

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качественный анализ катодного процесса выделения водорода на силицидах кобальта ( $\text{CoSi}_2$  и  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) 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  $\text{SiO}_2$ ) на обоих силицидах. Сделан вывод, что на  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электроде РВВ протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция при лэнгмюровской изотерме адсорбции водорода. Для  $\text{CoSi}_2$ -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, NiTe<sub>2</sub>, 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 adsorption 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 ( $\text{CoSi}_2$  and  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) 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 СЕРЕБРОМ: 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

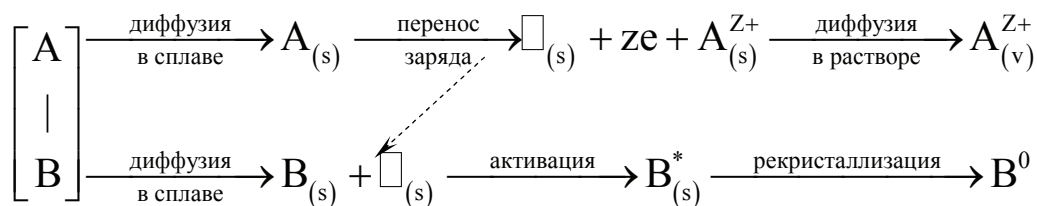


Рис. 1. Постадийная схема анодного селективного растворения А,В-сплава

А,В-сплав электрического заряда  $q_{кр}$  наряду с ионизацией электроотрицательного компонента А на поверхности электрода протекает фазовая перегруппировка атомов благородного металла В, итогом которой является его рекристаллизация в собственную нанопористую фазу, пронизанную сетью каналов и трещин [2]. В этой связи селективное растворение гомогенного сплава при одновременном соблюдении условий  $E > E_{кр}$  и  $Q > q_{кр}$  следует признать оригинальным способом решения задач химического дизайна, связанных с получением наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Действительно, нанопористые металлы, полученные избирательным травлением гомогенных сплавов, проявляют заметную электрокаталитическую активность в отношении целого ряда практически значимых реакций, включая катодное восстановление кислорода [3], анодное окисление метанола [4], а также процессы абсорбции водорода [5] и электролитического разложения органических веществ [6].

Кинетика ионизации электроотрицательного компонента изучена достаточно подробно, в т. ч. с учетом основных особенностей процесса селективного растворения [7]. На разных этапах СР (рис. 1) лимитирующей стадией перехода А в раствор может быть перенос заряда, декристаллизационная стадия, массоперенос компонентов в твердой фазе сплава или ионов в растворе электролита [2]. В то же время вопрос о кинетических закономерностях закритического рекристаллизационного процесса с участием электроположительного компонента бинарного сплава изучен далеко не в полной мере.

Показано [8], что парциальные реакции с участием компонентов А,В-сплава сопряжены по вакансиям  $\square$  (рис. 1), концентрация которых в поверхностном слое определяется кинетикой селективного растворения и существенно превышает равновесное значение.

Объемно-диффузионная инжекция неравновесных дефектов в поверхностный слой сплава обеспечивает существенное повышение термодинамической активности компонента В, который переходит в метастабильное энергонасыщенное состояние  $B^*$ . Распад твердого раствора с рекристаллизацией электроположительного металла в собственную нанопористую фазу  $B^* \rightarrow B^0$  становится термодинамически возможным только при достижении некоторой критической степени вакансионной дефектности, которой отвечает пропускание критического заряда через электродную систему.

Принимая, что анодное фазообразование  $B^* \rightarrow B^0$  начинается с флуктуационного возникновения критических зародышей новой фазы, критическому потенциалу можно сопоставить определенный размер растущих зародышей, при преодолении которого они не-

обратимо развиваются в собственную фазу. В рамках такого нуклеационного подхода для установления природы лимитирующей стадии процесса рекристаллизации представляется целесообразным привлекать теоретическую базу гетерогенного электрохимического фазообразования [9].

Цель работы: установить кинетические особенности фазовой перегруппировки благородного компонента в ходе селективного растворения гомогенного металлического сплава при закритических анодных потенциалах на примере золото- и палладийсодержащих твердых растворов с серебром и медью.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворение исследуемых поликристаллических гомогенных сплавов систем Ag-Au (атомная доля золота  $X_{Au} \leq 0,35$ ), Cu-Au ( $X_{Au} \leq 0,30$ ) и Ag-Pd ( $X_{Pd} \leq 0,30$ ) со статистически неупорядоченной микроструктурой в кислых некомплексообразующих средах протекает в активном состоянии. Золото и палладий в этих условиях остаются термодинамически устойчивыми, а фарадеевские токи побочных процессов в хорошо деаэрированных растворах ничтожно малы.

Металлические системы получены прямым сплавлением компонентов. При изготовлении массивных плоских электродов сплавы разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом и промывку дважды дистиллированной водой.

Деаэрированные аргоном растворы состава 0,1 M  $NaNO_3 + 0,001$  M  $HNO_3 + x$  M  $AgNO_3$  ( $x = 10^{-4} \div 10^{-2}$ ) и 0,05 M  $Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$  M  $H_2SO_4 + y$  M  $CuSO_4$  ( $y = 0,01 \div 0,05$ ), приготовленные из ч.д.а. или х.ч. солей, а также фиксальных растворов кислот, не перемешивались. Для исследования роли поверхностно-активных органических веществ в кинетике рекристаллизации золота выбраны бензойная, валериановая и капроновая кислоты, устойчивые к электроокислению на Au в изучаемом диапазоне анодных потенциалов.

Кинетику анодного селективного растворения изучали в трехэлектродной электрохимической ячейке импульсным потенциостатическим методом при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-Pro-L. Электрод сравнения – хлоридсеребряный или медносульфатный; вспомогательный электрод – Pt.

Морфологию электродной поверхности исследовали методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии на приборах Solver P47PRO и JEOL JSM-6510LV.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологическое развитие электродной поверхности в ходе анодного селективного растворения Au- и Pd-содержащих сплавов при закритических потенциалах (рис. 2), как и заметное обогащение поверхностного слоя благородным компонентом (рис. 3), подтверждается микроскопически.

Хроноамперограммы сплавов, нелинейные в двойных логарифмических координатах, свидетельствуют об увеличении скорости анодного растворения за счет фазовой перегруппировки золота или палладия (рис. 4) при превышении критического потенциала и заряда.

В предположении аддитивности диффузионного и нуклеационного потоков компонентов сплава рассчитали парциальную плотность тока фазовой перегруппировки благородного компонента  $i_{\text{нукл}}$ , которая не является фарадеевским током электродной реакции с его участием, а определяет дополнительный вклад в ток ионизации, обусловленный протеканием рекристаллизационного процесса.

Парциальные кинетические кривые фазовой перегруппировки золота и палладия линейризуются в координатах, критериальных для поверхностно-диффузионного контроля роста трехмерного зародыша с мгновенной активацией центров гетерогенной нуклеации (рис. 5).

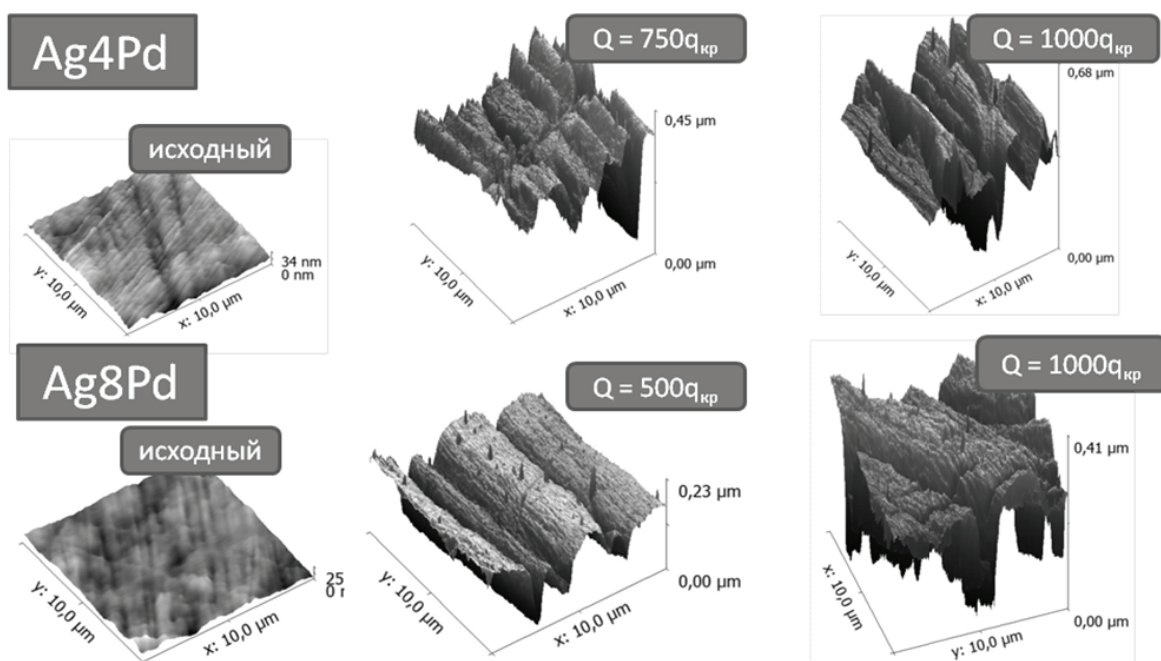


Рис. 2. АСМ-микрофотографии поверхности Ag,Pd-сплавов до и после закритического селективного растворения в 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  + 0,001 М  $\text{HNO}_3$  + 0,001 М  $\text{AgNO}_3$  при превышении потенциала над критическим  $\Delta E_{\text{кр}} = 185$  (Ag4Pd) и 170 мВ (Ag8Pd)

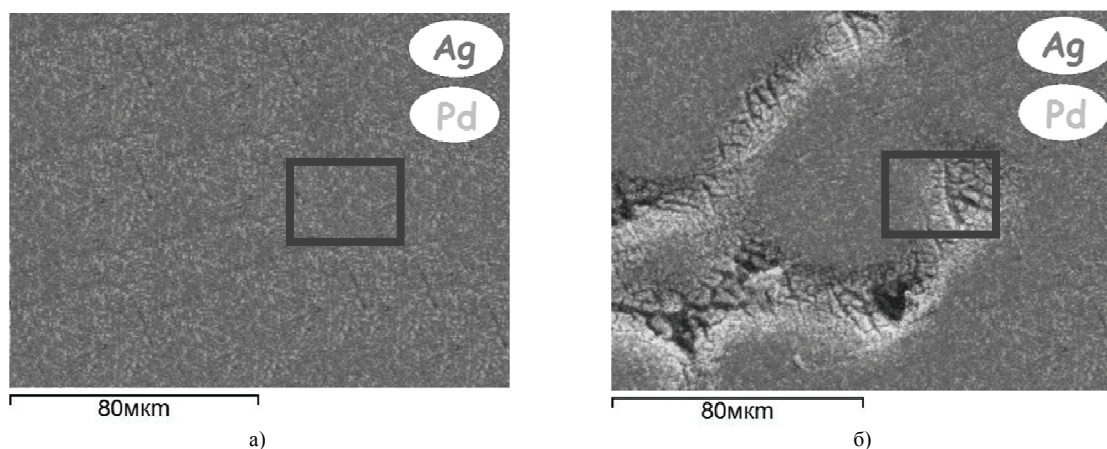
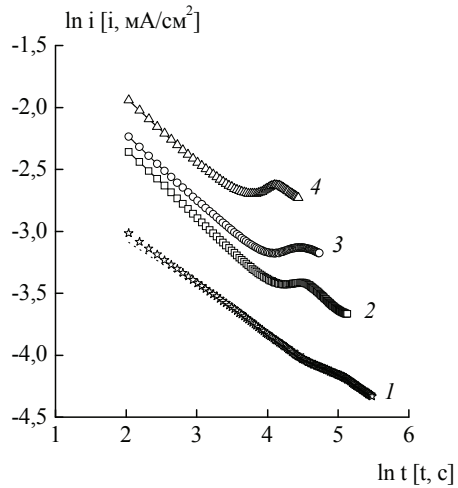
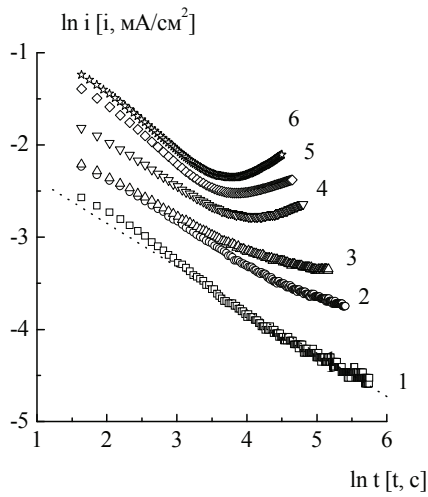


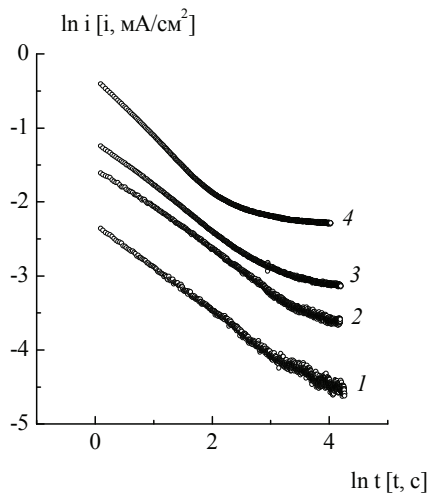
Рис. 3. СЭМ-микрофотографии поверхности сплава Ag8Pd до (а) и после (б) закритического ( $\Delta E_{\text{кр}} = 100$  мВ,  $Q \approx 75 q_{\text{кр}}$ ) селективного растворения в нитратном растворе. Элементный состав выделенной области поверхностного слоя по данным энергодисперсионного анализа: а) – 92 ат. % Ag, 8 ат. % Pd; б) – 68 ат. % Ag, 32 ат. % Pd



а)

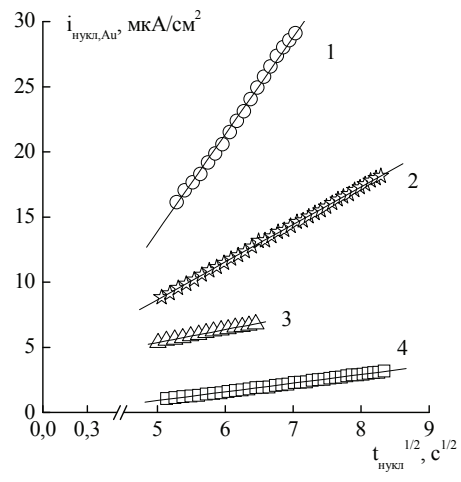


б)

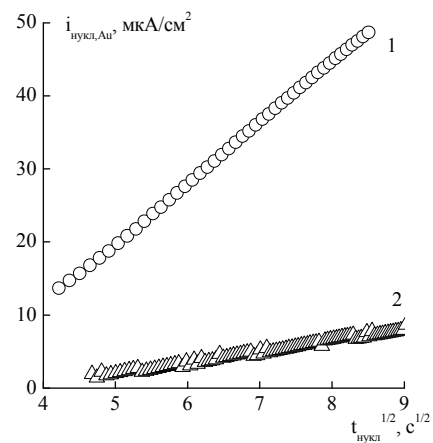


в)

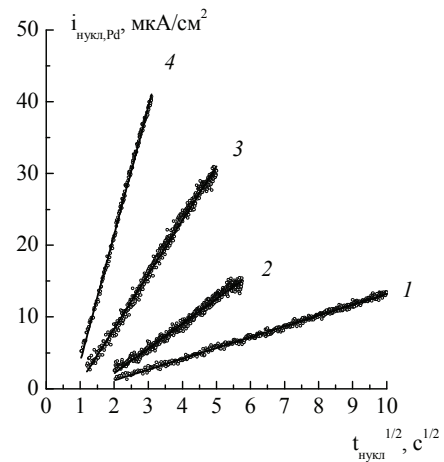
**Рис. 4.** Хроноамперограммы анодного растворения сплавов: а) – Ag5Au в 0,1 М NaNO<sub>3</sub> + 0,001 М HNO<sub>3</sub> + 0,001 М AgNO<sub>3</sub> при  $E_{кр} = 770$  мВ (1) и  $\Delta E_{кр} = 10$  (2), 20 (3), 30 (4) мВ; б) – Cu4Au в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5·10<sup>-4</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 М CuSO<sub>4</sub> при  $E_{кр} = 328$  мВ (1) и  $\Delta E_{кр} = 10$  (2), 20 (3), 30 (4), 35 (5, 7) и 40 (6) мВ; в) – Ag4Pd в 0,1 М KNO<sub>3</sub> + 10<sup>-3</sup> М AgNO<sub>3</sub> + 10<sup>-3</sup> М HNO<sub>3</sub> при  $E_{кр} = 703$  мВ (1) и  $\Delta E_{кр} = 10$  (2), 20 (3) и 40 мВ (4)



а)



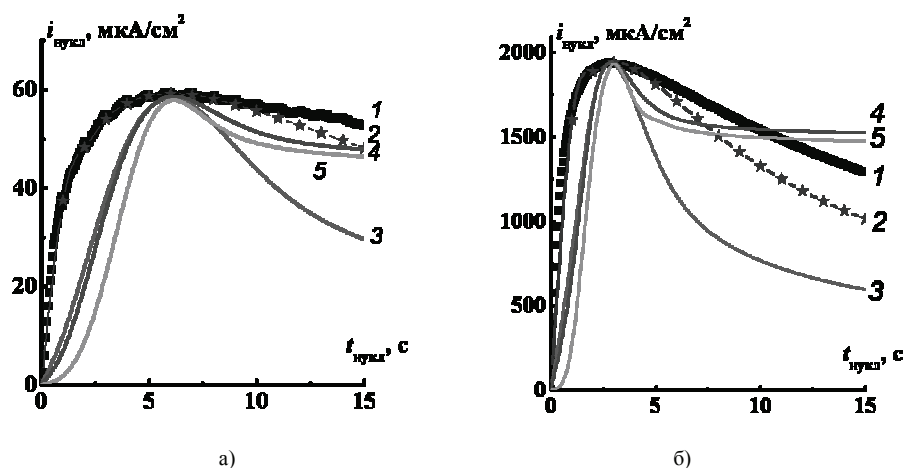
б)



в)

**Рис. 5.** Токвые транзиенты нуклеации: а) – золота при СР сплавов Ag10Au (1, 3), Ag15Au (2) и Ag15Au0,5Ni (4) при  $\Delta E_{кр} = 40$  мВ в нитратном растворе без ПАОВ (1, 2, 4) и в присутствии 0,001 М валериановой кислоты (3); б) – золота при СР сплава Cu4Au при  $\Delta E_{кр} = 35$  мВ в сульфатном растворе без ПАОВ (1), а также в присутствии 0,001 М бензойной кислоты (2); в) – палладия при СР сплавов Ag8Pd (1) и Ag4Pd (2–4) при  $\Delta E_{кр} = 40$  (2), 50 (1, 3) и 60 мВ (1, 2) в нитратном растворе, перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией центров зародышеобразования





**Рис. 6.** Токовые транзисты нуклеации палладия при СР сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) в нитратной среде при  $\Delta E_{кр} = 100$  мВ и  $Q = 1000q_{кр}$ , полученные экспериментально с учетом степени развития поверхности (1) и рассчитанные в рамках моделей 3D-нуклеации с мгновенным зарождением и диффузионным ростом (2), прогрессирующим зарождением и диффузионным ростом (3), мгновенным зарождением и кинетическим ростом (4), прогрессирующим зарождением и кинетическим ростом (5)

В отличие от состава сплава, влияние которого выражено слабо, рост превышения потенциала над критическим заметно увеличивает скорость рекристаллизации. Это указывает на определяющую роль селективного растворения в кинетике фазообразования. Именно ионизация электроотрицательного компонента приводит к резкому увеличению концентрации вакансий и ад-атомов благородного металла в поверхностном слое сплава. Обратный эффект оказывают добавление в раствор органических кислот и легирование сплава добавками титана, никеля, кремния, что играет немаловажную роль в защите сплавных материалов от селективной коррозии в агрессивных окислительных средах. Видимо, легирующий компонент, образуя оксиды, способствует снижению подвижности ад-атомов благородного металла, а адсорбция поверхностно-активных веществ приводит к снижению концентрации потенциальных центров зародышеобразования.

Заключение о поверхностно-диффузионной природе лимитирующей стадии рекристаллизационного процесса подтверждается и с учетом морфологического развития поверхностного слоя, причем даже в более широком интервале времени. Кроме того, только после поправки на относительный фактор шероховатости токовый транзист фазообразования принимает характерную форму кривой с выраженным максимумом (рис. 6), сопоставление которой с расчетными модельными зависимостями снова приводит к выводу о контроле процесса со стороны латерального массопереноса с мгновенной активацией центров зародышеобразования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодное фазообразование золота и палладия в ходе закритического селективного растворения сплавов с серебром и медью контролируется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов Au и Pd к растущему 3D-зародышу в условиях мгновенной активации центров гетерогенного зародышеобразования. По мере

роста анодного потенциала относительно критического скорость процесса увеличивается, в то время как микролегирование сплава пассивирующими добавками, а также введение поверхностно-активных органических кислот в раствор оказывает обратный эффект.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopedia of electrochemistry: corrosion and oxide films / ed. A.J. Bard, M. Stratmann, G.S. Frankel. Wiley-VCH, 2007. 745 p.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Конорашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
3. Comparison between dealloyed PtCo3 and PtCu3 cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells // Z. Yu [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 19877-19885.
4. Zhang J., Liu P., Ma H., Ding Y. Nanostructured porous gold for methanol electro-oxidation // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 10382-10388.
5. Hakamada M., Nakano H., Furukawa T., Takahashi M., Mabuchi M. Hydrogen storage properties of nanoporous palladium fabricated by dealloying // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 868-873.
6. Li W., Ma H., Huang L., Ding Y. Well-defined nanoporous palladium for electrochemical reductive dechlorination // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 13. P. 5565-5568.
7. Козадыоров О.А., Введенский А.В. Анодное селективное растворение гомогенных сплавов: твердофазный диффузионный режим // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 1. С. 5-15.
8. Зарцын И.Д. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 883-891.
9. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 123 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Kozadyorov O.A. ANODIC SELECTIVE DISSOLUTION OF HOMOGENEOUS GOLD AND PALLADIUM ALLOYS WITH COPPER AND SILVER: SURFACE DEVELOPMENT AND HETEROGENEOUS NUCLEATION

Kinetic laws of the nucleation step of phase transformation of gold and palladium in the morphologically unstable surface layer of Ag-Au, Cu-Au and Ag-Pd alloys, subjected to selective dissolution in acid medium at supercritical conditions of anodic polarization, are established.

*Key words:* selective dissolution of alloys; surface development; phase transformation; heterogeneous nucleation.