадение не противоречит различным представлениям о природе адсорбата на поверхности меди. В работе [54] предполагается адсорбция частиц, подобных оксиду Cu(I) , и не рассматривается возможность адсорбции борат-ионов. Выше было показано, что основную роль в адсорбции играют борат-ионы при меньшем участии воды и гидроксид-ионов (кривая 1, рис. 15).

Следует отметить, что предложенный в настоящей работе способ определения степени заполнения поверхности металла адсорбатом по ее ВРМ-характеристике существенно расширяет горизонты использования измерений КЭС электродов. Впервые определены степени заполнения поверхности меди во фторидных, боратных и щелочных растворах и доказана существенная поверхностная активность борат-ионов, ставящая под сомнение возможность применения боратных буферных растворов как фоновых электролитов. В рамках принятых выше допущений обоснована возможность количественного сравнения поверхностной активности различных адсорбатов на одном металле и адсорбционной активности различных металлов по отношению к определенным адсорбатам.

Окончание в следующем номере

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ocko B.M., Magnussen O.M., Adzik R.R. et al.* // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 376. № 1/2. P. 35.
2. *Melendres C.A., Beden B., Bowmaker G.A.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 383. № 1/2. P. 191.
3. *Arvia A.J.* // Surf. Sci. 1987. V. 181. № 1/2. P. 78.
4. *Cruickshank B.J., Sneddon D.N., Gewirth A.A.* // Surf. Sci. Letters. 1993. V. 281. № 2. P. L 308.
5. *Данилов А.И.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 8. С. 818.
6. *Marichev V.A.* // Soviet Materials Sci. 1990. V. 26. P. 8. 123; 506
7. *Marichev V.A.* // Surf. Sci. 1991. V. 250. № 1/3. P. 220.
8. *Marichev V.A.* // Corros. Sci. 1996. V. 38. № 3. P. 531.
9. *Marichev V.A.* // Corrosion. 1996. V. 52. № 1. P. 53.
10. *Saario T., Marichev V.A.* // Final Report EPRI TR-103750. CA. EPRI. 1994. 22 P.
11. *Marichev V.A.* // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. № 16. P. 2251.
12. *Marichev V.A.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. № 14/15. P. 2203.
13. *Charny L., Saario T., Marichev V.A.* // Surf. Sci. 1994. V. 312. № 2. P. 422.
14. *Marichev V.A., Charny L.A.* // Surf. Sci. 1996. V. 347. № 1. P. 228.
15. *Marichev V.A.* // Proc. 12th International Corrosion Congress. Houston, Texas: NACE International. 1993. P. 3344
16. *Marichev V.A., Saario T., Molokanov V.V.* // Proc. 12th International Corrosion Congress. Houston, Texas: NACE International. 1993. P. 826.
17. *Saario T., Marichev V.A.* // Proc. 12th International Corrosion Congress. Houston, Texas: NACE International. 1993. P. 4325.
18. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069.
19. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 6. С. 706.
20. *Давыдов А.Д., Маричев В.А.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 2. С. 230.
21. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 458; 468; 476.
22. *Moretti G., Molokanov V.V., Quartarone G., Zingales B.* // Corrosion. 1998. V. 54. № 2. P. 135.
23. *Bojinov M., Fabricius G., Laitinen T. et al.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 44. № 3/4. P. 247.
24. *Weaver M. J., Barz F., Gordon II J. G., Philpott M. R.* // Surf. Sci. 1983. V. 125. № 2/3. P. 409.
25. *Kautek W., Gordon II J. G.* // J. Electrochem Soc. 1990. V. 137. № 10. P. 3405.
26. *Elsener C. I., Salvarezza R. C., Arvia A. J.* // Electrochim Acta. 1988. V. 33. № 11/12. P. 1735.
27. *Jovanicicevic V., Bockris J. O'M., Carbajal J. L.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 11. P. 2219.
28. *Herbelin J.-M., Barbouth N., Marcus P.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 11. P. 3410.
29. *Guillaume F., Griffin G. L.* // Langmuir. 1989. V. 5. № 3. P. 783.
30. *Melendres C. A., O'Leary T. J., Solis J.* // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 3/4. P. 505.
31. *Behm R. J.* // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 11/12. P. 1893.
32. *Lee Chi-Woo, Bard A.J.* // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 6. P. 1599.
33. *Nagy G.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 10. P. 1417.
34. *Desilvestro J., Weaver M. J.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 209. № 2. P. 377.

35. Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. // Электрохимия. 1994 Т. 30. № 7. С. 837.
36. Slygin A., Frumkin A., Medwedowsky W. // Acta physicochim. URSS. 1936 V. 4. № 6. P. 911.
37. Bagotsky V. S., Vassilyev Yu. B. // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. № 12. P. 1323.
38. Кузнецова М.И., Балашова Н. А., Казаринов В.Е. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 1. С. 128.
39. Burke L. D. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. № 11/12. P. 1841.
40. Burke L. D., Ryan T. G. // J. Electrochem Soc. 1990. V. 137. № 5. P. 1358.
41. Horányi G. // Electrochim Acta. 1991. V. 36. № 9. P. 1453.
42. Frumkin A.N., Balashova N.A., Kazarinov V.E. // J. Electrochem Soc. 1966. V. 113. № 9. P. 1011.
43. Burstein G. T., Davis D. H. // Corros. Sci. 1980. V. 39. № 7. P. 1143.
44. Burstein G. T., Ashley G. W. // Corrosion. 1983. V. 39. № 2. P. 241.
45. Horányi G. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 55. № 1. P. 45.
46. Васина С. Я., Казаринов В. Е., Петрий О. А. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 1. С. 79.
47. Horányi G. // Electrochim Acta. 1980. V. 25. № 1. P. 43.
48. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1978. 392 с.
49. Багоцкая И.А., Бойцов В.Г., Казаринов В.Е. Итоги науки и техники Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 23. С. 60.
50. Багоцкая И.А., Бойцов В.Г., Казаринов В.Е. Электрохимия. 1989. Т. 25. № 1. С. 11.
51. Справочник по электрохимии // Под ред. Сухотина А. М.Л.: Химия. Ленингр.отд-ние. 1981. С. 133.
52. Глестон С. // Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр.лит., 1951. С. 531.
53. Хольм Р. // Электрические контакты. М.: Изд-во иностр.лит., 1951. С. 464.
54. Ceré S., Sanches S.R., Schiffrin D.J. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 386. № 1/2. P. 165.