

УДК 541.138.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СИЛИЦИДАХ КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Ключевые слова: реакция выделения водорода; силицид; импеданс.

Проведен анализ механизма катодного процесса выделения водорода на силицидах кобальта (CoSi_2 и Co_2Si) в сернокислых растворах с различной концентрацией ионов водорода, основанный на результатах поляризационных и импедансных измерений. Сделан вывод о влиянии тонких оксидных слоев на поверхности силицидов на кинетику и механизм выделения водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые исследования указывают на перспективность силицидов как электродных материалов для электрокатализа реакции выделения водорода (РВВ), например, в щелочных растворах [1]. В целом, исследования кинетики и механизма РВВ на силицидах переходных металлов немногочисленны [2–5]. Показано, что электрокаталитическая активность силицидов коррелирует с активностью соответствующих металлов [3]. Установлено [4], что на Co_2Si и CoSi_2 в 0,5 М H_2SO_4 плотности катодного тока выше плотностей тока на Co -электроде, силициды железа не проявляют электрокаталитических свойств в РВВ.

В данной работе, в продолжение [4–5], изучены кинетика и механизм РВВ на силицидах кобальта с низким и высоким содержанием кремния (Co_2Si , CoSi_2) в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ с использованием поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые электроды были изготовлены из дисилицида кобальта CoSi_2 и силицида дикобальта Co_2Si . Эти материалы были получены из кремния КПЗ-1 (99,99 мас. % Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас. % Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4–0,6 см². Поверхность электродов обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

Растворы x М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0,5 - x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0,5; 0,15$ и $0,05$) приготовлены из реактивов квалификации «х.ч.» и деионизованной воды, полученной на установке Milli-Q (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99,999 %), полученным электролитически в генераторе водорода «Кулон-16». Температура растворов 22 °С.

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron

1255/1287 (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Потенциал E электрода изменяли от более низких катодных поляризаций к более высоким. Потенциалы приводятся в шкале нормального водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые силицидов кобальта приведены на рис. 1. Для сравнения показана поляризационная кривая для Co -электрода. В растворе 0,5 М H_2SO_4 при $E = \text{const}$ плотности тока на Co_2Si -электроде выше, чем на Co -электроде, а на CoSi_2 -электроде – ниже, что согласуется с [4]. Можно отметить сходство вида поляризационных кривых для кобальта и Co_2Si в кислом растворе при достаточно высоких плотностях тока, где тафелевский наклон b близок к 0,18 В. В случае Co_2Si -электрода при малых плотностях тока имеется еще один тафелевский участок с наклоном 0,08 В. Тафелевские наклоны для CoSi_2 -электрода в сернокислых растворах составляют 0,092–0,100 В. Порядок реакции выделения водорода по ионам водорода $n_{\text{H}^+} = (\partial \lg i / \partial \lg C_{\text{H}^+})_E$ для обоих силицидов близок к 1,0 (0,9–1,0 для CoSi_2 и 1,0–1,2 для Co_2Si).

Некоторые предположения о механизме РВВ на силицидах кобальта могут быть сделаны на основании наблюдаемых значений b и n_{H^+} . Наклоны двух тафелевских участков для Co_2Si в 0,5 М H_2SO_4 (0,08 и 0,18 В) близки к теоретическим наклонам 0,06 и 0,18 В для механизма разряд – рекомбинация при темкинской изотерме адсорбции водорода [6–7]; наклон изменяется при переходе от квазиравновесной стадии разряда к необратимым стадиям. Однако при этом порядок реакции в области $b = 0,18$ В должен быть 2/3 [6] (при $\alpha_1 = \beta = 0,5$; α_1 – коэффициент переноса стадии разряда, β – отношение изменения энергии активации десорбции водорода с заполнением к изменению теплоты адсорбции с заполнением [7]), что не согласуется с экспериментальными результатами. Отметим, что при любых α_1 и β теоретический порядок реакции в области $b = 0,18$ В для данного механизма РВВ меньше единицы. Согласие с экспериментальными значениями b и

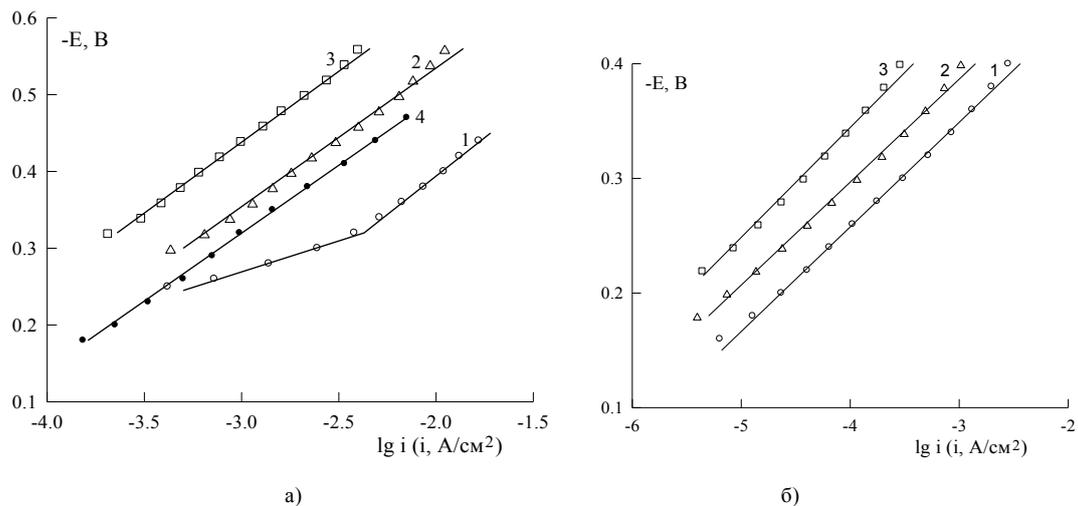


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые в растворах x М H_2SO_4 + $(0,5 - x)$ М Na_2SO_4 при $x = 0,5$ (1, 4); 0,15 (2) и 0,05 (3). а) – Co_2Si (1 – 3) и Co (4); б) – $CoSi_2$

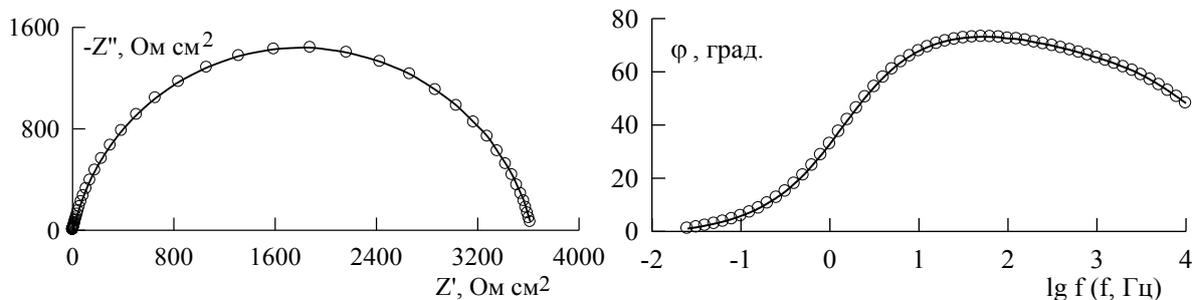


Рис. 2. Графики импеданса $CoSi_2$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,16$ В

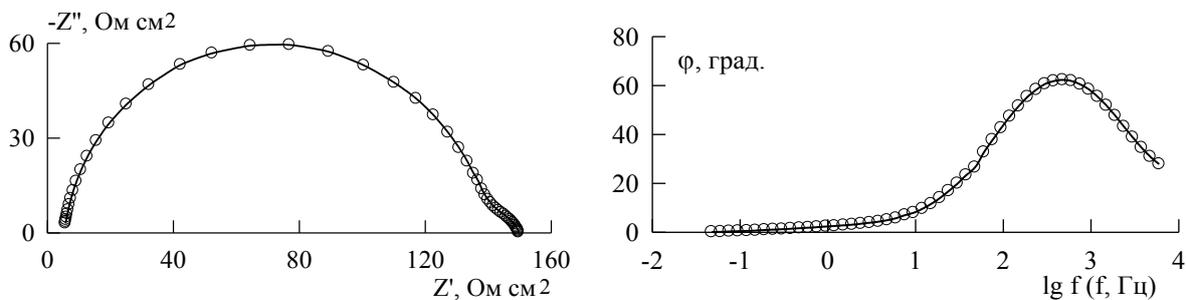


Рис. 3. Графики импеданса $CoSi_2$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,38$ В

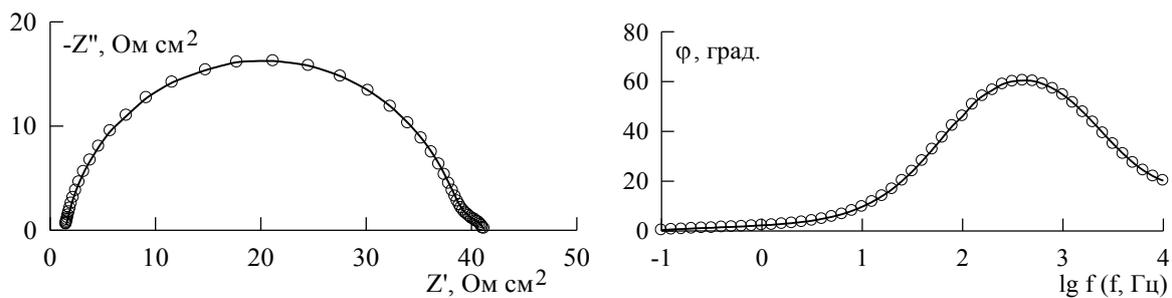


Рис. 4. Графики импеданса Co_2Si -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,26$ В

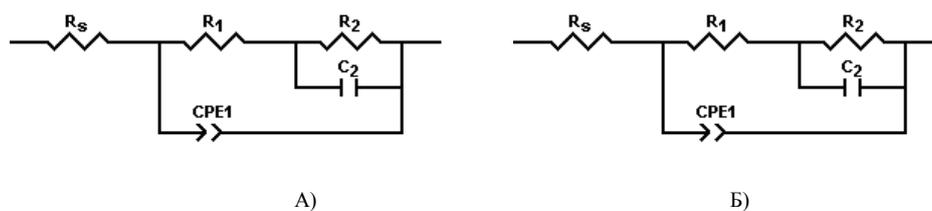


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы: А) – для РВВ; Б) – для РВВ + РАВ (диффузионный контроль РАВ)

порядка реакции можно получить в предположении механизма разряд – электрохимическая десорбция и логарифмической изотермы адсорбции водорода [7] при довольно низких коэффициентах переноса $\alpha_1 = 0,30$ и $\alpha_2 = 0,37$ (α_2 – коэффициент переноса стадии электрохимической десорбции).

Использование коэффициентов $dE/dlg i$, $dE/dlg C_{H^+}$, $dlg i/dlg C_{H^+}$ [6–8] не всегда позволяет установить природу стадий РВВ. Например, $b \approx 0,10$ В и $n_{H^+} \approx 1$ для $CoSi_2$ -электрода в кислой среде могут быть объяснены при замедленном разряде и быстрой стадии электрохимической десорбции или рекомбинации, а также при лимитирующей стадии электрохимической десорбции (во всех случаях – изотерма адсорбции Ленгмюра). В связи с этим для получения дополнительной информации о механизме РВВ использовали также импедансные измерения.

Примеры графиков импеданса приведены на рис. 2–4. График Найквиста для $CoSi_2$ -электрода в растворе серной кислоты при невысокой катодной поляризации близок к полуокружности (рис. 2), однако значительная асимметрия графика Боде (рис. 2) указывает на то, что для описания спектра импеданса недостаточно одной временной константы. Такие спектры импеданса удовлетворительно описываются при использовании эквивалентной схемы А (рис. 5), полученной теоретически для двухстадийного процесса РВВ [9–10], а также для двухмаршрутного механизма РВВ [11], при котором удаление $H_{адс}$ происходит одновременно через стадии рекомбинации и электрохимической десорбции. Изучение зависимости параметров импеданса РВВ (R_1 , R_2 , C_2) от рН раствора при постоянном перенапряжении η в соответствии с [12] показало, что для $CoSi_2$ -электрода в области η от 0,10 до 0,24 В в сернокислых растворах при переходе от раствора 0,5 М H_2SO_4 к 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 сопротивление R_1 увеличивается в 2,5–5,5 раза (в зависимости от η), тогда как сопротивление R_2 увеличивается только в 1,3–1,4 раза; емкость C_2 при этом изменяется слабо: слегка возрастает при малых η и несколько снижается при $\eta = 0,18$ –0,24 В. Такой характер зависимости параметров фарадеевского импеданса от рН раствора лучше согласуется с маршрутом разряд – рекомбинация [12]. Величина $b \approx 0,10$ В указывает на лимитирующую стадию разряда в этом маршруте. Однако расчет степени заполнения θ на основании анализа импедансных данных в соответствии с [12] показал, что производная $-d \lg \theta / dE$ значительно меньше величины $\alpha_1 F / (2,2,3RT)$, которая должна получаться для механизма медленного разряд – рекомбинация в области малых заполнений [6]. Возможно, особенности кинетики РВВ на дисилициде кобальта связаны с наличием очень тонкой пленки (может быть

не сплошной) оксида кремния, который является устойчивым в области катодной поляризации [2].

При более высоких катодных поляризациях ($E < -0,3$ В) на графике Найквиста $CoSi_2$ -электрода в области низких частот имеется дуга небольшого диаметра (рис. 3). Эта низкочастотная дуга лучше (по сравнению со схемой А) описывается при использовании модели Б (рис. 5), учитывающей как РВВ, так и реакцию абсорбции водорода (РАВ) [10, 13]. Включение импеданса твердофазной диффузии водорода Z_d в эквивалентную схему в данном случае является обоснованным, что было показано с помощью F -критерия [10]. При $-0,30 > E > -0,45$ В зависимость параметров импеданса РВВ (R_1 , R_2 , C_2) от E является экспоненциальной, в согласии с теорией [9]. При понижении E емкость C_2 увеличивается, а сопротивления R_1 и R_2 уменьшаются; отношение наклонов $d \lg R_2 / dE$ и $d \lg R_1 / dE$ близко к 2. Наклон зависимости $\lg \theta$ от E близок к $-F / (2,3RT)$, что сложно согласовать с $b \approx 0,10$ В и первым порядком реакции по ионам водорода. Вероятно, при $E \leq -0,3$ В также проявляется влияние тонкого слоя оксида кремния на величину тафелевского наклона и характер зависимости адсорбции водорода от потенциала электрода. Наличие пленки оксида на поверхности электрода, по-видимому, может сдвигать потенциалы, при которых происходит быстрое изменение степени заполнения водородом, в более далекую катодную область.

Для Co_2Si -электрода в сернокислых растворах в области тафелевского участка с $b \approx 0,08$ В удовлетворительно выполняется модель А (рис. 5). При $\eta = \text{const}$ повышение рН раствора приводит к увеличению R_1 и R_2 , причем R_2 увеличивается в большей степени, чем R_1 . Этот результат согласуется с протеканием РВВ по маршруту разряд – электрохимическая десорбция [12]. Результаты импедансной спектроскопии не согласуются со сделанным на основании поляризационных измерений предположением о логарифмической изотерме адсорбции водорода на Co_2Si в растворе H_2SO_4 , т. к. все параметры импеданса РВВ изменяются с потенциалом электрода, а признаком выполнения логарифмической изотермы адсорбции является независимость R_1 и C_2 от E [14]. В связи с этим можно сделать предположение, что даже в случае силицида с меньшим содержанием кремния заметную роль в кинетике РВВ играет оксидная пленка на основе SiO_2 . Тафелевские наклоны для Co_2Si в 0,5 М H_2SO_4 ($b = 0,08$ и 0,18 В), возможно, представляют собой повышенные за счет присутствия оксидного слоя значения $b = 0,04$ и 0,12 В, характерные для механизма разряд – электрохимическая десорбция при ленгмюровской изотерме адсорбции водорода. Подобное предположение сделано авторами работы [15] для Nb-электрода с оксидным слоем, обладающим низкой электронной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качественный анализ катодного процесса выделения водорода на силицидах кобальта (CoSi_2 и Co_2Si) в сернокислых растворах с различной концентрацией ионов водорода, проведенный на основании поляризационных и импедансных измерений, показал, что изученные силициды проявляют сложное катодное поведение, вероятной причиной которого является присутствие тонких оксидных пленок (близких по составу к SiO_2) на обоих силицидах. Сделан вывод, что на Co_2Si -электроде РВВ протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция при лэнгмюровской изотерме адсорбции водорода. Для CoSi_2 -электрода в области $E > -0,3$ В вероятным маршрутом РВВ является разряд – рекомбинация; при $E < -0,3$ В заметно влияние реакции абсорбции водорода на спектры импеданса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1986. V. 97. № 3-4. P. 359-393.
2. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J. Electrochemical behavior of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂, and their constituent elements // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 3. P. 270-278.
3. Vijn A.K., Belanger G. Some trends in the electrocatalytic activities of metal silicides for the hydrogen evolution reaction // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. P. 982-984.
4. Поврозник В.С., Шейн А.Б. Внутренние и внешние факторы катодного выделения водорода на силицидах металлов семейства железа // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 2. С. 216-221.
5. Поврозник В.С., Шейн А.Б., Микова И.Н. Влияние анодной обработки поверхности силицидов кобальта на реакцию выделения водорода // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 6. С. 596-599.
6. Kelly E.J., Bronstein H.R. Kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on titanium in acid media // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 10. P. 2232-2238.
7. Thomas J.G.N. Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. № 9. P. 1603-1611.
8. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron and the hydrogen diffusion through a steel membrane in ethylene glycol and ethanol solutions of hydrochloric acid // Electroanalytical Chemistry Research Developments / ed. by P.N. Jiang. Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 135-182.
9. Harrington D.A., Conway B.E. AC impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 12. P. 1703-1712.
10. Lasia A. Applications of electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals // Modern Aspects of Electrochemistry. Kluwer Academic/Plenum Publishers. N. Y., 2002. V. 35. P. 1-49.
11. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Фарадеевский импеданс некоторых механизмов выделения водорода в неравновесных условиях // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 2. С. 315-318.
12. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 239 с.
13. Lim C., Pyun S.-I. Theoretical approach to Faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 18. P. 2645-2652.
14. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н. Импеданс реакции выделения водорода в случае изотермы адсорбции Темкина // Наводороживание и коррозия металлов: межвуз. сб. науч. трудов. Пермь, 1978. С. 29-32.
15. Joncich M.J., Stewart L.S., Posey F.A. Hydrogen overvoltage on rhenium and niobium electrodes // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 7. P. 717-721.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Kichigin V.I., Shein A.B. INVESTIGATION OF MECHANISM OF CATHODE PROCESSES ON COBALT SILICIDES BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

The analysis of the mechanism of the cathode process of hydrogen evolution on cobalt silicides (CoSi_2 and Co_2Si) in sulfate solutions with different concentration of hydrogen ions, based on the results of the polarization and impedance measurements, is performed. The conclusion is made about the influence of thin oxide layers on the silicide surface on the kinetics and mechanism of hydrogen evolution.

Key words: hydrogen evolution reaction; silicide; impedance.

УДК 541.135.5:138.2

АНОДНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ С МЕДЬЮ И СЕРЕБРЯМ: РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ

© О.А. Козадёров

Ключевые слова: селективное растворение сплавов; развитие поверхности; фазовые превращения; гетерогенная нуклеация.

Установлены кинетические закономерности нуклеационного этапа фазовых превращений золота и палладия в морфологически нестабильном поверхностном слое сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd, подвергнутых селективному растворению в кислой некомплексообразующей среде в закритическом режиме анодной поляризации.

ВВЕДЕНИЕ

Феномен селективного растворения (СР) многокомпонентных гомогенных металлических систем (твердых растворов и интерметаллидов) заключается в

преимущественном переходе электроотрицательного металла в раствор, тогда как более благородная составляющая остается электрохимически стабильной [1]. При превышении определенных (критических) значений анодного потенциала $E_{кр}$ и пропущенного через