УДК 541. 138

ЭФФЕКТЫ ГАЗОФАЗНОЙ З**D**-НУКЛЕАЦИИ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ Н₃О⁺ НА ЗОЛОТЕ, СЕРЕБРЕ, МЕДИ И СПЛАВАХ Ag-Au, Cu-Au. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

© 2007 И. А. Гуторов, А. В. Введенский, Н. Б. Морозова

Воронежский государственный университет Поступила в редакцию 21.09.2007

Экспериментально, методом катодной хроноамперометрии, подтверждено наличие кинетических затруднений в течении стадии газофазной 3D-нуклеации в ходе реакции выделения водорода на меди, серебре, золоте и сплавах систем Cu-Au, Ag-Au из сернокислых водных растворов. Установлено, что образование зародыша газового пузырька лимитируется поверхностной диффузией молекулы (или ад-атома) водорода, а активация потенциальных центров нуклеации осуществляется мгновенно. Выявлено влияние перенапряжения, состава сплава и среды на параметры нуклеации.

введение

В данной работе, опираясь на результаты теоретического исследования [1], проведено экспериментальное изучение эффекта газофазной нуклеации в кинетике реакции катодного выделения водорода из водных растворов H_2SO_4 на меди, серебре, золоте и бинарных сплавах систем Cu-Au, Ag-Au в широком интервале их составов, перенапряжений и концентраций серной кислоты.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Использована стеклянная ячейка с разделенными шлифом пространствами рабочего и вспомогательного Pt(Pt)-электродов. После размещения всех электродов и продувки ячейки х.ч. аргоном ее заполняли раствором 0,5М H₂SO₄ (о.с.ч.) на бидистилляте и не менее 2,5 часов деаэрировали продувкой аргона. Электродом сравнения служила пластина из Pt(Pt), находящаяся в непосредственной близости от рабочего электрода. После предварительной катодной поляризации (30 мин.), сопровождаемой пропусканием через раствор очищенного газообразного водорода, на Pt(Pt) устанавливался потенциал равновесного водородного электрода (р.в.э.), который сохранялся практически неизменным в течение всего периода измерений. Потенциал Pt(Pt)-электрода сравнения периодически контролировали по медносульфатному электроду. Последний был реализован в отдельном сосуде с 0,5M $CuSO_4$ + 0,5M H_2SO_4 , соединяющимся с рабочим пространством ячейки капилляром Луггина. В ряде опытов кислотность раствора меняли, используя раствор (0,5 - x)М H₂SO₄ + xM Na₂SO₄.

Поликристаллические сплавы Cu-Au и Ag-Au с атомной долей Au от 15 до 80 ат% (чистота Cu, Ag и Au — 99,99 мас%) получали в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомолизирующим отжигом и закалкой. Рабочие электроды, изготовленные из серебра, золота и их сплавов, армировали в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы, механически зачищали, полировали на замше с водной суспензией MgO и тщательно промывали бидистиллятом.

Перед опытом электроды в течение 30 мин. подвергали катодной предполяризации при потенциале на –0,13 В отрицательнее потенциала р.в.э., не прекращая пропускать H_2 через ячейку. После прекращения катодной предполяризации на рабочем электроде обычно также устанавливался равновесный потенциал водородного электрода, поскольку разность потенциалов между рабочим и Pt(Pt)-электродом сравнения практически равнялась нулю. Данная процедура подготовки к опыту обеспечивает возможность проведения *i*,*t*-измерений в режиме $\eta = const.$

Серию хроноамперограмм, последовательно снятых при разных η в интервале –(0,05÷0,45) В с шагом 0,02 В, получали при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC — Сотраст. Перед снятием первой (и каждой последующей) *i,t*-кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение трех минут при $\eta = 0$ В. Токи нормировали на единицу истинной поверхности электрода, используя предварительно найденный по [2] фактор шероховатости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные хроноамперограммы, полученные на Си, Ад, Аи и сплавах Си-Аи, Ад-Аи, в растворах H₂SO₄ различной концентрации схожи по форме (рис. 1). Пока перенапряжение РВВ невелико, начальный резкий спад тока быстро сменяется выходом на практически постоянный уровень і... Однако по достижении определенного граничного значения η_{1} , положение которого несколько зависит от природы катода и концентрации серной кислоты (рис. 2), на *i*,*t*-кривых возникает характерный максимум, причем тем раньше, чем выше перенапряжение. Дальнейший рост *n* приводит к появлению осцилляций тока, при этом на катоде наблюдается образование и отрыв достаточно больших газовых пузырьков. Со временем токи все же стабилизируются, при этом наклоны построенных по ним линейных η , lgi, -кривых на всех электродах лежат в интервале 0,10÷0,12В.



Рис. 1. Хроноамперограммы катодного выделения водорода.



Рис. 2. Влияние состава сплава (*a*) и концентрации ионов H_3O^+ в растворе серной кислоты (*б*) на величину граничного перенапряжения η_b .



Рис. 3. Хроноамперограммы катодного выделения водорода при $\eta < \eta_b$.

Область $\eta < \eta_b$. Полученные здесь хроноамперограммы на всех электродах достаточно надежно спрямляются лишь в координатах Коттреля $i \sim t^{-1/2}$, отвечающих нестационарной объемной диффузии (рис. 3). Тем не менее, экстраполяции токов в начало координат при $t^{-1/2} \rightarrow 0$ не наблюдается, а значения токов, отсекаемых при этом на оси ординат, закономерно увеличиваются с ростом перенапряжения. По всей видимости, фиксируемый ток суммируется из токов выделения водорода и восстановления кислорода, всегда присутствующего в следовых количествах даже в тщательно деаэрированных растворах:

$$i(t;\eta) = i_{O_{\gamma}}(t) + i_{H}(t;\eta).$$
⁽¹⁾

Если восстановление кислорода протекает в режиме предельного тока нестационарной диффузии, то $i_{O_2}(t) = at^{-1/2}$ и не должен зависеть от η , природы катода и концентрации серной кислоты. Это собственно и наблюдается — зависимости $i \sim t^{-1/2}$ с ростом η смещаются практически параллельно (рис. 3), а, следовательно, a = const; при смене катода и изменении $c_{H_2SO_4}$ данный параметр остается неизменным. Напротив, значения $i_{\rm H}$ во времени почти не изменяются (что уже косвенно

следует из линейности *i*, $t^{-1/2}$ -характеристик), поскольку при $\eta < \eta_b$ эффекты газофазной 3D-нуклеации либо не проявляются, либо выражены крайне слабо. Катодные кривые, построенные по токам $i_{\rm H}(0)$, спрямляются в полулогарифмических координатах с наклоном $d\eta/d \lg i_{\rm H}(0)$, близким к тафелеву для замедленного процесса Фольмера, что согласуется с данными [3—8].

Среднее значение параметра *a*, отвечающее выбранным условиям деаэрации раствора, составляет 1,230±0,087 мкА · c^{1/2}/см². Эта величина была использована для последующей корректировки, с привлечением (1), измеряемых токов на вклад i_{O_2} в интервале перенапряжений $\eta > \eta_b$, где $i_{\rm H}$ уже меняется во времени.

Область $\eta > \eta_b$. Обработке по характеристическим координатам, представленным в табл. 1 по [1], подвергнуты участки $i_{\rm H}$, t-кривых, рассматриваемые до максимума. Оказалось, что хроноамперограммы, полученные при разных перенапряжениях на разных электродных системах и в растворах с различной концентрацией Н₂SO₄, достаточно надежно могут быть линеаризованы лишь в координатах (42) из [1], соответствующих модели газофазной 3D-нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом и мгновенной активацией активных центров, (т.е. при v = 0) причем как с учетом, так и без учета эффекта перекрывания зародышей (рис. 4). Допущение о доминирующем кинетическом контроле роста не подтверждается, поскольку коэффициент корреляции спрямленных *i*_и,*t*-кривых несколько ниже. Модели, отвечающие прогрессирующему росту газовых зародышей (v = 1), должны быть отвергнуты по результатам графического анализа, ибо хроноамперограммы вообще не спрямляются в соответствующих координатах.

Исходя из полученных данных, в модель начального этапа формирования зародыша газовой фазы в условиях мгновенной активации активных центров внесены уточнения, касающиеся возможной реализации смешанного диффузионно-кинетического контроля процесса роста. Исходным

Таблица 1

системы	Х _{ли} , ат.%							
	0	15	30	40	50	60	80	100
Cu-Au	0,087	0.115	0.125	0.117	0.113	0.104	0.128	0.093
Ag-Au	0.067	0.091	0.075	0.084	0.074	0.101	0.092	0.093

Влияние состава сплава на параметр $(dlgA_4/d\eta)^{-1}$, В

служит выражение (38) работы [1], преобразованное к виду:

$$J_{nucl}(t) = 2\pi \frac{\rho}{M} n_0 S_0 \mathbf{v}_R(t) \left[\int_0^t \mathbf{v}_R(t') dt' \right]^2.$$
(2)

Найдено, что при сопоставимых скоростях стадий диффузионного подвода молекулы H₂ (или атома H) и их встраивании в зародыш для скорости радиального роста справедливо выражение:

$$\mathbf{v}_{R}(t) = \vec{k} \, \frac{M}{\rho} c_{\mathrm{H}_{2}}^{0} \, \frac{1}{1 + (t/t_{1})^{1/2}}, \qquad (3)$$

где параметр $t_1 = D_s / (\vec{k}l)^2 k_D$. При $t \ll t_1$ реализуется кинетический режим роста и (3) совпадает с (17) из [1]; когда $t \gg t_1$, выполняется диффузионный режим и (3) переходит в (18) из [1] с учетом различия в виде k_D , отраженном в формулах (19) и (43) из данной работы. Подставив (3) в (2), проведя интегрирование и привлекая (22) из [1], получим окончательно:

$$i_{\rm H}(t) = i_{\rm H}(0) + A_4 \frac{t_1^{1/2} \left[\left(t/t_1 \right)^{1/2} - \ln \left(1 + \left(t/t_1 \right)^{1/2} \right) \right]^2}{1 + \left(t/t_1 \right)^{1/2}}, \quad (4)$$

где по-прежнему $A_4 = 2F \frac{\rho}{M} \gamma_0 (k_D D_s)^{1/2}$. Асимптотами хроноамперограммы (4) являются формулы (41) — при $t \ll t_1$ и (42) — при $t \gg t_1$ (обе из работы [1]), адаптированные для случая v = 0.

Точный графический анализ (4) невозможен. Однако исходя из допущения, что диффузионный контроль стадии роста является все же преобладающим, из-за чего $(t/t_1)^{1/2} \gg \ln(1 + (t/t_1)^{1/2})$, формулу (4) можно свести к виду, пригодному для графической обработки:

$$\frac{t}{i_{H}(t) - i_{H}(0)} = \frac{t_{1}^{1/2}}{A_{4}} + \frac{t^{1/2}}{A_{4}} \,. \tag{5}$$

Видно, что (5) сводиться к формуле (42) из [1], если $t_1 \rightarrow 0$. Качество спрямления $i_{\rm H^3}t$ -зависимостей в указанных координатах для всего массива данных, полученных при разных η , $X_{\rm Au}$ и $c_{\rm H_2SO_4}$, оказалось несколько выше (рис. 5), на что указывают более высокие значения коэффициента R^2 . В то же время оценить значения t_1 из отрезка, отсекаемого на оси ординат, оказалось невозможным, ибо фактически имеет место экстраполяция линеаризованных по (5) кривых спада тока в начало координат при $t^{1/2} \rightarrow 0$. То же следует из более точного численного анализа $i_{\rm H^3}$ -зависимости по уравнению (4): при всех катод-



Рис. 4. Токи катодного выделения водорода из раствора (0,5 - x)М H₂SO₄ + xМ Na₂SO₄ полученные при $\eta > \eta_b$ и линеаризованные в координатах, отвечающих диффузионному режиму мгновенной 3D-нуклеации.



Рис. 5. Катодные хроноамперограммы в координатах отвечающих смешанному диффузионно-кинетическому режиму мгновенной 3D-нуклеации.

ных потенциалах значение *t*₁ оказалось практически равным нулю. Таким образом, можно считать, что рост 3D-зародыша пузырька водорода лимитируется диффузионной стадией подвода H₂ или H.

Вне зависимости от природы изученных электродных систем параметр A_4 увеличивается с ростом η и $\,c_{_{\rm H^+}}^{}$, при этом зависимости $\lg\!A_4^{}$ от η и $\lg\,c_{_{\rm H^+}}^{}$ оказались линейными (рис. 6). Значения параметра $d \lg A_4/d \lg c_{\mathrm{H}^+}$ для разных металлов близки: 5.15 ± 0.37 (Åg); 3.95 ± 0.28 (Cu) и 4.98 ± 0.35 (Au). Неслишком существенно и влияние состава Си-Аи и Ag-Au сплавов (при $\eta = const$), особенно в области $X_{A_{11}} \leq 0.6$, хотя для сплавов с более высоким содержания золота характерно почти линейное снижение величины А, с ростом атомной доли золота. На параметр $(dlgA_4/d\eta)^{-1}$ как состав сплава, так и природа электрохимического компонента почти не влияет (табл. 1); среднее значение составляет 0.11 ± 0.08 В и 0.086 ± 0.06 В для систем Cu-Au и Ад-Ац, соответственно.

Анализ показывает, что воздействие η , X_{Au} и $c_{H_2SO_4}$ на A_4 может быть реализовано через плотность активных центров нуклеации n_0 , коэффициент поверхностной диффузии и концентрацию диффузанта (H_2 или H); более детально эта проблема не изучалась.



Рис. 6. Зависимость параметра A_4 от $\eta - (a)$ и $c_{H+} - (b)$.

выводы

1. Кинетические затруднения в протекании стадии 3D-нуклеации в ходе реакции катодного выделения водорода на серебре, меди и их бинарных сплавах с золотом существуют и могут быть выявлены на начальной стадии процесса методом катодной хроноамперометрии, но лишь после того, как будет превышено некоторое критическое перенапряжение реакции.

2. Образование зародыша газового пузырька лимитируется поверхностной диффузией молекулы (или ад-атома) водорода; вклад стадии встраивания частицы в растущий зародыш в фазовое перенапряжение ничтожно мал.

3. Активация потенциальных центров 3D-нуклеации, природа которых на данный момент неизвестна, осуществляется мгновенно после начала катодной поляризации.

4. Эффект перекрывания растущих пузырьков водорода на поверхности катода в кинетике 3Dнуклеации практически не выявляется, что свидетельствует об отрыве пузырьков до наступления ограничений по площади реакционной зоны.

5. Состав Си-Аи и Аg-Аи сплавов, природа электроотрицательного компонента, концентрация сернокислого раствора и катодное перенапряжение влияют, хотя и в разной степени, на параметры газофазной 3D-нуклеации, однако кинетика процесса сохраняется неизменной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF (США), грант VZ-010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуторов И.А., Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Эффекты газофазной 3D-нуклеации в кинетике электровосстановления H₃O⁺ на золоте, серебре, меди и сплавах Ag-Au, Cu-Au. I. Теоретический анализ // Конденсировенные среды. 2007. Т. 9. № 3. С. 199—203.

2. Щеблыкина Г.Е. // Защита металлов. 1998. Т.34. №1. С. 11—14.

3. *Gossner K., Loeffler C.* // Z. Phys. Chem. (Nene Folge). 1963. Bd. 37. S. 115—122.

4. *Kuhn A.T., Byrne M.* // Electrochim. Acta. 1971. V.16. P. 391—399.

5. Cachet C., Keddam M., Mariotte V., Wiart R. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. №18. P. 2743—2750.

6. Быстров В.И., Кришталик Л.И. // Электрохимия. 1967. Т.З. № 11. С.1345—1350.

7. *Enyo M.* // J. Res. Just. Catakysis Hokk. Univ. 1982. V. 30. №11. P. 11—24.

8. Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.461. P. 76-79.