

ромбоэдрический субоксид  $Nb_xO$  ( $x < 6$ ), композитное соединение « $NbO$ »· $n$ « $MeF$ » ( $Me=K, Rb, n=1, 2$ ). [3].

Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой:  $K_{1-x}TaO_3$ ,  $K_{6-x}Ta_{10.8}O_{30}$  и  $K_6Ta_{6.5}O_{15+x}F_{6+y}$ , соответственно [3]. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой  $Cs^{n+}_{2+z}O_{5+y}F_{1-y}$  со структурой пирохлора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov Sergey A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure and Applied Chemistry. 2009. Vol. 81. No. 8. P. 1423-1439.
2. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of nanomaterials in molten salts I. Synthesis of tantalum monoxide nanoneedles // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5145–H5149.
3. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of novel niobium and tantalum compounds in molten salts // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc. 2013. P. 311–329.

М.А. Плетнев, проф., д-р хим. наук  
ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, Ижевск

#### КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных анодному растворению (АР) железа, нет оснований полагать, что имеющиеся в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку.

Принятый в литературе способ интерпретации данных по анодному растворению железа после первых работ А.Н. Фрумкина и сотр. [1] заключается в составлении схемы, предусматривающей адсорбцию нуклеофильных частиц  $N$  (воды, анионов фона, молекул или ионов ингибиторов) и их участие в стадиях последовательного отрыва одного электрона в каждой электрохимической стадии.



Кинетическое уравнение, с учетом того, что стадии (1) и (2) относятся к атомам металлов на «активных центрах» поверхности и

подчиняются закономерностям теории замедленного разряда, записывалось в виде:

$$i_a = k_a [N] \exp \left[ \frac{(n\alpha + 1)F}{RT} E_a \right], \quad (3)$$

где  $n$  и  $k_a$  – константы;  $[N]$  – концентрация нуклеофильного компонента – участника анодной реакции;  $\alpha$ - коэффициент переноса (как правило,  $\alpha=0,5$ );  $E_a$  – потенциал электрода относительно электрода сравнения.

В работах Я.М. Колотыркина [2] и ряда других авторов было предложено рассматривать механизм анодного процесса как суперпозицию частных путей с участием всех нуклеофильных компонентов электролита. Так, для кислых сульфатных сред была предложена [36] схема процесса, согласно которой в нем принимают участие молекулы воды и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HSO}_4^-$ .

В работах Чина и Ноуба [3] для интерпретации данных по анодному растворению железа в кислых хлоридных средах (рис.3) был предложен механизм, который предусматривает участие в анодном процессе воды и хлорид-ионов. Для объяснения наблюдаемых при концентрации анионов свыше 1 моль/л отрицательных значений порядка анодного процесса по гидроксид-ионам  $m_{\text{OH}}$  была предложена гипотеза об участии в анодном процессе в сильноокислых ( $\text{pH} < 0$ ) растворах протонов (ионов гидроксония).

Поскольку протоны не являются нуклеофильными частицами, то их участие в предложенной кинетической схеме достаточно спорно, тем более что в перхлоратных растворах в той же области  $\text{pH}$  такое поведение  $\lg i_a - \text{pH}$ - зависимости не воспроизводилось.

Расширение рабочих интервалов  $\text{pH}$  и потенциалов, а также обнаружение в ряде случаев очевидных отклонений  $\lg i_a - \eta_a$  зависимости от тафелевой привело к усложнению моделей, принимаемых в качестве основы при описании экспериментальных данных. Бек-Нильсен и практически одновременно Лоренцем были разработаны кинетические схемы, основанные на предположении о параллельном протекании нескольких скоростьопределяющих стадий. Однако все предложенные модели являлись лишь усложнением последовательной схемы Фрумкина.

С учетом того, что от металлической матрицы наиболее легко отрываются ионы, находящиеся на поверхности металла в полукристаллических положениях (кинках), а время жизни иона в кинке существенно меньше времени адсорбции нуклеофильной частицы (молекулы воды или аниона), Г.В. Халдеевым [4],

Р.М. Лазоренко-Маневичем было допущено, что эти частицы не принимают участия в элементарных стадиях анодного процесса.

Развитый в ряде работ наш подход к интерпретации данных по анодному растворению железа основан на анализе следующих данных.

1. Делокализация протона в гидратных комплексах приводит к укорочению водородных связей. В результате в растворах кислот происходит упрочение водородных связей по сравнению с растворами солевых 1-1 электролитов. Состояние протонов в воде можно уподобить электронам в полупроводниках. Протоны так координируют воду, что, например, в растворах  $\text{HNO}_3$  в интервале 0,05 – 0,40 мольных доли колебания связей  $\text{O} - \text{H}$ , характерные для молекул воды, вообще отсутствуют.

При концентрации  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$ )  $> 1$  моль/л протонирование гидратных комплексов приводит к тому, что на границе раздела воздух – раствор часть молекул воды переориентируется атомами кислорода вглубь жидкой фазы, в результате чего галид-ионы выталкиваются на поверхность раздела, заряжая ее отрицательно. Резкий рост коэффициента активности протонов с увеличением концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  выше 1 моль/л свидетельствует о преимущественно кооперативном характере переноса протонов в кислых растворах, что подтверждается данными по числам переноса в кислых хлоридных растворах в интервале 1 – 4 моль/л.

Таким образом, определяющим свойством водных растворов кислот является кооперативный характер водородных связей, объясняющий совокупность физико-химических свойств этих систем.

2. Металлическая структура характеризуется одновременным присутствием в металле положительно заряженных ионов и некоторого количества свободных электронов. Рентгенографические исследования подтверждают наличие непрерывного распределения постоянной электронной плотности в решетке металла и ионизацию атомных остовов. В частности, для атомов железа число электронов на атомном остове в кристаллической решетке металла составляет 23, т.е. каждый атом железа имеет заряд +3.

По этой причине активационный барьер, связанный с переносом первого по схеме (1) и второго по схеме (2) электронов с атома в зону проводимости металла, отсутствует. При этом поверхностный ион  $\text{Me}^{\delta+}$  остается, по существу, внутри «электронной атмосферы» металла.

Характерной особенностью низкоиндексных граней кристаллов является фасетирование поверхности – образование одно- или

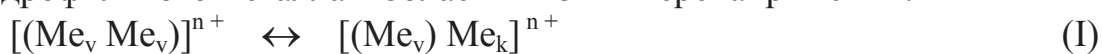
многоатомных ступеней, разделяющих плоские участки плотноупакованных граней. С учетом изложенного, поверхность монокристаллического электрода содержит ряд структурных дефектов разного уровня: вакансии; междоузельные атомы; дислокации; ступени; изломы на одноатомных ступенях – кинки и плоские участки грани - террасы.

Адсорбированные частицы, замыкая на себе некомпенсированные валентные орбитали поверхностных атомов, влияют на плотность поверхностных электронных состояний. Адсорбция нуклеофильных частиц и их десорбция в сверхвысоком вакууме, изменение потенциала электрода индуцируют поверхностные напряжения, результатом которых могут стать релаксация, реконструкция и фасетирование поверхности с образованием вицинальных граней с периодической морфологией. Наблюдаемые явления являются двумерными фазовыми переходами второго рода и обусловлены кооперативным характером электронной подсистемы металлов.

Таким образом, при анализе анодного растворения в системе металл – раствор кислоты необходимо учитывать кооперативную природу электронной подсистемы металла и протонной подсистемы кислого электролита.

Нами был анализ закономерностей анодного растворения железа на основе представлений о дискретном строении поверхности металла и кооперативном характере процесса растворения [5]. Поверхность растворяющегося электрода была представлена как поверхность монокристалла, которая содержит дислокации, ступени, изломы на одноатомных ступенях – кинки и плоские участки грани-террасы. Анодная поляризация проявляется в уменьшении плотности электронных состояний металла как кооперативной системы. В области низких анодных перенапряжений растворение идет последовательно из полукристаллических положений на поверхности металла – кинков.

Допущено, что скоростьюопределяющим процессом при анодной ионизации металла в области низких перенапряжений является десорбция двухзарядного иона с поверхности, требующая “встраивания” его в приэлектродный слой электролита. С учетом этого предложен следующий маршрут реакции анодного растворения гидрофильного металла в области низких перенапряжений:



Предшествующая стадия (I) представляет частичное разрушение кристаллической решетки анодно поляризованного (с условным зарядом  $n^+$ ) металла с образованием полукристаллического состояния  $Me_k$ . Следующей стадией является выход атома металла из кинка и переход в адсорбированное состояние  $Me_s$  (II). Скоростьюопределяющей стадией (актом деполяризации анода как кооперативной системы с принудительно заниженной поляризацией уровнем Ферми) является вхождение иона металла в поверхностный слой электролита (взаимодействие с водой и другими нуклеофильными компонентами электролита N) (III). Перенапряжение этого процесса может быть отождествлено с перенапряжением стадии разряда-ионизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. // Disc. Faraday Soc. 1947. V.1. P.259.
2. Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1967. Т. 3. №11. С. 1359.
3. Chin R.J., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 11. P. 1457.
- Халдеев Г. В., Камелин В. В // Успехи химии. 1992. Т. 61. №9. С. 1623.
4. Решетников С.М., Плетнев М.А. Защита металлов.- 2004. Т. 40. №5. С. 513.

УДК 621.357.7 +621.793.3

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук,  
С.С. Перевозников, научн. сотр.  
НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

#### **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ, ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ И СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

Среди промышленных процессов осаждения металлов из водных растворов химическое и электрохимическое никелирование являются широко используемыми. Никелевые покрытия востребованы в приборо-, машино-, тракторо-, авиа- и ракетостроении, в производстве оптико-электронной аппаратуры, в изделиях микроэлектроники, что обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью и электропроводностью. Тем не менее, для улучшения физико-механических и защитно-коррозионных свойств в никелевые покрытия вводят неметаллы (бор, фосфор, углеродные