

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА И В ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Ю. Я. Андреев^{a,*}, А. В. Терентьев^{a,b}

^a Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”

Ленинский проспект, 4, Москва, Россия

^b Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН

Ленинский проспект, 49, Москва, Россия

*e-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

В отличие от известного метода классической электрохимии, в котором теория выделения водорода строится на истолковании уравнения Тафеля перенапряжения от скорости выделения водорода $\eta_H = -a_{H/Me} + b \ln i_K$, термодинамический метод расчета перенапряжения водорода в рамках равновесной статистической термодинамики исходит из величины потенциала металла-катализатора E_{Me-ct} и равновесного потенциала выделения/окисления водорода в рамках шкалы абсолютных поверхностных потенциалов (ASP), как $\eta^* = -E_{H^+/H^0}^{eq} + E_{Me-ct} = -E_{H^+/H^0}^{eq} + 2(\Delta U_S^0)/F$, где учитывается минимальная величина внутренней поверхностной энергии для данной кристаллической структуры $\Delta U_S(T=0)$, рассчитанной из первых принципов. Используя экспериментальные данные результатов определения коэффициента $a_{H/Me}$, полученных спрямлением тафелевской зависимости, дается сравнение с термодинамическим расчетом по приведенному выше уравнению.

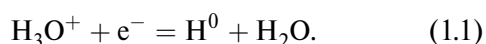
Ключевые слова: перенапряжение водорода, уравнение Тафеля, термодинамический расчет, шкала ASP, внутренняя поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0044185624050015, EDN: MUNWWY

ВВЕДЕНИЕ



В этой статье мы обращаем внимание на общность некоторых вопросов теории электрокатализа водорода [1,2] и катодного процесса выделения водорода на металлах в процессе их коррозии [3]. Она проявляется в различиях перенапряжения в зависимости от природы металла в ряду от Pt до Pb (ниже). Цель данной работы определить общую причину возникновения перенапряжения в процессах восстановления ионов водорода до атомарного водорода:



и рекомбинацию атомов H^0 с образованием молекулярного водорода:



Кроме устойчивой формы водорода в виде H_2 существует его неустойчивая форма — атомарный водород H^0 . Бонхоффер [4] получал атомарный водород, пропуская через разреженный газ молекулярного водорода электрический ток низкой мощности в специальном аппарате, носящем его имя. Как оказалось, поток атомарного водорода обладал высокой

химической активностью и вместе с тем высокой способностью к рекомбинации атомов H^0 по реакции (1.2), благодаря большой величине теплоты образования.

Обобщая физико-химическое содержание ЭК процесса, Фрумкин [5] указывал на все возможные взаимодействия реагирующих частиц решетки металла, далее влияние адсорбции и ориентировки молекул растворителя и некулоновской адсорбции ионов фона, и далее замечает, что в литературе рассмотрен ряд корреляций между электролитической активностью металлов и такими величинами как электроотрицательность по Паулингу или работа выхода электрона (см. также п.4), но полной теории электрокатализа не существует.

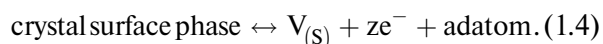
Внимание современных исследователей привлекают вопросы “активных центров” [6] и “активных мест” [7], определяющих по Тейлору [8] скорость катализа. В реальном процессе возможно одновременное действие обоих факторов. Однако учесть одновременное влияние на ЭК-процесс промежуточных частиц в электрохимических реакциях, активных центров и мест на поверхности металлов представляет сложную задачу. Целесообразно разделить влияние этих факторов, решая вопросы теории раздельно. В предложенном подходе к ЭК-процессу используются физикохимические модели, которые оперируют с исходной идеальной решеточной структурой металла в вакууме или в инертном газе, а сам электрохимический процесс рассматривается как процесс идеальной поляризации. Такой подход позволяет использовать термодинамику Гиббса поверхности металла [9], которая предусматривает образование поверхностной фазы со свойствами, отличающимися от свойств объемной фазы. В современной литературе используются (см. п.2): уравнение Гиббса для поверхностной энергии или уравнение Гельмгольца [10], пренебрегая изменением объема поверхностного слоя $\Delta V_S = 0$ для монослоя атомов:

$$\Delta G_S = \Delta U_S - T\Delta S_S + p\Delta V_S \quad (1.3)$$

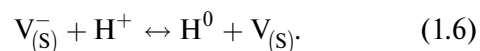
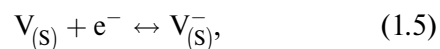
$$\Delta F_S = \Delta U_S - T\Delta S_S \quad (1.3a)$$

Величина внутренней энергии ΔU_S грани кристалла определяется индексом $\Delta U_S(hkl)$, при том, что численные величины энергии низкоиндексной грани при $T = 0$ можно найти в [11], в которой проведены расчеты величин ΔU_S “*ab initio*” квантовохимическим методом. В то же время автор [12, 13], учитывая, в частности,

большой интерес к точечным дефектам металлов в гетерогенном катализе [14] опубликовал вакансионную термодинамическую модель (ВТМ) поверхностного слоя (ПС) металлов, устанавливающую соотношение между $\Delta U_S(hkl)$ и энергией образования вакансий. ВТМ определяет существование термического равновесия между вакансиями и атомами в ПС металла (см. п.2), тогда как развитие ВТМ рассматривает это равновесие в зависимости от электродного потенциала, а эта тема является предметом РСТ [15] (см. п.3) с использованием канонического уравнения Гиббса [9]. Термодинамика ЭК-процесса основана на использовании новой модельной шкалы абсолютных поверхностных потенциалов ASP [15], универсальной для катодного или анодного процесса (см. п.3) в виде равновесия.



Предполагается элементарный механизм ЭК-процесса, который состоит в сопряжении реакции заряжения статистически распределенных вакансий на поверхности кристалла и их разряда с выделением атомарного водорода:



В разделе п.4 выводится общая формула перенапряжения и тока обмена для ГЦК(111) металлов как функции стандартной величины поверхностной энергии $\Delta G_S^0(111)$. Результаты расчета сравниваются с базой данных Trasatti [16] для токов обмена выделения водорода на ГЦК и ОЦК металлах, а также базой данных Кричмара [3] для перенапряжения водорода в уравнении Тафеля.

2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛА КАК ИСТОЧНИК ТЕПЛОВЫХ АТОМНЫХ ВАКАНСИЙ

2.1. Термодинамическая вероятность образования атомных вакансий в объеме кристалла

Вопрос термодинамической вероятности образования точечных дефектов в объеме кристалла обсуждался в работах [17, 18]. По механизму образования точечных дефектов в объеме кристалла различают два типа точечных дефектов: 1) атомные вакансии — образование пустого места в узле кристаллической решетки путем перехода

атома из объема на поверхность кристалла (механизм Schottky [19]) и 2) межузельные дефекты при переходе атома в межузельное пространство кристаллической решетки (механизм Френкеля). Образование последних связано с гораздо большей затратой энергии, и поэтому вероятность образования вакансий в кристалле намного больше. Обычно проводят расчет энергии образования вакансий в решетке кристалла и их статистического распределения в объеме кристалла с исходной энергией Гельмгольца $F = U - TS$.

Краткое изложение метода термодинамического расчета равновесной концентрации вакансий сводится к следующему. Образование n_V вакансий в кристалле с N узлами приводит к увеличению внутренней энергии кристалла:

$$\Delta U = (n_V) \Delta H_V^f, \quad (2.1)$$

где ΔH_V^f – энтальпия образования одной вакансии. Одновременно из-за роста конфигурационной энтропии смешения $\Delta S(n_V)$, в результате образования раствора атомов и вакансий, в противоположном направлении действуют связанная энергия $T\Delta S(n_V)$. Равновесие определяется соотношением $\Delta F = n\Delta H_V^f - T\Delta S(n_V)$. Минимизация свободной энергии ΔF кристалла относительно числа вакансий приводит к уравнению (здесь опущены детали вывода, связанные с зависимостью ΔS от (n_V) [17]):

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = \Delta H_V^f - RT \ln \frac{N - n_V}{n_V}. \quad (2.2)$$

Так как число атомов в объеме кристалла намного больше числа вакансий $N \gg n_V$, то из ур. (2.2) следует формула мольной доли вакансий N_V в объеме кристалла:

$$N_{V(b)} = n_{V(b)} / N = \exp(-\Delta H_V^f / RT). \quad (2.3)$$

Таким образом, хотя $\Delta H_{V(b)}^f > 0$, вакансии в металле образуются самопроизвольно за счет роста конфигурационной энтропии в изолированной системе кристалла. Кроме того, учитывают, что частота ν колебаний атомов, окружающих данную вакансию, снижается, а это повышает вероятность образования микросостояний и рост колебательной энтропии S_V^f . Этот фактор в целом повышает вероятность образования вакансий, т.е. их концентрации в объеме металла определяется формулой:

$$N_{V(b)} = n_{V(b)} / N = \exp\left(\frac{S_V^f}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{V(b)}^f}{RT}\right), \quad (2.4)$$

где энергия образования вакансий является важнейшей характеристикой для объема металла, а величиной

$$\exp\left(\frac{S_V^f}{R}\right)$$

можно пренебречь, по крайней мере, для ГЦК-металлов [17, 20]. Пока еще в литературе по физике имеются лишь отдельные публикации по теоретическому расчету $\Delta H_{V(b)}^f$ для различных металлов. Возможно, это является одной из причин недостаточного внимания к вакансиям в металлах. Однако большое количество экспериментальных работ в области вакансий в связи с термофизическими свойствами металлов (см. обзор литературы (1930–1997 гг.) [21] частично восполняет этот недостаток. Более того, основной вопрос – экспериментальное доказательство реального существования вакансий в объеме металлов, предсказанного теорией (исходя из роста энтропии смешения атомов и вакансий), решен в опытах Simmons и Balluffi (1960–63 гг.) (см. ниже). Для темы данной работы имеют значение поверхностные вакансии (ПВ), но сведения о ПВ (кроме гипотезы Френкеля [22]) гораздо более малочисленны, чем для объемных вакансий.

2.2. Вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхности металлов

Френкель обратил внимание на механизм образования “дырок” (вакансий) в кристаллической решетке, определяющий образование поверхностных вакансий (рис. 1). Он показал, что если энергия связи с одним соседом равняется U_1 , то энергия связи с оставшимися пятью соседями равна $5U_1$. Поэтому чаще, чем акты обычного полного испарения, на поверхности кристалла будут происходить акты освобождения одного из наружных узлов без отрыва

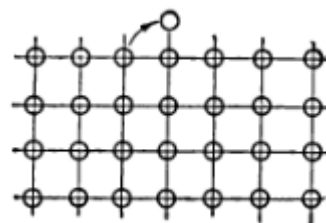
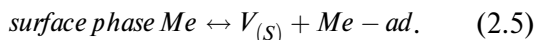


Рис. 1. Модель образования поверхностных вакансий по Френкелю [22].

соответствующего атома от поверхности кристалла, при этом на исходном месте образуется “дырка”. Тем самым, Френкель показал возможность сосуществования поверхностных вакансий и адсорбированных атомов (адатомов) на поверхности кристалла. Этот механизм разрушения атомных связей с образованием поверхностных вакансий и адатомов использован автором в вакансионной термодинамической модели (ВТМ) поверхностного слоя металлов в виде равновесия [12]:



Вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхности металлов использует квазихимический метод разрушенных атомных связей в металле, детально развитый в работе [23] для определения внутренней энергии образования вакансий $\Delta U_{V(b)}^f$. Последняя равна энергии, которая необходима, чтобы удалить атом из объема кристалла U_1 , а затем вернуть его на поверхность U_2 (условие сохранения постоянства количества атомов в кристалле). Это определение соответствует энергии образования вакансии в объеме кристалла:

$$\Delta U_{V(b)}^f = U_1 - U_2. \quad (2.6)$$

Следует иметь в виду, что в объеме ГЦК кристалла, где у каждого атома 12 связей со своими соседями, однократный учет энергии когезии $E_c < 0$ или теплоты сублимации $\Delta H_{\text{sub}} > 0$ дает величину единичной энергии связи атома со своими соседями:

$$\varepsilon_c = -E_c/6 = \Delta H_{\text{sub}}/6. \quad (2.7)$$

Идея этой формулы принадлежит теории Swalin [24] в виде квазихимической трактовки энергии межатомного взаимодействия. Так как в объеме ГЦК кристалла атом имеет координационное число $Z_0 = 12$, то атом на поверхности полукристалла в виде кинка (рис. 2) имеет $Z_k = 6$. Тогда использование (2.6) и (2.7) приводит к соотношению, определяющему энергию образования вакансий (механизм Schottky):

$$\Delta U_{V(b)}^f = (12 - 6)\Delta H_{\text{sub}}/6. \quad (2.8)$$

Из уравнения (2.8) следует, что $\Delta U_{V(b)}^f = \Delta H_{\text{sub}}$, фактически $\Delta U_{V(b)}^f \ll \Delta H_{\text{sub}}$. Эта разница в энергиях дается в [20] как:

$$\Delta U_{V(b)}^f = \Delta H_{\text{sub}} - U_r. \quad (2.9)$$

где U_r (энергия релаксации атомных связей) возникает за счет перераспределения электронов и атомов вокруг образовавшейся вакансии. [23]

Из ур. (2.9) следует формула для коэффициента релаксации r_{Me} энергии атомных связей [12]:

$$r_{\text{Me}} = \Delta H_{\text{sub}} / \Delta U_{V(b)}^f. \quad (2.10)$$

Основная идея ВТМ состоит в том, что при нагреве первоначально идеального кристалла с термодинамической вероятностью возникает структура поверхности с минимальной энергией. В этом смысле, оказалась полезной TLK-модель (Kossel и Stransky) свободной поверхности

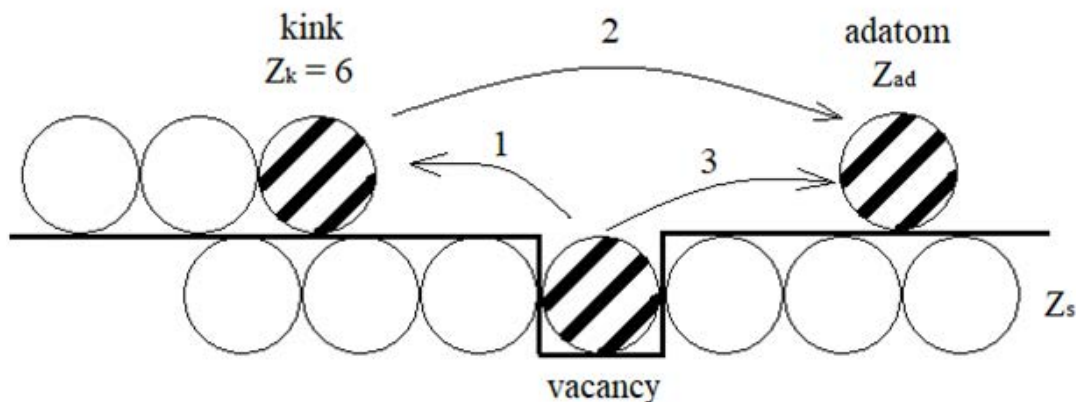


Рис. 2. Термодинамические переходы атома в поверхностной фазе ГЦК-металла с образованием вакансии: 1 — из первого слоя грани к месту недостроенной грани (кинк), 2 — из места кинка в положение адатома, 3 — переход атома из первого слоя грани на поверхность террасы.

ГЦК-кристалла (рис. 2) со структурными элементами (ступени с изломами (кинки) и адатомы). Эта модель определяет число Z_s ближайших соседей атома для низкоиндексных граней (111), (100) и (110). Соответственно, в заполненном атомном поверхностном слое (ПС) для данной грани число $Z_s = 9, 8$ и 7 , а адатом – координационное число $Z_{ad} = 3, 4$ и 5 . Согласно ВТМ, полное изменение энергии атома, переходящего из объема кристалла на его поверхность выражается уравнением:

$$\Delta U_S = (12 - 6)\Delta H_{sub} / 6r_{Me} - (6 - z_{ad})\Delta H_{sub} / 6r_{Me}. \quad (2.11)$$

Заменяя в ур. (2.11) величину ΔH_{sub} на $\Delta H_{V(b)}^f$ согласно ур. (2.10), проучена формула поверхностной внутренней энергии низкоиндексной грани ГЦК-металла [12] (¹)

$$\Delta U_S = Z_{ad} \frac{\Delta H_{V(b)}^f}{6}. \quad (2.12)$$

Аналогичная формула выведена для ОЦК-металлов [25].

2.3 Верификация формулы ВТМ для обнаружения высокотемпературной реконструкции поверхностного слоя Pt, Au и Al по результатам экспериментов Simmons и Balluffi и закалки образцов металла

Формула (2.12) определяет существование соотношения между макроскопическим свойством металла – поверхностной энергией (ПЭ) и микроскопической природой ПС, выраженной через энергию образования вакансий. В последующем развитии ВТМ автор использовал знание численных величин ПЭ по работе Vitos с соавт. [11] для расчета мольной доли вакансий $N_{V(s)}$ в ПС ГЦК- и ОЦК-металлов [26]. Расчет показал, что даже при предплавильной температуре $T \approx T_m$ эта величина для любого металла не превышает 10^{-2} (1%). Может показаться, что влиянием вакансий на свойства поверхности можно пренебречь и принимать во внимание только атомы в структуре ПС. Мы посчитали полезным проверить формулу (2.12), используя результаты экспериментов S.-В. с ГЦК-металлами [27, 29, 31, 33]. Их метод одновременного измерения удлинения $\Delta l/l$ и измерения периода решетки $\Delta a/a$ образца

при его нагреве до высоких температур позволил рассчитать абсолютную величину энергии образования вакансий $E_{V(b)} = \Delta H_{V(b)}^*$ в объеме данного металла (см. табл. 1). Здесь также приведены величины $\Delta H_{V(b)}^f$ для металлов, полученные методом закалки (Quenched) образца с последующим измерением его электрического сопротивления [28, 30, 32, 34, 35] с использованием аналитического обзора [36].

Ход расчета поверхностной энергии данного металла состоит в следующем. Полученная из опыта S.-В. величина $\Delta H_{V(b)}^f$ используется в ур. (2.12) в виде $\Delta H_{V(b)}^f$. Взяв $1/6$ этой величины для каждого металла мы получаем величину энергии на одну координационную связь для каждого металла. Возникает вопрос о величине Z_{ad} , которая будучи умноженной на $\Delta H_{V(b)}^f/6$ может дать энергию поверхностного состояния для данного металла. Ранее мы провели специальный физико-химический расчет поверхностной энергии ГЦК-металлов, согласованной с расчетными данными Z_{ad} ($\Delta U_S = 0$) для $\Delta U_S(T = 0)$ [11]: Ag (3,26), Al (3,78), Au (3,51), Cu (3,18), Pt (3,54). Этот ряд согласуется с аналогичным рядом металлов полученным расчетом для $T \approx T_m$ [26] Ag (2,88),, Au (4,07), Cu (2,99), Pt (4,34).

Теперь в этом расчете мы предполагаем, что в области высоких температур для Al, Au и Pt достигается критическая температура T^* , при которой в ПС происходит реконструкция кристаллической структуры (111) с переходом в структуру (100), для которой минимальной является $Z_{ad}(100) = 4$. Эта реконструкция по классификации Ландау и Лифшица относится к фазовому переходу второго рода. Основанием для этого допущения является механизм взаимодействия вакансий (как частицы) с окружающими атомами. Для плоскости грани (111) характерно существование двух диполей сил: один диполь из ближайших соседей атомов – отталкивает [17] (гантель (100) [37]). Мы полагаем, что с ростом температуры до $T = T^*$ действие второго диполя ослабевает и возникает новая конфигурация атомов вокруг вакансии $Z_{ad} = 4$, характерная для грани (100) при обычной температуре. Формула (2.12) выведена из условия сохранения энергии разорванных атомных связей и ее превращения в энергию образования вакансий. Поэтому умножая величину $\Delta H_{V(b)}^f/6$ (энергия единичной координационной связи) на число Z_{ad} атомов, окружающих вакансию, получим энергию образования поверхностной вакансии $\Delta H_{V(s)}^f$ и одновременно согласно (2.12) величину $\Delta U_S(111)$

¹ Регистрация Российской академии естественных наук, 2001 г., на основании публикации [Андреев Ю.Я. Вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя ГЦК-металлов // ЖФХ, 1998, т. 72, № 3]

при $T = T^* \approx T_m$, достаточно близкой к T_m . Мы утверждаем, что согласно первому началу термодинамики полученная величина $\Delta U_s^*(111)$ для $T \approx T_m$ должна быть равна, в идеале, величине $\Delta U_s(111)$ при $T = 0$ для каждого металла.

Сравнивая эти величины (табл. 1) мы видим, что наилучшее совпадение этих величин имеется для Pt и Cu в закалочных экспериментах, в которых может быть зафиксирована структура ПС, обогащенная вакансиями. Закон сохранения энергии в тепловых процессах выражается в постоянстве внутренней энергии, а влияние температуры проявляется в изменении энтропийного фактора.

Используя ур. (1.3) для моноатомного ПС, примем $\Delta V = 0$, тогда изменение энергии ПС при нагреве металла, представим

$$\Delta F_S = \Delta U_S(T = 0) - T\Delta S_{V(S)}. \tag{2.13}$$

где $\Delta S_{V(S)}$ – избыточная конфигурационная энтропия (для некоторого металла) образования вакансий. Аналогично выражению (2.4) для концентрации вакансий в объеме, определим их концентрацию в ПС как:

$$N_{V(S)} = \exp\left\{\frac{S_{V(S)}}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta U_S}{RT}\right\}. \tag{2.14}$$

Из сравнения (2.4) и (2.14) следует, что для грани (111) исходя из формулы (2.12) $\Delta U_s = 3/6$

ΔU_b и поэтому концентрация поверхностных вакансий, описываемая формулой (2.15), будет намного выше чем в объеме:

$$\Delta F_S = -RT \ln N_{V(S)}. \tag{2.15}$$

2.4. Приближение температурной зависимости поверхностной энергии металлов

Интерполяционная формула Дебая зависимости энергии твердого тела от температуры имеет общий характер и не позволяет вычислить функцию $\Delta F_S(T)$. Ранее мы использовали подход [38], основанный на экспериментальной линейной корреляции поверхностного натяжения жидких ГЦК-металлов с теплотой (энтальпией) плавления [12, 26]. Мы использовали допущение, что изменение энтропии поверхности твердого металла ΔS_S в точке плавления $T = T_m$ равно энтропии плавления $\Delta S_m = L_m$ (L_m – теплота плавления металла) так что $T_m \Delta S_S \approx T_m \Delta S_m = L_m$. Отсюда:

$$\Delta S_S = L_m / T_m. \tag{2.16}$$

Подставляя (2.16) в (2.1), получим:

$$\Delta F_S(hkl) = \Delta U_S(hkl) - L_m \left\{ \frac{T}{T_m} \right\}. \tag{2.17}$$

Таблица 1. Результаты расчета поверхностной энергии металлов $\Delta U_s^*(111)$ по ур.(2.12), в котором использованы результаты экспериментального определения энергии образования вакансий в объеме $\Delta H_{V(b)}^f$; определенные двумя методами измерения $\Delta l/l$ и $\Delta a/a$ в сравнении с данными $\Delta U_s^*(111)(T = 0)$, рассчитанными из первых принципов

Me	Метод	$\Delta H_{V(b)}^*$	$\frac{\Delta H_{V(b)}^*}{6}$	Z_{ad}^* (T ≈ Tm)	$\Delta H_{V(S)}^f = \Delta U_s^* (111)$ (T ≈ Tm)	$\Delta U_s(111)$ (T = 0) [11]
		eV·atom ⁻¹			eV·atom ⁻¹	
Ag	$\Delta l/\Delta a$ [27]	1,09 ± 0,10	0,181	3	0,543	0,533
	Q [28]	1,10 ± 0,04	0,183	3	0,510	
Al	$\Delta l/\Delta a$ [29]	0,76	0,126	4	0,54	0,531
	Q [30]	0,703 ± 0,007	0,117	4	0,468	
Au	$\Delta l/\Delta a$ [31]	0,94	0,157	4	0,626	0,611
	Q [32]	0,98	0,163	4	0,652	
Cu	$\Delta l/\Delta a$ [33]	1,17 ± 0,4	0,195	4	0,780	0,707
	Q [34]	1,06 ± 0,07	0,177	4	0,708	
Pt	Q [35]	1,51 ± 0,04	0,252	4	1,008	1,004

Эта формула хорошо оправдывается для $T \approx T_m$, но для обычных температур, в частности $T = 298$ К она является приближением, с ошибкой до 3–5%, которую авторы оценивают исходя из сравнения расчетных величин с экспериментальными данными по величине перенапряжения при $T = 298$ К (ниже).

3. ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМУЛ (УРАВНЕНИЙ) СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ДЛЯ РАСЧЕТА АТОМНЫХ ВАКАНСИЙ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ФАЗЕ МЕТАЛЛА-КАТАЛИЗАТОРА

3.1. Анализ уравнений Гиббса и Больцмана статистической термодинамики

В “Статистической механике” Дж.В.Гиббс [9] рассматривает системы, для которых показатель плотности вероятности P (логарифм P) распределения частиц является линейной функцией внешней энергии ε относительно энергии системы $F = U - TS$:

$$S = \ln P = \frac{U - TS - \varepsilon}{\theta} \quad \text{Форм.90 [9]}$$

Это уравнение названо Гиббсом каноническим в теории статистического равновесия, а делитель энергии θ — модулем распределения, аналогичным температурному фактору. В современных обозначениях, имея в виду избыточные величины внутренней поверхностной энергии ΔU_s и энтропии ΔS_s это уравнение можно представить как:

$$S = \ln P = \frac{\Delta U_s - T\Delta S_s - \varepsilon}{RT}. \quad (3.1)$$

Затем Гиббс определяет общее условие применения ур. (3.1), указывая, что положительная величина $\Delta F_s = \Delta U_s - T\Delta S_s$ соответствует свободной энергии, при которой плотность вероятности распределения равна $\ln P = 1$, а влияние внешней энергии ε снижает ее величину.

Открытию Гиббсом (1902) законов статистической термодинамики химических процессов [9] предшествовало установление А. Больцманом (1871) важного соотношения между вероятностью W системы и ее энтропией S :

$$S = k \ln W, \quad (3.2)$$

где k — постоянная (Больцмана), численное значение которой (см. ур. 2.8) получено позже

на основе данных об опытной величине газовой постоянной $R = 8,3144$ Дж/моль·К и числа Авогадро $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ по формуле:

$$k = R / N, \quad (3.3)$$

а также — открытию Больцманом закона статистического распределения молекул идеального газа по энергиям, в котором отношение числа частиц n_1/n_2 в различных точках определяется разностью их потенциальной энергии ΔU :

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta U / kT). \quad (3.4)$$

Ур. (3.4) хорошо применимо, например, к распределению молекул газа в атмосфере Земли в поле ее тяготения (барометрическое давление). Однако решение задач статистического распределения частиц (молекулы, атомы) в твердых и жидких веществах стало возможным только после введения Гиббсом представления о связи химического потенциала μ_i i -частицы с термодинамическим потенциалом G_i в данной фазе вещества. Для моля однокомпонентного вещества, содержащего число Авогадро N частиц, эта величина выражается химическим потенциалом μ_i :

$$\mu_i = G_i / N. \quad (3.5)$$

В другой формуле, названной *большим каноническим распределением*, Гиббс существенно расширил область использования формулы (3.1): она, по его словам, предполагает, что системы, составляющие ансамбль, состоят из различных сортов частиц с потенциалом μ_i для i -сорта частиц (молекулы, атомы) и обладают термодинамическим потенциалом

$$G_i = \sum_i \mu_i n_i. \quad (3.6)$$

О возможностях практического применения статистической теории Больцмана, которую иногда необоснованно применяют для металлов, дает формула для среднего числа $\bar{n}_i$ заполнения состояния с энергией ε_i , в которой μ — химический потенциал частицы [39]:

$$\bar{n}_i = \exp[(\mu - \varepsilon_i) / kT]. \quad (3.7)$$

Статистика Больцмана применима к разреженным газам и к плазме в газовом разряде. Для плотных газов, когда велико взаимодействие между частицами следует пользоваться распределением Гиббса.

Очевидно, что применение теории Гиббса к ЭК-процессам, в частности, ур.(3.1) для твердого тела, и тем более, для электрохимических процессов, протекающих на его поверхности, представляют собой сложную задачу, если не использовать специальные модели и приближения. Выше (см. Введение) мы изложили основную идею комплексного подхода к решению задач ЭК-процесса объединяющего ВТМ поверхностного слоя металлов, теорию и расчет их поверхностной энергии и объединяющий метод статистической термодинамики. Следуя теории РСТ [39], состояние системы, в целом, характеризуется ее замкнутостью, при которой средние значения всех физических величин в т.ч. распределения ρ частиц не зависят от времени, а только от энергии. Для совокупности двух подсистем распределения – вакансий и атомов в ПС – равно произведению функций распределения этих подсистем $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$. Отсюда следует соотношение:

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (3.8)$$

которое можно сопоставить с моделью ЭК-процесса, идентифицируя $\ln \rho_1$ как распределение вакансий в ПС согласно $\ln N_{V(s)} = -\Delta F_s / RT$ (см. ур. 2.15), а $\ln \rho_2$ как ур. (3.1) – для распределения атомов (по Гиббсу). Логарифмические зависимости для обеих частиц определяют общую матрицу зависимости $N_{V(s)} = f(\Delta G_s, \epsilon)$ которая раскрывается в ходе физикохимического и математического анализа ЭК-процесса (ниже ур. (3.20a)). Далее, заменяя выражение в числителе выражением энергии Гиббса (см. п.2), получим:

$$S = \ln P = \frac{\Delta G_s - \epsilon}{RT} \quad (3.9)$$

Ур. (3.9) лишь отчасти удовлетворяет современным представлениям о статистической вероятности. Дело в том, что в ур. (3.8)–(3.9) используются большие молярные массы реагирующего вещества, что препятствует использованию ур. (3.2) Больцмана, определяющего микроскопический масштаб реагирующих частиц. Используя уравнение Больцмана, а также ур. (3.3) и ур. (3.5), приведем преобразование ур. (3.9) к виду:

$$\ln W = \frac{(\Delta G_s - \mu) N^{-1}}{kT} = \frac{\mu_{a(s)} - \epsilon'}{kT}, \quad (3.10)$$

где $\mu_{a(s)}$ – химический потенциал атома в ПС металла.

Если не учитывать малые флуктуации статистической энергии в уравнении Гиббса, то можно использовать среднюю величину статистического распределения поверхностных атомов $\bar{n}_{a(s)}$ [39]:

$$\ln W \approx \ln \bar{n}_{a(s)} = \frac{\mu_{a(s)} - \mu}{kT}. \quad (3.11)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением теории Больцмана, но здесь оно имеет смысл уравнения статистической термодинамики Гиббса–Больцмана, определяя среднее распределение атомов в ПС как функцию их химического потенциала $\mu_{a(s)}$ и внешней энергии ϵ . Это уравнение будет использоваться также и в другой форме:

$$\bar{n}_{a(s)} = \exp \frac{\mu_{a(s)} - \mu'}{kT}. \quad (3.11a)$$

3.2. Электрохимическая задача определения потенциалов точечных дефектов в ПС металла по шкале абсолютных поверхностных потенциалов

Электрохимическая задача распределения вакансий и атомов в ПС металла была впервые поставлена в работе автора [13] при допущении, что энергия связи атом–атом в ПС кристалла намного больше, чем энергия связи атом–молекула H_2O на границе металл–раствор. Поэтому известные величины поверхностной энергии ΔG_s (hkl) металлов в вакууме [11], могут быть использованы как основные характеристики в электрохимических расчетах, а влияние поверхностной энергии раствора электролита, при необходимости может быть учтено специальным расчетом.

Существенным для дальнейшего развития теории оказался переход к рассмотрению *шкалы абсолютных поверхностных потенциалов* металла (рис. 3, далее – шкалы ASP [15]), на основе формулы для поверхностного потенциала частицы (вакансия и адатом):

$$\pm E_s(hkl) = \frac{\Delta G_s(hkl)}{zF}. \quad (3.12)$$

Эта формула указывает на зарядение поверхности грани металла с положительными или отрицательными потенциалом на шкале ASP металлов. Для удобства пользования этой шкалой она совмещена с водородной шкалой потенциалов. Так как известен абсолютный потенциал водородного электрода

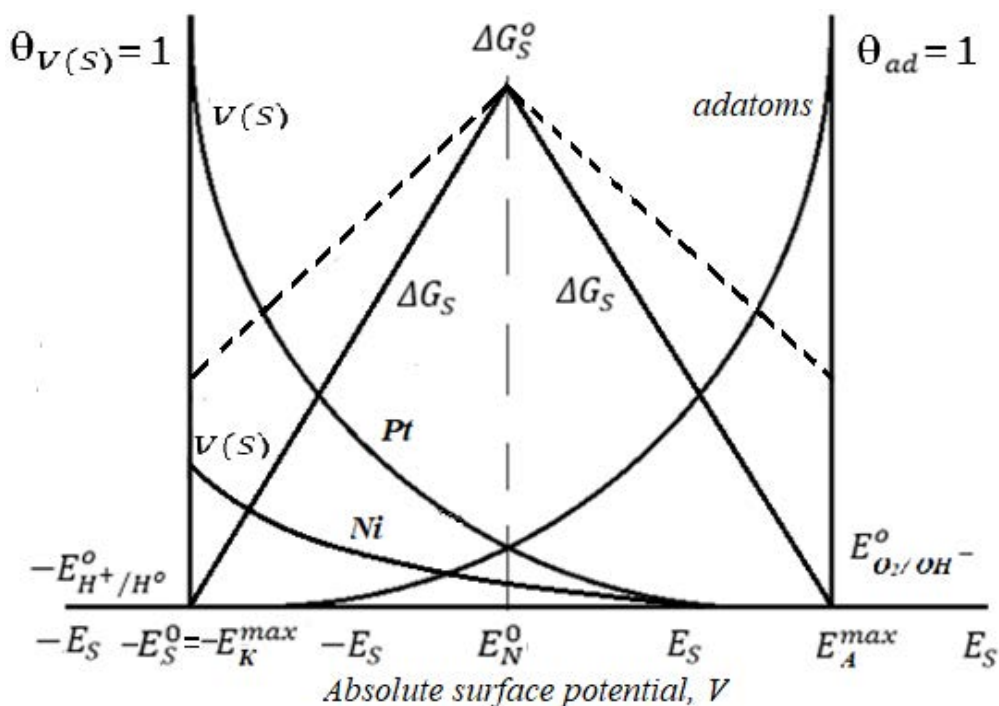


Рис. 3. Обновленный график ASP-модели [15], учитывающий изменение поверхностной энергии ΔG_S металла от ΔG_S^0 (при $E_S = E_N^0$) до $\Delta G_S = 0$ (при $E_S = E_K^{\max}$ в катодном направлении). Штриховые линии – в исходном графике $\theta_{V(S)}$ – степень заполнения поверхностного слоя вакансиями у Pt(111) и Ni(111), E_S^0 – критический потенциал полного превращения поверхностной энергии в энергию образования вакансий.

$E_{2H^+/H_2}^0 = -4.44 \text{ В}$ [15], то это открывает возможность перехода от шкалы ASP к водородной шкале. Естественным нулем $E_S = 0$ для шкалы ASP является потенциал нулевого (незаряженного) электрода ПНЗ (PZC) как $E_N = E_S = 0$ и это явилось отправным обстоятельством для создания шкалы ASP.

Ранее автор [15] исследовал свойства шкалы ASP, используя теорию электрокапиллярности Липпмана (1875) и его уравнение для поверхностного натяжения жидкого электрода $d\gamma = -q d\phi$, которое трансформируется для одного моля поверхностного слоя твердого электрода как:

$$dG_S = -zF dE \quad (3.13)$$

Интегрирование ур. (3.13) приводит к уравнению для двух энергетических состояний поверхности низкоиндексной грани металла, обладающей стандартной поверхностной энергией $\Delta G_S^0(hkl)$ в точке ПНЗ:

$$\Delta G_S(E = E_S) - \Delta G_S^0(E = E_N^0) = \pm zF |E_S - E_N^0| \quad (3.14)$$

В ур. (3.14) проявляется важное свойство шкалы ASP – возможность изменения нулевой точки отсчета. Действительно, принимая за ноль точку $E_N^0(0)$, мы можем получить уравнения двух энергетических состояний поверхности низкоиндексной грани для анодной (+) или катодной (–) поляризации, представленных в виде кривых на графике рис. 3.

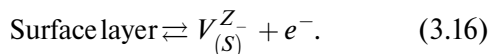
Отметим, что это свойство шкалы ASP имеет аналогию в виде *термодинамической температурной шкалы*:

$$T_K = t^\circ\text{C} + 273.15 \text{ К}. \quad (3.15)$$

Стандартная величина E_N^0 разделяет шкалу ASP на области преимущественно гипотетического образования поверхностных вакансий и адатомов (рис. 3). Однако распределение этих точечных дефектов относительно нуля $E_N^0(0)$ рассматривалось в рамках классической термодинамики, которая не позволила дать количественные оценки влияния заряженных вакансий на их распределения на шкале электродных потенциалов.

3.3. Решение электрохимической задачи распределения заряженных поверхностных вакансий (ПВ) на шкале ASP для поверхности кристалла. Вероятные максимум и минимум числа вакансий на его поверхностном слое в зависимости от электродного потенциала

Сведений об отрицательно заряженных вакансиях (ОЗВ), которые могут участвовать в процессе выделения водорода по схеме (1.5)–(1.6), немного. В работе [20] приводится расчет энергии образования ОЗВ в объеме кристалла по механизму Schottky (п.2) с участием электронов самого кристалла, переходящих в “пустые” вакансии. Используя этот подход к поверхности, равновесие между вакансиями и адатомами [12] можно дополнить участием в нем кроме электронов – внутренних (кристалл) согласно ур.(1.4) и внешнего электрона от источника тока:



Нагрев металла повышает число вакансий $V_{(S)}^{Z-}$, однако влияние температуры не столь велико (см. п. 2), как это может быть при образовании ОЗВ за счет подвода электронов от внешнего источника электрической энергии.

Подтверждение этой главной энергетической особенности образования вакансий можно найти применяя функцию уравнения Гиббса (1.3):

$$dG_S = dU_S - S_S dT + V_S dP, \quad (3.17)$$

где dG_S есть дифференциал изменения поверхностной энергии в результате сдвига поверхностного потенциала dE_S :

$$dG_S = -zF dE_S \quad (3.18)$$

При $P, T = \text{const}$ из (3.17)–(3.18) следует:

$$-zF dE_S = dU_S \quad (3.19)$$

То есть, в катодном процессе при $T = \text{const}$ может быть непосредственно использована основная часть поверхностной энергии dG_S – ее внутренняя энергия dU_S , например, при восстановлении водорода. Однако термодинамически обоснованной альтернативой могут быть реакции с промежуточными частицами – атомными вакансиями на поверхности кристалла – как это дается в реакциях (1.5)–(1.6).

В этой связи рассмотрим гипотезу о полном или частичном превращении в ПС исходной

величины энергии ΔG_S^0 атомов в энергию образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^f$. Здесь мы подошли непосредственно к каноническому ур.(3.1), которое Гиббс комментирует (цитируем): “разность $\Delta F_S - \epsilon$ будет равна строго определенному количеству энергии, совершенно не зависящему от выбранного начала отсчета”. Вместе с этим, Гиббс не допускает случая $\Delta F_S - \epsilon = 0$, как не имеющего физического смысла.

Однако, следуя механизму образования вакансий в монослое атомов по реакции (1.5), мы допускаем, что потеря энергии $d(\Delta G_S)$, равная разности $\Delta G_S - \epsilon$, составляет величину энергии образования вакансий $d(\Delta G_{V(S)}^f)$ в этом ПС. В дифференциальной форме этот процесс определяется потерей поверхностной энергии атомов в пользу энергии образования вакансий $d(\Delta G_S) = -d(\Delta G_{V(S)}^f)$, но если использовать формулы ASP – ур.(3.12) и ур.(3.14), то этот процесс будет определяться зависимостью этого дифференциала:

$$d(\Delta G_S) = -d(\Delta G_{V(S)}^f) = \pm zFE_S \quad (3.20)$$

от величины поверхностного потенциала $-E_S = -E$ и энергии zFE катодного процесса. Для линейной (канонической) зависимости ур.(3.1) Гиббса соотношение (3.20) позволяет получить простую зависимость энергии $\Delta G_{V(S)}^f$ от потенциала (ниже). С этой целью, определим влияние количества внешней энергии $\Delta \epsilon_S$ на величину ΔG_S через количество электрической энергии, которое поступает в ПС и вызывает изменение поверхностной энергии металла ΔG_S^0 под действием катодной поляризации:

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= \Delta G_S^0 - zF[-E_S - E_N^0(0)] = \\ &= \Delta G_S^0 + zFE_S = -\Delta G_{V(S)}^f. \end{aligned} \quad (3.20a)$$

Правая часть этого уравнения отражает существование баланса энергий между поверхностной энергией ΔG_S^0 металла, электрической энергией $\Delta \epsilon = zFE_S$ и энергией образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^f$, что можно считать частным случаем выражения закона сохранения и превращения энергии. Из этого уравнения (правая часть) также следует:

$$\Delta G_S^0 = -\Delta G_{V(S)}^f - zFE_S. \quad (3.20b)$$

При потенциале электрода $E_S = E_S^0$, названного критическим (ниже), достигается полное

превращение поверхностной энергии в энергию образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^{f,0}$:

$$\Delta G_S^0 = -\Delta G_{V(S)}^{f,0}. \quad (3.21)$$

Этот важный результат нуждается в пояснении. На шкале ASP (рис. 3) различают два главных потенциала: первый – ПНЗ со стандартной величиной $E_N^0 = -\Delta G_S^0 / zF$, получен из ур.(3.14), определяя тем самым начало этой шкалы как $E_S = E_N^0$ при $\Delta G_S = \Delta G_S^0$, так что ур.(3.14) переходит в формулу ASP [15]:

$$\Delta G_S^0(hkl) = zF|\pm E_S^0 - E_N^0|. \quad (3.21a)$$

Ее сравнение с ур.(3.21) позволяет определить второй потенциал E_S^0 как *критический катодный потенциал полного превращения поверхностной энергии металла в энергию образования вакансий* (см. вывод уравнения (3.28)).

Далее покажем, что обогащение поверхности металла-катализатора вакансиями в электрохимическом (катодном) процессе можно описать ур. (3.11) Гиббса–Больцмана. Используем (3.11a) по частям, вначале запишем число поверхностных вакансий $n_{V(S)}$ как функцию их химического потенциала $\mu_{V(S)}$:

$$n_{V(S)} = \exp\left[\frac{-\mu_{V(S)}}{kT}\right] \quad (3.22)$$

Знак “минус” соответствует квазихимическому соотношению образования вакансии за счет разрыва связей поверхностного атома со своими “соседями” как $\mu_{a(S)} = -\mu_{V(S)}$. Далее, следуя схеме механизма заряжения вакансий ур.(1.5), определяем затраты энергии на образование одной ОЗВ как:

$$\varepsilon_{V(S)} = q_e(\Delta E) = q_e(E_S - E_N^0). \quad (3.23)$$

где q_e есть заряд электрона на ОЗВ, а ΔE – изменение потенциала при переходе от потенциала незаряженного металла E_N^0 к катодному потенциалу $E_S = E$ (см. ур.(3.14)).

Далее, используя ур. Гиббса–Больцмана (3.11) в целом, запишем:

$$n_{V(S)} = \exp\left[\frac{(-\mu_{V(S)}) - q_e(E_S - E_N^0)}{kT}\right]. \quad (3.24)$$

Затем перейдем к статистике образования многих вакансий – средней величине $\bar{n}_{V(S)}$, произведя замену $k = R / N$ по ур.(3.8). Тогда в ур. (3.24) получим $-\Delta G_{V(S)}^f = -\mu_{V(S)}N$ и $F = q_e N$. Отсюда ур.(3.24) переходит в уравнение:

$$\bar{n}_{V(S)} = \exp\left[\frac{-\Delta G_{V(S)}^f - F(E_S - E_N^0)}{RT}\right] \quad (3.25)$$

или в другой форме как:

$$RT \ln \bar{n}_{V(S)} = -\Delta G_{V(S)}^f - F(E_S - E_N^0). \quad (3.26)$$

Определив точку отсчета $E_N^0(0)$, получим из ур.(3.26) уравнение зависимости числа вакансий (в 1 моле ПС металла) от потенциала:

$$RT \ln \bar{n}_{V(S)} = -\Delta G_{V(S)}^f - FE_S. \quad (3.27)$$

Его решение возможно при определенных граничных условиях. Полагая, что для ЭК-процесса важно получить максимум АЦ в ПС металла, используем условие полного превращения поверхностной энергии в энергию образования вакансий, выраженное ур. (3.21). Последнее позволяет при граничном условии – критическом потенциале $E_S = E_S^0$ заменить $-\Delta G_{V(S)}^f$ на $-\Delta G_{V(S)}^{f,0} = \Delta G_S^0$. Отсюда, из ур. (3.27) следуют:

$$RT \ln n_{V(S)}^{\max} = \Delta G_S^0(hkl), \quad (3.28)$$

$$n_{V(S)}^{\max} = \exp\left[\frac{\Delta G_S^0(hkl)}{RT}\right], \quad (3.29)$$

а при граничном потенциале $E_S = E_N^0$:

$$n_{V(S)}^{\min} = \exp\left[\frac{-\Delta G_S^0(hkl)}{RT}\right] \quad (3.29a)$$

с очень низкой концентрацией вакансий в точке ПНЗ.

3.4. Вероятностное распределение вакансий и атомов в ПС грани ГЦК(111) как функция поверхностной энергии металла

Равновесие между поверхностной и объемной фазами металла определяется через химические потенциалы вакансий и атомов:

$$\mu_{a(S)} - \mu_{a(b)} = \mu_{V(S)} - \mu_{V(b)}, \quad (3.30)$$

но его можно переписать как:

$$\mu_{a(S)} - \mu_{V(S)} = \mu_{a(b)} - \mu_{V(b)} \quad (3.31)$$

и рассматривать другое равновесие – между вакансиями и атомами непосредственно в ПС кристалла. Такой подход лежит в русле РСТ для которой характерно выделение некоторой подсистемы из сложной системы для процесса

в целом. Это – подход Гиббса, который, используя метод Гамильтона, ввел в теорию процессов импульсы p и координаты q и придал величине U_s абсолютное значение (см. формулу (90) Гиббса) [9]. Эта теория позволила получить результаты расчета по ур.(3.28), которые выражаются в абсолютной величине $\bar{n}_{V(S)}^{\max}$ для числа вакансий каким-то образом распределенных в монослое атомов с исходным числом $n_{a(S)}^0$. Поэтому можно предположить, что существует баланс числа частиц в ПС:

$$n_{a(S)}^0 = n_{V(S)}^{\max} + n_{a(S)}^{\min}. \tag{3.32}$$

Число атомов $n_{a(S)}^0$ зависит от степени упаковки грани (СУГ) атомами [40]. Для ГЦК-металлов в монографии [41] приведены численные величины СУГ для граней (111), (100) и (100), выраженные в атом/см². Для выбранной грани (111) мы провели пересчет табличных данных [41] для каждого металла на молярные величины в атом/моль (см. табл. 2) и получили среднюю величину $n_{a(S)}^0 = 6,5 \cdot 10^{15}$ атом/моль, которую мы определяем как приближенные константы для ГЦК

(111) металлов с максимальной величиной СУГ (разница величин для разных металлов при использовании размерности атом/см² объясняется различием диаметров атомов, образующих монослой).

Разделив ур.(3.32) на $n_{a(S)}^0$, получим уравнение распределения атомов и вакансий:

$$1 = \frac{n_{V(S)}^{\max}}{n_{a(S)}^0} + \frac{n_{a(S)}^{\min}}{n_{a(S)}^0}, \tag{3.33}$$

из которого следует формула, определяющая *предельную степень заполнения ПС грани вакансиями*:

$$\theta_{V(S)}^{\max} = n_{V(S)}^{\max} / n_{a(S)}^0. \tag{3.34}$$

Численную величину $\theta_{V(S)}^{\max}$ удобно рассчитывать как:

$$\log \theta_{V(S)}^{\max} = \log n_{V(S)}^{\max} - \log n_{a(S)}^0. \tag{3.35}$$

Раздельно рассчитывали каждое слагаемое. Первое – используя ур.(3.28), второе – как:

$$\log n_{a(S)}^0 = \log 6,5 \cdot 10^{15} = 15,81. \tag{3.36}$$

Таблица 2. Исходные литературные данные и результаты термодинамических расчетов числа вакансий $n_{V(S)}^{\max}$ в ПС металла по ур. (3.29) и максимальной степени его заполнения вакансиями по ур. (3.34)

	Us(111)	T _m , К	L _m , [42] кДж/моль	n _a атом/см ² × 10 ⁻¹⁵ [41]	V _m ^{2/3} см ³ /моль	n _{a(S)} ⁰ × 10 ⁻¹⁵	n _{V(S)} ^{max}	θ _{V(S)} ^{max}
	Дж/моль							
	эВ/атом							
Al	51234	933	10,47	1,415	4,642	6,57	2,50·10 ⁸	3,81·10 ⁻⁸
	0,531							
Ag	53356	1234	11,43	1,387	4,734	6,57	7,47·10 ⁸	1,14·10 ⁻⁷
	0,553							
Au	58952	1336	12,81	1,394	4,703	6,56	6,88·10 ⁹	1,05·10 ⁻⁶
	0,611							
Ni	67057	1728	17,71	1,864	3,518	6,56	1,68·10 ¹¹	2,56·10 ⁻⁵
	0,695							
Cu	68215	1356	13,02	1,712	3,694	6,32	2,89·10 ¹¹	4,57·10 ⁻⁵
	0,707							
Pd	79504	1825	16,7	1,534	4,295	6,59	2,92·10 ¹³	4,43·10 ⁻³
	0,824							
Pt	96871	2042	19,7	1,503	4,359	6,55	3,05·10 ¹⁶	4,66
	1,004							
Rh	96678	2239	21,8	1,599	4,099	6,55	2,79·10 ¹⁶	4,26
	1,002							

При использовании ур.(3.34) из всех состояний ПС металла учитывается состояние с минимальной поверхностной энергией, в частности, стандартное состояние при $T = 298\text{K}$ в виде линейного приближения по ур.(2.17):

$$\Delta G_S^0(111) = \Delta U_S(111) - 298(L_m / T_m) \quad (3.37)$$

и далее расчетом по формуле (3.29):

$$\log n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta U_S(111) - 298(L_m / T_m)}{2,3J8,31J298}, \quad (3.38)$$

где $\Delta U_S(111)$, [11] L_m и T_m [42] – справочные данные для ГЦК-металлов (табл.2).

Для расчета максимальной степени заполнения поверхности грани ГЦК(111) вакансиями использовали исходные данные плотности упаковки грани (111) атомами $n_{a(S)}^0$ [41] в атом/см², пересчитав их в атом/моль в виде соотношений (3.34). Результаты расчета (табл. 2) показывают, что в ряду ГЦК(111) металлов величина $\theta_{V(S)}$ повышается от Al до Pt и РЗМ. Очевидно, основной причиной является рост $\Delta U_S(111)$ для данного металла.

Таким образом положенный в основу теории ЭК-процесса принцип определяющей роли величины поверхностной энергии позволил впервые рассчитать по ур.(3.29) число атомных вакансий в монослое атомов на 1 моль поверхности ГЦК(111) металлов (табл. 2). Степень заполнения монослоя атомов вакансиями возрастает с ростом поверхностной энергии металла. Возникает вопрос о причинах отклонения $\theta_{V(S)} > 1$ для Pt, который заслуживает особого внимания (см. п. 4).

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ТОКА ОБМЕНА И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА ВОДОРОДА В ТЕОРИИ ВТМ, СОВМЕЩЕННОЙ С РСТ

4.1. Исходная корреляция между экспериментальными токами обмена $i_{0,H}$ на металлах и термодинамическими величинами поверхностной энергии $\Delta U_{S,Me}$ этих металлов

В электрохимии ток обмена i_0 выделения водорода на металле рассчитывают по опытной величине перенапряжения $\eta_{H/Me}$ используя формулу Тафеля:

$$\eta_{H,Me} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_K}{i_0}. \quad (4.1)$$

Нормируя это уравнение на величину $i_K = 1\text{j /cm}^2$ и принимая коэффициент переноса $\alpha = 0,5$, получают для $T = 298\text{K}$ предположительный множитель $\frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3 = 0,118$ и расчетную формулу для перенапряжения водорода на металле:

$$\eta_{H,Me} = 0,118 \log i_{0,H}. \quad (4.2)$$

Например, в растворе 0,5М H_2SO_4 на никеле получают $\eta_{H,Ni} = -0,62\text{В}$ [16], откуда из ур.(4.2) следует, $\log i_{0,H} = -5,25$. Trasatti представил известные литературные данные для токов обмена [16] металлов с исходной поликристаллической структурой в кислом растворе ($\text{pH} = 1 \div 2$) в сравнении с известными данными рабочей функции Φ энергии выхода электронов для соответствующего металла. Идея этой корреляции, предложена Вокрис [42]. Отметим также, что эта гипотеза не реализована как метод расчета теоретических величин $\log i_{0,H}$ для металлов.

Автор [43] исходил из другой возможной корреляции при использовании тех же исходных данных Trasatti [16], предложив рассматривать корреляцию между перенапряжением $\eta \equiv \eta_{H,Me}$ по ур.(4.2), с одной стороны, и термодинамической величиной поверхностной внутренней энергии $\Delta U_S(111)$ для грани (111) данного ГЦК металла [11], с другой. В результате математической статистической обработки была получена корреляция (см. также рис. 4 [43]) для ГЦК металлов:

$$\eta_{H,Me} = 0,118 \log i_0 = -1,968 + \frac{\Delta U_S(111)}{\alpha F}. \quad (4.3)$$

В этой корреляции потенциал $\bar{E}_{H^+/H^0} = -1,968 \pm 0,002\text{В}$ идентифицирован как средний потенциал выделения атомарного водорода на ГЦК металлах в исходном растворе, который возникает при протекании реакции Фольмера [1] с коэффициентом переноса $\alpha = 0,5$. Величина $\bar{E}_{H^+/H^0}$ близка к величине $E_{H^0} = 2,016\text{В}$ по данным анализа спектра атомарного водорода [5].

По результатам этого расчета можно допустить, что электроды из ГЦК металлов с поликристаллической структурой проявляют свойства поверхностей грани (111) монокристалла. Это объясняется процессом реконструкции ПС металла в направлении минимума энергии $\Delta U_S(111)$ структуры по сравнению с другими случайными структурами поликристаллической поверхности (см. п. 2).

4.2. Идентификация тока обмена и потенциала *Me*-катализатора. Энергия активации образования вакансий в ПС металла

Используя результат модельного расчета в виде ур.(4.3), мы рассматриваем электрокаталитический процесс как работу гальванического элемента, составленного из водородного электрода H^+/H^0 с потенциалом E_{H^+/H^0} и электрода металла-катализатора с потенциалом E_{Me-ct} . Э.д.с. этого элемента представим в двух вариантах:

$$E_{H/Me} = E_{H^+/H^0} - E_{Me-ct}, \quad (4.4)$$

$$-E^a_{H/Me} = -E^a_{H^+/H^0} + E^a_{Me-ct}. \quad (4.5)$$

Но в отличие от практики классической термодинамики, где используют водородную шкалу потенциалов (см. ур. (4.4)), здесь принимается новая шкала (см. ур. (4.5)), — *шкала абсолютных поверхностных потенциалов (ASP)* металлов [15], а также известная абсолютная величина электродного потенциала $E^a_{H^+/H^0}$ водородного (атомарного) электрода (выше). Сравнивая конкурентное влияние $E^a_{H^+/H^0}$ и E^a_{Me-ct} на величину $E_{H/Me}$ мы определяем последнюю как обратимую величину $E^{rev}_{H/Me}$ равную *перенапряжению каталитического процесса выделения водорода* на металле:

$$\eta_{H,Me} \equiv -E^{rev}_{H/Me} = -E^{rev}_{H^+/H^0} + E^{rev}_{Me-ct}. \quad (4.6)$$

(Под обратимостью процесса понимается его свойство, характерное для статистической термодинамики (выше, п.3)).

Очевидно, следуя ур.(4.6), перенапряжение $\eta_{H,Me}$ частично определяется величиной *потенциала *Me*-катализатора* E_{Me-ct} . В свою очередь, его идентификация строится на использовании формулы (3.29) как продукта применения теории ТВМ и РСТ (см. п. 3.). Эту формулу представим для некоторого металла с ΔG^0_S ($T = 298K$) в виде:

$$RT \ln n_{V(S)}^{max} = \Delta G^0_{S,Me}. \quad (4.7)$$

Разделив обе части ур.(4.7) на число zF (валентность Me^{z+}), получим:

$$\frac{RT}{zF} \ln n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta G^0_{S,Me}}{zF} = E^0_{S,Me}. \quad (4.8)$$

Однако в реальных системах значительно более вероятен последовательный перенос

электронов [1], в нашем случае — с одной лимитирующей одноэлектронной стадией ур.(1.5) заряжения вакансий. И тогда потенциал поверхности металла $E^0_{S,Me}$, обусловленный катодной поляризацией, будет:

$$\frac{RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta G^0_{S,Me}}{F} = E^0_{S,Me}, \quad (4.9)$$

но этот потенциал требует корректировки (ниже) в связи с идентификацией тока обмена катализатора $i_{0,ct}$. При анализе этого вопроса мы обратили внимание на значение важнейшего фактора в гетерогенном катализе — энергию активации. Этот фактор проявляется в *компенсационном эффекте* [14], — в непрерывном возрастании предэкспоненциального множителя, который компенсирует изменение экспоненциального члена в уравнении Аррениуса:

$$K_{ct} = -\exp(-W_{ct}/RT). \quad (4.10)$$

Эта проблема обсуждалась также авторами [44] как проблема скорости каталитического процесса. Они замечают, что, казалось бы, никакой связи между концентрацией S и энергией активации E_a не должно быть, так как E_a связана с энергетической природой образования АЦ, а S есть число АЦ. По их мнению, необходимо принять во внимание обе константы в уравнении Аррениуса.

Пользуясь этими подсказками, ниже предлагается решение проблемы компенсационного эффекта применительно к ЭК-процессу. Скорость (или эффективность) ЭК-процесса в рамках РСТ) представим как:

$$K_{ct} = \frac{i_{0,ct}}{i_k = 1A / cm^2} = n_{V(S)}^{max} \cdot \exp\left(-\frac{W_{ct}}{RT}\right), \quad (4.11)$$

где число АЦ определяется вероятностью образования $n_{V(S)}^{max}$ вакансий согласно расчету (п.3) из теории Гиббса–Больцмана, а величина энергии активации W_{ct} связана с преодолением энергетического барьера за счет изменения потенциала электрохимической (ЭХ) реакции. (Ближайшей аналогией является теория замедленного разряда водорода по Фольмеру). В нашей модели этот барьер W_{ct} определяется линейной зависимостью энергии Гиббса от ΔG^0_S до $\Delta G_S = 0$ при соответствующем изменении потенциала от E^0_N до $E_S = E^0_S$ (рис. 3) так что:

$$W_{ct} = -(\Delta G^0_S - FE^0_N). \quad (4.12)$$

Эта формула характерна в целом для теории Гиббса, где она дается формулой (3.1). Однако отсчет изменения ΔG_S от потенциала, по нашему мнению, следует вести от величины $E_N^0(0)$. (Здесь снова используется свойство шкалы ASP изменять точку отсчета величины E_S). В результате, энергия активации получает предельное значение, равное энергии образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^{f,0} = -\Delta G_S^0$ (ср. с ур.(3.21)) в виде:

$$W_{ct} = -\Delta G_S^0. \quad (4.13)$$

Подставляя эту величину в ур.(4.11), а также используя формулу (3.29), получим *собственный ток обмена Me-катализатора*:

$$\bar{i}_{0,ct} = \exp\left(\frac{\Delta G_S^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_S^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2\Delta G_S^0}{RT}\right), \quad (4.14)$$

который соответствует максимальному генерированию вакансий в металле с удвоенной энергией $\Delta G_S^0(hkl)$ при $T = 298K$.

Логарифмирование ур.(4.14) приводит к соотношению для тока обмена катализатора

$$RT \ln \bar{i}_{0,ct} = 2\Delta G_S^0. \quad (4.15)$$

Чтобы объединить параметры ЭХ-реакции образования ОЗВ по ур.(1.5), снова используем ее одноэлектронный механизм, представив ур.(4.9) в исправленном виде с учетом удвоения энергии активации ЭХ-реакции как:

$$\frac{2RT}{F} \ln \bar{i}_{0,ct} = \frac{2\Delta G_S^0}{F} = E_{Me-ct}^0 \quad (4.16)$$

Действительно, ур.(4.16) можно получить, преобразуя ур.(4.9)

$$\begin{aligned} \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} &= \frac{2\Delta G_S^0}{F} = \\ &= 2E_{S,Me}^0 = E_{Me-ct}^0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Назовем ур.(4.16) формулой двух главных параметров для любого Me-катализатора – собственного предельного тока обмена $\bar{i}_{0,ct}$ и потенциала E_{Me-ct}^0 – определяемых одной величиной $\Delta G_S^0(hkl)$ для данного металла при $T = 298K$. Их применение позволяет разделить влияние энергии внешней среды и Me-катализатора на ЭК-процесс в целом.

4.3. Расчет перенапряжения и тока обмена выделения водорода на ГЦК-металлах. Особенности расчета для Pt и PЗМ

Используя совместно ур.(4.6) и ур.(4.16), получим формулу для расчета перенапряжений выделения атомарного водорода на металле в водном растворе при данном рН:

$$\eta_{H,Me} = -E_{H^+/H}^{rev} + \frac{2\Delta G_{S,Me}^0}{F}, \quad (4.18)$$

$$\eta_{H,Me} = -E_{H^+/H}^{rev} + E_{Me-ct}^0. \quad (4.18a)$$

Взяв в качестве исходной величины $E_{H^0} = -2,096B$ (выше), определим влияние рН раствора H_2SO_4 как:

$$E_{H^+/H^0}^a = -2,096 + 0,029pK. \quad (4.19)$$

В расчетах использованы отобранные Trassatti результаты ряда измерений при $pH = 1 \div 2$ [16]. Отсюда, наш расчет по ур.(4.19) дает $E_{H^+/H^0}^a = -1,978B$, что близко к результату экспериментальной корреляции ур.(4.3); т.е. $E_{H^+/H^0}^a = 1,968B$. Например, в расчете $\eta_{H^0/Me}$ для никеля используем приведенную для Ni(111) при $T = 298K$ величину $\Delta G_{S,Ni}^0 = 64004B$ в вакууме (см. пп. 2), далее по ур.(4.16) получим величину потенциала катализатора $E_{Ni-ct}^0 = 2J0,663 = 1,326B$ в вакууме, а по ур.(4.18a) перенапряжение $\eta_{H^0/Ni} = -0,64B$ в водном растворе (сравн. с экспериментом в табл. 3).

Величину тока обмена в водном растворе $i_{0,H/Me}$ рассчитывали, объединяя термодинамические формулы – ур.(4.15) и ур.(4.18a) в формулу:

$$\frac{2RT}{F} \ln i_{0,H/Me} = -E_{H^0/H}^{rev} + E_{Me-ct}^0. \quad (4.20)$$

тогда при $T = 298K$,

$$0,118 \log i_{0,H/Ni} = -1,968 + E_{Me-ct}^0 \quad (4.20a)$$

и в случае Ni(111)

$$\begin{aligned} \ln i_{0,H/Ni} &= \frac{-1,968 + 1,326}{0,118} = \\ &= -\frac{0,642}{0,118} = -5,44 A/cm^2 \end{aligned} \quad (4.20b)$$

Анализ результата расчета перенапряжения и токов обмена выделения водорода

Таблица 3. Результаты расчета стандартного потенциала металла-катализатора EMe-ct , перенапряжения выделения водорода на металлах $-\eta_{H,Me}$, ток обмена металлов в растворе элеткролита $log i_0$ в сравнении с данными Trasatti и значениями а уравнения Тафеля по данным Кричмара

Me	$\Delta Us(111)$	Из ур. (4.16) E^0_{Me-ct}	Из ур. (4.18)	Согл. Trasatti [16]	Из ур. (4.20)	Согл. Trasatti [16]	Согл. Кричмару [2]
	Дж/моль		$\eta_{H,Me}, B$		$log i_0, A / cm^2$		$-a, B$
	эВ/атом						
Al	51234	0,993	−0,975	−0,94	−8,26	−8,0	—
	0,531						
Ag	53356	1,049	−0,919	−0,93	−7,79	−(7,7 ÷ 7,8)	0,95
	0,553						
Au	58952	1,163	−0,805	−0,77	−6,82	−(5,9 ÷ 6,3)	0,65–0,71
	0,611						
Ni	67057	1,327	−0,641	−0,62	−5,44	−(5,15 ÷ 5,5)	0,55–0,72
	0,695						
Cu	68215	1,355	−0,613	−0,79	−5,19	−(7,7 ÷ 7,9)	0,77–0,82
	0,707						
Pd	79504	1,591	−0,377	−0,37	−3,19	−(2,8 ÷ 3,3)	—
	0,824						
Pt	96871	1,948	−0,337	−0,35	−0,17	−(2,9 ÷ 3,5)	0,25–0,35
	1,004						
Rh	96678	1,944	−0,315	−0,413	−0,20	−(3,2 ÷ 3,6)	—
	1,002						

на ГЦК-металлах (табл. 3) показывает повышение эффективности ЭК-процесса в ряду от Ag до Pt и РЗМ, которая выражается в снижении $\eta_{H/Me}$ и повышении $i_{0,H/Me}$. Используя формулы (4.18) или (4.18а), полезно определить условие идеальной эффективности ЭК-процесса при $\eta_{H^0/Me} = 0$:

$$-E_H^{rev} = E^0_{Me-ct}. \tag{4.21}$$

Из сравнения $E^0_{Pt-ct} = 1,948B$ и $E^0_{H^0} = -1,968B$ следует, что это условие практически выполняется для Pt и, тем более, для РЗМ. Однако имеется существенное ограничение, связанное с несовпадением числа $n_{V(S)}^{max}$ и $n_{a(S)}^0$, касающиеся Pt и РЗМ (см. табл. 2). Численно оно выражается величиной $\theta^{max} = n_{V(S)}^{max} / n_{a(S)}^0 > 1$. Используя переход от $\log n_{V(S)}^{max} = 16,48$ к его числу, получим $n_{V(S)}^{max} = 3,05 \cdot 10^{16}$ в 1 моле ПС, тогда как число атомов в том же ПС согласно [40] одинаковое для низкоиндексной грани (hkl) ГЦК, ОЦК и ГПУ и равно $6,5 \cdot 10^{15}$. Отсюда,

фактор $\theta^{max} = 4,68$ для Pt(111) связан с реконструкцией грани при высоких температурах от (111) к (100) [26] и определяет снижение каталитического влияния вакансий на ЭК-процесс, по сравнению с $\theta < 1$ например для Ag, а также для Pt(111) на I-й стадии ЭК-процесса, когда полностью используется $\Delta G^0_{S,Pt}$ и удовлетворяется условия ур.(4.21). На II-й стадии начиная от $E_{Pt} = 0$ проявляется влияние фактора неравенства $n_{V(S)}^{max} > n_{a(S)}^0$ при предельном катодном потенциале $E_K^{lim} = \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max}$, характерном для Pt:

$$\eta_K = \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} - \frac{RT}{F} \ln n_{a(S)}^0 = 0,118 \log n_{V(S)}^{max} - 0,059 \log n_{a(S)}^0. \tag{4.22}$$

Относительно $E_{S,Pt} = 0$ возникает сдвиг потенциала.

$$\Delta E_{dif} = E_{S,Pt} - (16,48 - 15,81) \frac{0,059}{0,118} = -0,337B$$

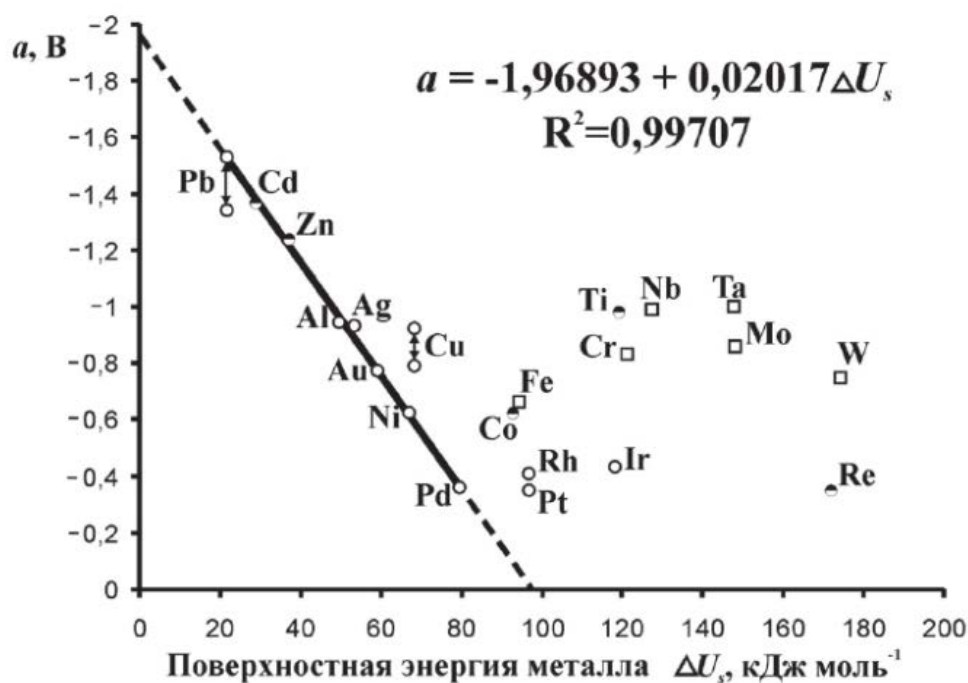


Рис. 4. Величина перенапряжения водорода $a = \log i_{0,\text{H}}$ по данным Trasatti [16] относительно минимальной поверхностной энергии металла ΔU_s с кристаллической структурой ГЦК по Vitos [11].

Эта величина практически совпадает с данными Trasatti [16] $\eta = -0,35$

В свете этого расчета становится понятной причина высокой поляризации, наблюдаемой в экспериментах по выделению водорода не только на Rh, но и на ОЦК-металлах с высокими величинами $\Delta G_{S,\text{Me}}^0$ (рис. 4); здесь наблюдается снижение $\eta_{\text{H}/\text{Me}}$ в ряду Nb, Ta, Mo, W с ростом $\Delta G_{S,\text{Me}}^0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на примере процесса электрокатализа выделения водорода была решена электрохимическая задача установления связи основных параметров ЭК-процесса (ток обмена, перенапряжение) с поверхностной энергией металла, привлекая представление об атомных вакансиях (АВ) в поверхностном слое (ПС) металла. Существование АВ в объеме Ме-кристалла давно признается в рамках модели Schottky. Физическое существование доказано в высокотемпературных экспериментах Simmons и Balluffi (см. п. 2). Используя формулу (2.12) ВТМ, величина энергии объемной вакансии в опытах S.-В. пересчитана в энергию образования поверхностных вакансий $\Delta H_{V(S)}^f$ (ПВ) для ряда

ГЦК-металлов. Она оказалась близкой по величине поверхностной энергии грани $\Delta U_s(111)$ рассчитанной из первых принципов [11], что подтверждает формулы ВТМ. Более того, результаты расчетов по измерению электросопротивления образцов в близком по физическому смыслу методе закалки металлов показали совершенное (для Cu и Pt) равенство величин энергии $K_{V(S)}$ при $T \approx T_m$ и $U_s (T = 0)$, что удовлетворяет первому началу термодинамики. Этот вывод является надежным аргументом для доказательства существования ПВ в металлах. Однако, имея в виду, что тепловая энергия их образования определяется величиной $T\Delta S_s$, где $\Delta S_s \approx L_m$ является небольшой величиной (см. табл. 1), концентрация тепловых ПВ невелика.

Анализ ур.(3.1) Гиббса показывает, что это уравнение является не универсальным, поскольку необходимо было использовать уравнение Больцмана, чтобы учесть микронеоднородность (атомы, вакансии) поверхности металла. Внешняя энергия или соответствующий электродный потенциал E_k регулирует распределение частиц (атомы, вакансии), образующихся в результате дезинтеграции поверхности твердого тела на частицы для дальнейшего участия в гетерогенном процессе.

В этом смысле, снова используя формулу ВТМ (2.12), разрушение межатомных связей в ПС кристалла сопровождается образованием ПВ, количество которых увеличивается по мере того, как потенциал смещается по шкале АСП от ПНЗ к критическому значению, при котором достигается максимальная степень покрытия кристалла. В 1 моле одноатомного слоя ГЦК металла содержится определенное число атомных вакансий $n_{V(S)}^{max}$ (табл. 2). Исходя из формулы (3.29) $\Delta G_S(111) = RT \ln n_{V(S)}^{max}$. В 1 моле одноатомного ПС ГЦК металлов содержится одинаковое число атомов $n_a^0 \approx 6.5 \cdot 10^{15}$, число атомных вакансий очень сильно возрастает с ростом внутренней поверхностной энергии грани (111), с ростом $\Delta U_{S,Me}$ число заполнения ПС вакансиями возрастает почти до $\theta_{V(S)} \approx 1$ для Pt, но для остальных ГЦК металлов $\theta_{V(S)} \ll 1$, т.е. склонность к образованию вакансий в ПС металла сильно возрастает в ряду Al, Ag ... Pd, Pt. В теории перенапряжения водорода Жук указывает [3] на то, что перенапряжение определяется рядом каталитической активности. Действительно, ряд ГЦК-металлов по величине ΔU_S^0 строго соответствует значению $n_{V(S)}^{max}$ для данного металла и, соответственно, ряду обменных токов и перенапряжений с выделением водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 672.
2. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977. С. 472.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. С. 472.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Изд-во иностр. литер., 1972. С. 919.
5. Фрумкин А.Н. Электродные процессы: Избр. тр. / Отв. ред. Никольский Б.П. М.: Наука, 1987.
6. Burch R., Hollins P. // Catalysis Today. 1992. V. 12. P. 107–111.
7. Garlyyev B., Fichtner J., Piqué O. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 8060–8075.
8. H.S. Taylor // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1925. V. 108. P. 105–111.
9. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 584.
10. Somorjai G.A., Li Y. Intr. to Surface Chem. and Catal. / John Wiley & Sons, 2010. С. 800.
11. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L. et al. // Surface Science. 1998. V. 411. № 1–2. P. 186–202.
12. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
13. Andreev Yu. Ya. // Electrochimica Acta. 1998. Т. 43. № 18. P. 2627–2631.
14. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. С. 450.
15. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 523–536.
16. Trassatti S. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 39. P. 163.
17. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1983. С. 232.
18. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. С. 362.
19. Schottky W. // Z. Physik. Chem. 1935. V. 29. P. 335.
20. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. С. 195.
21. Kraftmakher Y. // Materials Science. 1998. V. 299. №2/3. P. 79–188.
22. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Гос. изд-во физ.-матем. лит., 1958. С. 368.
23. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. С. 291.
24. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. С. 314.
25. Андреев Ю.Я., Кутырев // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 689–694.
26. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 29.
27. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 52.
28. Doyama M., Koehler J.S. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 21.
29. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1960. V. 119.
30. Takamura J., Furukawa K., Kuwabara N. et al. // Phys. Soc. of Japan Meeting. 1972. 11a-U-12.
31. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 862.
32. Bauerle J.E., Koehler J.S. // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 1493.
33. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1533.
34. Hashiguti R.R., Nakao Y. and Kimura H. // Journal phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. P. 553.
35. Cotterill R.M. J., Doyama M., Jackson J.J. et al. Lattice Defects in Quenched metals. Academic Press. NY. 1965. P. 800.
36. Doyama M., Koehler J.S. // Acta Metall. 1976. V. 24. P. 871–879.
37. Кан Р.У., Хаазен П.Т. Физическое металловедение. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987 г. 624 с.

38. *Андреев Ю.Я., Терентьев А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 339–345.
39. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 4. Статистическая физика. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1951. С. 480.
40. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл-газ. Перев. с англ. М.: Мир, 1981. С. 544.
41. *Смитлз К. Дж.* Металлы. Справ. изд. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. С. 448.
42. *Bockris O.M.* // Trans. Faraday Soc. 1947. V. 43. P. 417.
43. *Андреев Ю.Я.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 242.
44. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии Т. 2. / 2-е изд., испр. М.: Химия, 1973. С. 623.