

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ И ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ ИМПУЛЬСНЫМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 О. А. Козадеров, И. А. Гуторов, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 09.02.2011 г.

**Аннотация.** Разработан метод определения парциальных потоков фазообразования и фарадеевского процесса на твердом электроде при катодной и анодной поляризации. На примере реакции выделения водорода на переходных металлах и анодного селективного растворения гомогенных золотосодержащих сплавов выявлен эффект гетерогенной газо- и твердофазной нуклеации в кинетике брутто-процесса. Найдено, что нуклеационная стадия в обеих модельных реакциях контролируется латеральной диффузией ад-атома к растущему трехмерному зародышу новой фазы, при этом активация потенциальных центров зародышеобразования протекает мгновенно. Добавление поверхностно-активных веществ в раствор электролита снижает скорость нуклеации, однако не изменяет кинетическую ситуацию в целом.

**Ключевые слова:** фазовые превращения, реакция выделения водорода, селективное растворение сплавов, гетерогенная нуклеация, хроноамперометрия.

### ВВЕДЕНИЕ

Образование новой фазы на электроде при определенных условиях может лимитировать электрохимический процесс в целом. Такая ситуация часто реализуется, например, при катодном электроосаждении металлов и сплавов [1], а также при их анодном электроокислении в щелочных средах [2]. Кинетика фазообразования, в основном, изучается в рамках детерминированных моделей роста двумерного (2D) и трехмерного (3D) зародыша новой фазы. Предполагается, что активация центров образования этих зародышей может происходить одновременно (мгновенно) либо в прогрессирующем режиме, когда концентрация этих центров непрерывно увеличивается во времени. Процесс фазообразования в большинстве случаев является нестационарным, а потому основной метод его изучения — хроноамперометрия [1].

При изучении кинетики процесса, контролируемого образованием новой фазы, экспериментальные временные  $i, t$ -зависимости тока (так называемые транзиентные токи, transient currents в англоязычной литературе) перестраивают в координатах, критериальных для различных детерминированных моделей нуклеации. Затем определяют лимитирующую стадию процесса (которой может быть, например, диффузия ад-атома к зародышу

или встраивание ад-атома в растущий зародыш) и ее кинетические параметры.

Ситуация существенно осложняется, если фазообразование протекает одновременно с нестационарным электрохимическим процессом на электроде. В этом случае общая скорость процесса зависит от потоков двух одновременных стадий, т. е.  $i(t) = f[J_{\text{нукл}}(t); J_{\text{эп}}(t)]$ . Возникает проблема разделения парциальных нестационарных потоков нуклеации/роста новой фазы  $J_{\text{нукл}}(t)$  и электродной реакции  $J_{\text{эп}}(t)$ .

Так, в ходе катодной реакции выделения водорода (РВВ) образование газового пузырька  $\{H_2^{3D}\}_n$  из  $n$  молекул  $H_2$  в общем случае осложняется, очевидно, фарадеевским восстановлением ионов  $H^+$ , абсорбцией атомарного водорода материалом катода, адсорбцией молекул  $H_2$  с их растворением в жидкой фазе электролита, а также поверхностной диффузией ад-атомов  $H_{\text{адс}}$  либо молекул  $H_2$ .

Фазообразование зачастую осложняется одновременной электродной реакцией и при анодной поляризации. Так, нуклеация идет параллельно с диффузионным массопереносом, например, при анодном селективном растворении (СР) гомогенного металлического А,В-сплава. Действительно, окисление электроотрицательного металла А протекает в режиме взаимной диффузии и приводит к

образованию огромного числа неравновесных вакансий  $\square_{(s)}$  в поверхностном слое сплава. При этом образуется метастабильный нанопористый слой, состоящий из практически чистого, но энергонасыщенного электроположительного металла  $V^*$ . Стабилизация этого слоя обеспечивается фазовой перегруппировкой, т. е. рекристаллизацией адатомов вначале в зародыш новой фазы  $V^{3D}$ , а затем в собственную фазу  $V^0$ . При этом электродная поверхность претерпевает значительные морфологические изменения: идет ее развитие [3—5].

Процессы газофазного и твердофазного фазообразования при РВВ и СР, несмотря на существенные отличия в природе участников и механизме реакции, принципиально сходны в следующем. Фазовая перегруппировка как молекул  $H_2$ , так и атомов металла  $V$  в собственную фазу возможна лишь по достижении некоторого критического перенапряжения  $\eta_{кр}$ . При катодном РВВ этому перенапряжению, видимо, отвечает достижение критического размера зародыша новой фазы  $\{H_2^{3D}\}_{n=n_{кр}}$ . В ходе анодного СР при  $\eta = \eta_{кр}$  достигается критическая вакансионная дефектность поверхностного слоя растворяющегося сплава [5].

**Задачи работы:**

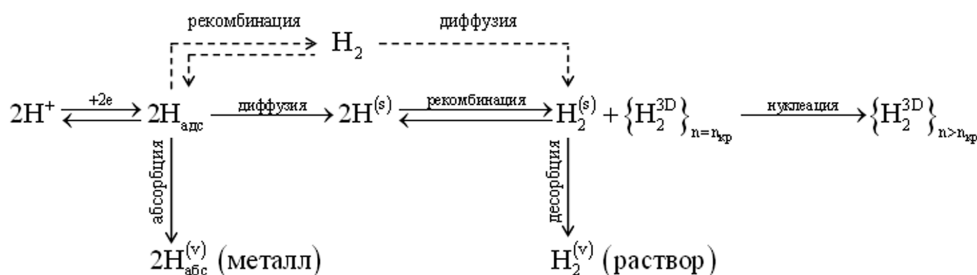
1. Теоретический анализ баланса потоков газофазной (при РВВ) или твердофазной (при СР) нуклеации и электродной реакции при потенциостатической поляризации, а также разработка процедуры разделения парциальных транзиентных токов этих процессов.

2. Экспериментальное выявление эффектов гетерогенных нуклеационных процессов в кинетике катодного выделения водорода на переходных металлах (Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt) из водных сульфатных растворов и анодного селективного растворения Ag, Au- и Cu, Au-сплавов в кислых средах.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Реакция катодного выделения водорода.**

Пусть процесс протекает по наиболее вероятному маршруту Фольмера-Тафеля и может быть представлен следующей схемой:



Здесь индексы (s) и (v) отвечают положению молекулы  $H_2$  или ад-атома  $H$  непосредственно у поверхности зародыша критического ( $n_{кр}$ ) или за-критического ( $n > n_{кр}$ ) размера и в объеме раствора (металла) соответственно. Стадия Фольмера рассматривается кинетически обратимой. Предполагается, что образованию молекулы  $H_2^{(s)}$  (а значит, и газового пузырька  $\{H_2^{3D}\}$ ) может предшествовать поверхностная диффузия ад-атома  $H_{\text{адс}}$  или молекулы  $H_2$  (пунктир).

Баланс потоков разряда/ионизации ( $J_{H^+}$ ), рекомбинации ( $J_{\text{рек}}$ ), десорбции молекул  $H_2$  ( $J_{\text{дес}}$ ), абсорбции атомарного водорода ( $J_{\text{абс}}$ ) и газофазной нуклеации ( $J_{\text{нукл}}$ ) определяет изменение числа молей  $n_{H_2}$  и  $n_{H_{\text{адс}}}$  во времени:

$$\frac{dn_{H_2}(t)}{dt} = J_{\text{рек}}(t) - J_{\text{дес}}(t) - J_{\text{нукл}}(t), \quad (1)$$

$$\frac{dn_{H_{\text{адс}}}(t)}{dt} = 2J_{H^+}(t) - 2J_{\text{абс}}(t) - J_{\text{рек}}(t). \quad (2)$$

Примем общие условия квазистационарности для стадий разряда/ионизации и рекомбинации:

$$\frac{dn_{H_2}(t)}{dt} \approx 0; \quad \frac{dn_{H_{\text{адс}}}(t)}{dt} \approx 0.$$

Кроме того, предположим  $J_{\text{дес}} \cong \text{const}$  и  $J_{\text{абс}} \cong \text{const}$ . В таком случае из уравнений (1) и (2) получим:

$$J_{H^+}(t) = J_{\text{абс}} + \frac{J_{\text{дес}}}{2} + \frac{J_{\text{нукл}}(t)}{2}. \quad (3)$$

Принимая, что плотность тока катодной поляризации дается соотношением:

$$i_H(t) = \frac{2F \cdot J_{H^+}(t)}{S_0}, \quad (4)$$

где  $S_0$  — площадь катода, запишем хроноамперограмму РВВ в соответствии с (3) в следующей форме:

$$i_H(t) = i_H(0) + i_{\text{нукл}}(t). \quad (5)$$

Здесь  $i_H(0) = \frac{2F}{S_0} \left[ J_{\text{абс}} + \frac{J_{\text{дес}}}{2} \right]$  — ток разряда ионов  $H^+$  в момент начала нуклеационного процес-

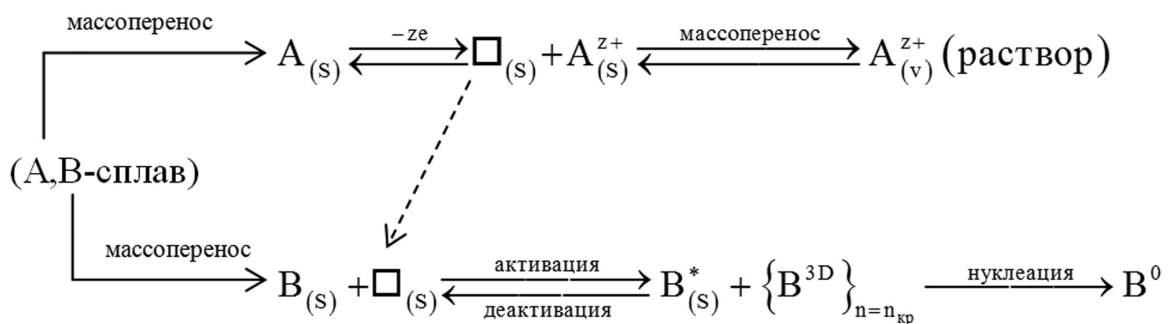
са  $t=0$ , когда ток нуклеации водорода  $i_{\text{нукл}}(t) = \frac{F \cdot J_{\text{нукл}}(t)}{S_0}$  равен нулю. Таким образом, вне зависимости от природы частицы ( $\text{H}_{\text{адс}}$  или  $\text{H}_2$ ), перемещающейся по поверхности катода к растущему пузырьку водорода, уравнение хроноамперограммы содержит независимую нуклеационную составляющую  $i_{\text{нукл}}(t)$ . Найти ее нетрудно, экстраполируя экспериментальную  $i_{\text{н}}, t$ -зависимость к  $t \rightarrow 0$  и выделяя  $i_{\text{н}}(0)$ :

$$i_{\text{нукл}}(t) = i_{\text{н}}(t) - i_{\text{н}}(0). \quad (6)$$

Явный вид зависимости  $i_{\text{нукл}}(t)$  можно установить, принимая, что известные закономерности 3D-нуклеации и роста зародышей твердой фазы на инертной подложке в условиях потенциостатической поляризации [1] применимы к процессу образования пузырьков газовой фазы. В таком случае спрямление экспериментальных  $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых в критериальных координатах медленной 3D-нуклеации (табл. 1) позволяет выявить природу ограничений процесса и характер активации потенциальных центров.

Тангенс угла наклона линейного участка перестроенной хроноамперограммы  $di_{\text{нукл}}/dt^n = K$  равен эффективной константе скорости нуклеационного процесса. Параметр  $K$  зависит от константы скорости стадии встраивания частицы в растущий зародыш (в кинетическом режиме роста) или коэффициента поверхностной диффузии молекулы  $\text{H}_2$  (в диффузионном режиме роста), а также от плотности центров нуклеации и поверхностной концентрации  $\text{H}_{\text{адс}}$  или  $\text{H}_2$ .

**Анодное селективное растворение сплавов.** Примем, что растворение гомогенного А,В-сплава осложняется твердофазным массопереносом компонентов и может быть описано следующей схемой:



**Таблица 1.** Координаты линеаризации  $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых для различных моделей газовой и твердофазной нуклеации 3D-зародышей [1]

Режим роста	Активация центров зародышеобразования	
	мгновенная	непрерывная
Кинетический	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^2$	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^3$
Диффузионный	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^{1/2}$	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^{3/2}$

Здесь индексы (s) и (v) характеризуют поверхность и объем сплава (раствора) соответственно. Предположим, что сплав растворяется селективно при закритических перенапряжениях  $\eta > \eta_{\text{кр}}$  и зарядах  $q > q_{\text{кр}}$ , когда восстановлением ионов  $\text{A}^{z+}$  можно пренебречь. При этом в поверхностном слое, насыщенном неравновесными вакансиями  $\square_{(s)}$ , ад-атомы  $\text{B}_{(s)}$  квазиобратимо переходят в активированное состояние, получают возможность перегруппировываться с образованием трехмерных зародышей критического размера, а затем островков собственной фазы  $\text{B}^0$ . Кинетические затруднения предполагаются связанными с необратимой стадией нуклеации/роста этой фазы. Система уравнений массообмена по частицам  $\text{A}_{(s)}$ ,  $\text{B}_{(s)}$  и  $\text{B}_{(s)}^*$  в таком случае примет вид:

$$-\frac{dn_{\text{A}(s)}}{dt} = J_{\text{масс,А}}(t) - J_{\text{ион}}(t), \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{B}(s)}}{dt} = J_{\text{масс,В}}(t) - J_{\text{акт}}(t) + J_{\text{деакт}}(t), \quad (8)$$

$$\frac{dn_{\text{B}(s)}^*}{dt} = J_{\text{акт}}(t) - J_{\text{деакт}}(t) - J_{\text{нукл}}(t). \quad (9)$$

Поток массопереноса  $i$ -го компонента в твердой фазе сплава складывается из потоков диффузии и конвекции [6]:

$$J_{\text{масс},i} = J_{\text{диф},i} + J_{\text{конв},i}$$

которые для электрохимически стабильного металла В направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга, поэтому  $J_{\text{масс},B} = 0$ . Объединяя (8) и (9), учитывая условие квазистационарности селективного растворения по интермедиатам  $dn_{B(s)}^*/dt = 0$ , получим:

$$\frac{dn_{B(s)}}{dt} = -J_{\text{нукл}}(t). \quad (10)$$

В системе А-В-□ число узлов кристаллической решетки постоянно, однако доля вакансий  $x_{\square} \ll x_A + x_B$ , поэтому  $x_A + x_B \approx \text{const}$ . Дифференцируя это выражение по времени, переходя к молям  $n_A$  и  $n_B$  и учитывая (10), получим:

$$\frac{dn_{A(s)}}{dt} = J_{\text{нукл}}(t). \quad (11)$$

Введем парциальный фарадеевский ток растворения А из сплава:

$$i_A(t) = \frac{zF}{S(t)} \cdot J_{\text{ион}}(t). \quad (12)$$

Здесь  $S(t)$  — площадь межфазной границы, изменяющаяся во времени из-за развития электродной поверхности. Однако на начальной стадии селективного растворения, когда фазообразование еще не приводит к значительным морфологическим изменениям, можно считать  $S(t) \approx S_0$ , где  $S_0$  — исходная площадь анода.

Согласно (7) и (11), поток ионизации:

$$J_{\text{ион}}(t) = J_{\text{масс}}(t) + J_{\text{нукл}}(t), \quad (13)$$

следовательно,

$$i_A(t) = i_{\text{масс}}(t) + i_{\text{нукл}}(t), \quad (14)$$

где

$$i_{\text{масс}}(t) = \frac{zF}{S_0} \cdot J_{\text{масс}}(t), \quad (15)$$

$$i_{\text{нукл}}(t) = \frac{zF}{S_0} \cdot J_{\text{нукл}}(t). \quad (16)$$

Согласно имеющимся данным [7—9], изменение  $i_{\text{масс}}$  во времени при докритической анодной потенциостатической поляризации сплава удовлетворяет обобщенному модифицированному уравнению Коттреля:

$$i_{\text{масс}}(t) = \frac{\text{const}}{t^k}, \quad 0 < k < 1. \quad (17)$$

Здесь параметр const включает в себя диффузионную подвижность и концентрацию компонен-

тов сплава. Отклонение  $k$  от теоретического значения 0,5, справедливого для линейной полубесконечной диффузии, наблюдается из-за работы каналов ускоренного массопереноса в твердом теле (межзеренные границы, сетка дислокаций и т. д.), а также вследствие некоторой зависимости коэффициента взаимодиффузии от времени [10].

Показано [11], что кинетика растворения А из сплава какое-то время остается твердофазной диффузионной и при закритических потенциалах, при этом отличие  $S(t)$  от  $S_0$  мало [12], а потому формула (17) должна быть верна при небольших отклонениях  $\Delta\eta = \eta - \eta_{\text{кр}}$ . В этом случае уравнение транзитного тока (14) примет вид:

$$i_A(t) = \frac{\text{const}}{t^k} + i_{\text{нукл}}(t), \quad (18)$$

тогда парциальный ток нуклеации может быть рассчитан по формуле:

$$i_{\text{нукл}}(t) = i_A(t) - \frac{\text{const}}{t^k}. \quad (19)$$

Для поиска кинетической  $i_{\text{нукл}}, t$ -зависимости необходимо:

- перестроить экспериментальную  $i_A, t$ -кривую в двойных логарифмических координатах;
- выявить на ней линейный участок, отвечающий единственному процессу при докритических потенциалах — растворению металла А из сплава и удовлетворяющий уравнению (17);
- определить наклон этого участка ( $k$ ) и значение const, с использованием которых по формуле (17) рассчитать  $i_{\text{масс}}$  для  $t > t_{\text{кр}}$ , где  $t_{\text{кр}}$  — момент начала нелинейного отклонения билигарифмической экспериментальной кривой;
- рассчитать транзитный ток фазообразования  $i_{\text{нукл}}(t > t_{\text{кр}}) = i_A(t > t_{\text{кр}}) - i_{\text{масс}}(t > t_{\text{кр}})$  и построить зависимость  $i_{\text{нукл}}$  от времени фазообразования  $t_{\text{нукл}} = t - t_{\text{кр}}$ .

Кинетический анализ процесса (определение лимитирующей стадии и эффективной константы скорости  $K$ ) следует вести по формулам кристаллизационной кинетики, приведенным в табл. 1.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Реакция катодного выделения водорода.** Использована стеклянная ячейка с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного (Pt(Pt)) электродов. Электродом сравнения служила пластинка из Pt(Pt), на которой реализовали устойчивый потенциал равновесного водородного электрода (р.в.э.). Использовали растворы (0,5– $x$ )

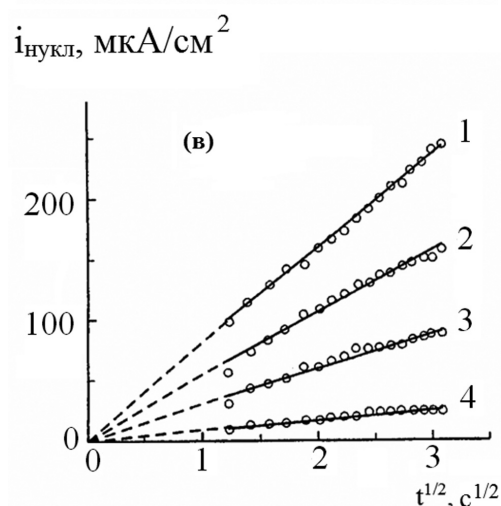
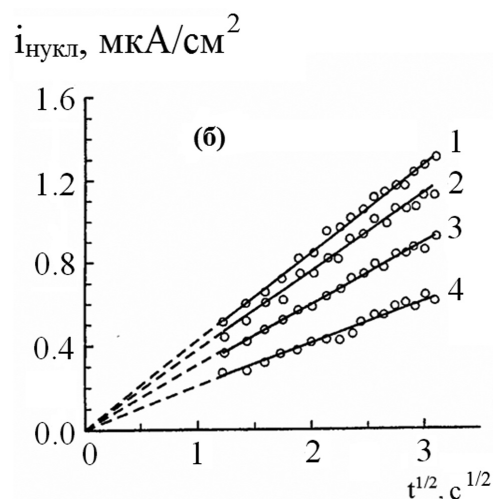
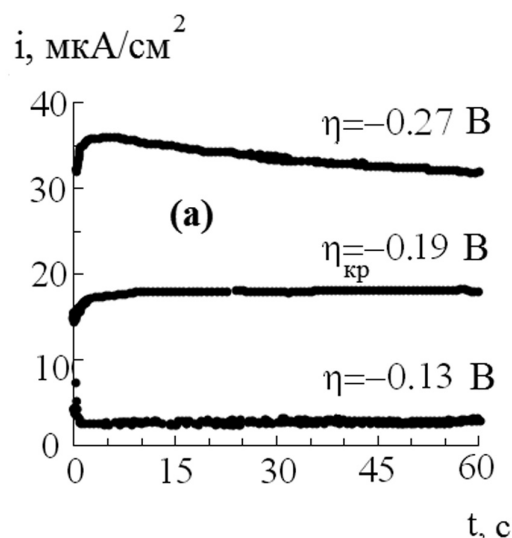
$M H_2SO_4 + x M Na_2SO_4$  ( $x=0 \div 0.45$ ). Рабочие электроды (металлы Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt чистотой 99,99 мас. %) армировали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Перед опытом электроды механически зачищали, полировали на замше с водной суспензией MgO и тщательно промывали бидистиллятом, после чего в течение 30 мин подвергали катодной предполяризации при потенциале на 0,13 В отрицательнее потенциала р.в.э., непрерывно пропуская через ячейку молекулярный водород. Перед снятием  $i, t$ -кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение 3 минут при  $\eta = 0$  В.

**Анодное селективное растворение Au-содержащих сплавов при закритических потенциалах.** Исследования выполнены на поликристаллических Ag,Au- и Cu,Au-сплавах ( $X_{Au} \leq 0,35$ ; получены прямым сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления) в электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами. Деаэрированные аргоном растворы 0,1 М  $NaNO_3 + 0,001$  М  $HNO_3 + x$  М  $AgNO_3$  ( $x=10^{-4} \div 10^{-2}$ ) и 0,05 М  $Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$  М  $H_2SO_4 + y$  М  $CuSO_4$  ( $y=0,01 \div 0,05$ ) не перемешивались. Электрод сравнения — хлоридсеребряный или медносульфатный; вспомогательный электрод — Pt. Для исследования роли поверхностно-активных веществ в кинетике фазовой перегруппировки выбраны бензойная, валериановая и капроновая кислоты, устойчивые к электроокислению на Au в изучаемом диапазоне анодных потенциалов.

Кинетику фазообразования изучали методом хроноамперометрии при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса РС-Сомраст. Токи отнесены к истинной исходной поверхности электрода, значение которой найдено по методике [13].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Реакция выделения водорода.** Нуклеационный максимум на  $i_{нукл}, t$ -кривых, полученных на переходных металлах I и VIII групп в растворах  $H_2SO_4$ , появляется сразу после включения катодной поляризации, но только при определенном критическом перенапряжении  $\eta_{кр}$  (рис. 1а). Участки хроноамперограмм до максимума, рассчитанные по уравнению (6), обработаны по критериальным координатам, представленным в табл. 1. Обнаружено, что транзиентные токи  $i_{нукл}(t)$ , полученные при разных перенапряжениях на различных элект-



**Рис. 1.** Хроноамперограммы катодного выделения водорода на Ag в 0,5 М  $H_2SO_4$  (а); токи катодного выделения водорода, полученные на Pt в 0,4 М  $H_2SO_4 + 0,1$  М  $Na_2SO_4$  (б) при  $\eta = -0,17$  (1);  $-0,15$  (2);  $-0,13$  (3);  $-0,11$  В (4); токи катодного выделения водорода, полученные на Au в  $(0,5 - x)$  М  $H_2SO_4 + x$  М  $Na_2SO_4$  (в) при  $\eta = -0,65$  и  $x = 0,20$  (1); 0,25 (2); 0,30 (3); 0,35 В (4)



**Таблица 2.** Опытные значения параметров  $d\lg K/d\lg c_{H^+}$  и  $(d\lg K/d\eta)^{-1}$ , В

Катод	Параметр	
	$d\lg K/d\lg c_{H^+}$	$(d\lg K/d\eta)^{-1}$ , В
Ni	0,82	0,082
Pd	1,08	0,081
Pt	1,54	0,179
Cu	3,95	0,088
Au	4,63	0,106
Ag	4,42	0,082

тродных системах и в растворах с разной концентрацией серной кислоты, надежно могут быть линеаризованы лишь в координатах, соответствующих модели 3D-нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом зародыша и мгновенной активацией нуклеационных центров (рис. 1б и 1в). Допущение о доминирующем кинетическом контроле роста не подтверждается, поскольку коэффициент корреляции спрямленных  $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых ниже. Модели, отвечающие непрерывному росту газовых зародышей, отвергнуты по результатам графического анализа, ибо хроноамперограммы вообще не спрямляются в соответствующих координатах.

Вне зависимости от природы изученных электродных систем наклон спрямленных зависимостей, равный эффективной константе скорости нуклеации  $K = di_{\text{нукл}}/dt^{1/2}$ , увеличивается с ростом перенапряжения (рис. 1б) и концентрации кислоты (рис. 1в). Зависимости  $\lg K$  от  $\eta$  и  $\lg c_{H^+}$  оказались линейными, при этом параметр  $d\lg K/d\eta$  практически не чувствителен к материалу металлического катода (табл. 2) за исключением платины. Степень влияния  $c_{H^+}$  на  $K$  для переходных металлов I и VIII групп различна: в случае Cu, Ag и Au оно весьма резкое, в отличие от Ni, Pd и Pt (табл. 2). Влияние перенапряжения и концентрации кислоты на константу скорости нуклеации, видимо, сложным образом реализуется через плотность активных центров нуклеации, коэффициент поверхностной диффузии и концентрацию диффузанта ( $H_2$  или  $H_{\text{адс}}$ ).

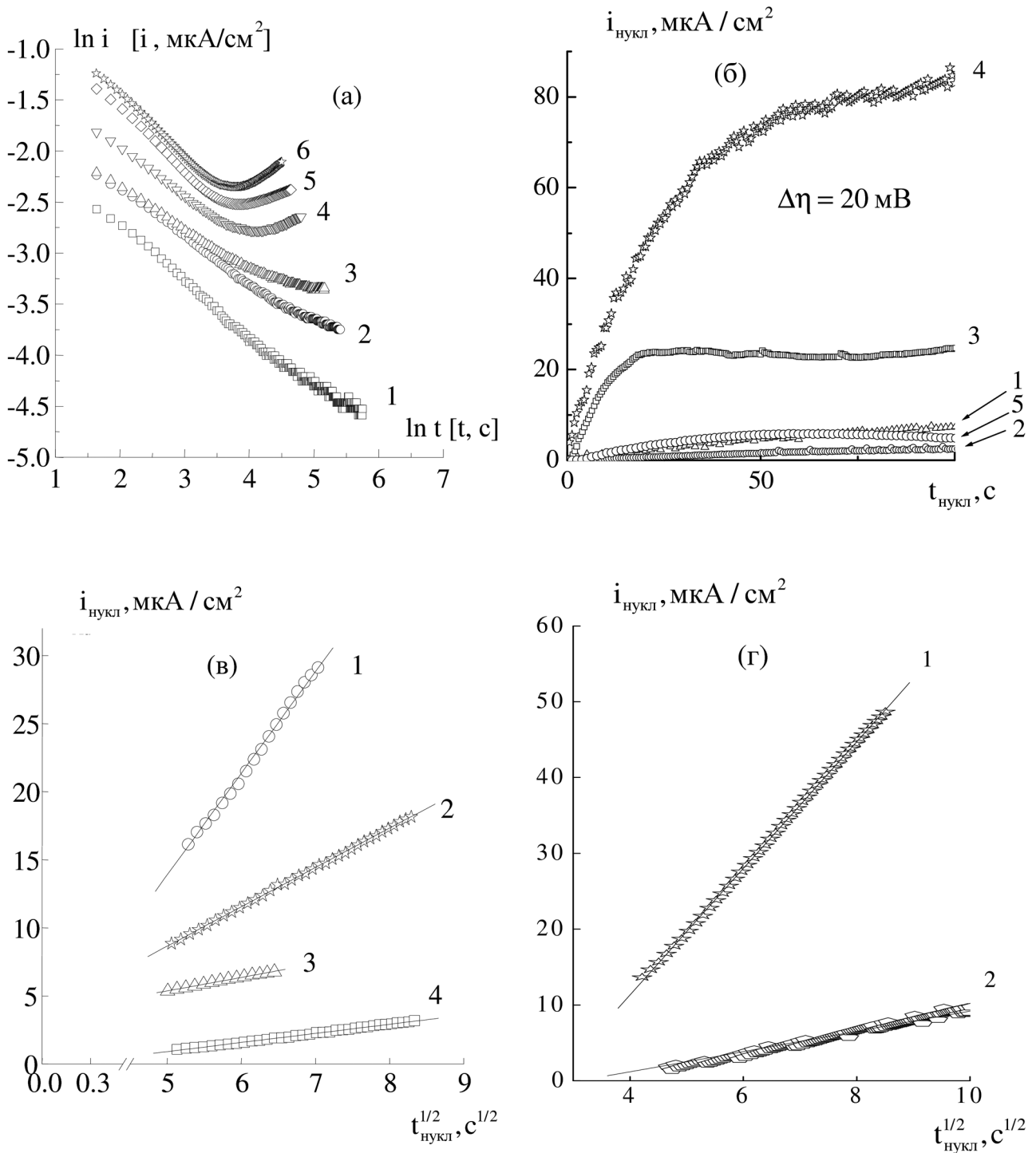
**Селективное растворение золотосодержащих сплавов.** Потенциостатические  $i, t$ -кривые Ag, Au- и Cu, Au-сплавов линеаризуются в коттре-

левых координатах только при перенапряжениях ниже критического значения  $\eta_{\text{кр}}$  (рис. 2а), значение которого (табл. 3) зависит от природы электроотрицательного металла (серебросодержащим сплавам отвечают значительно большие  $\eta_{\text{кр}}$  по сравнению с медьсодержащими сплавами) и состава сплава (с увеличением  $X_{\text{Au}}$  растет и  $\eta_{\text{кр}}$ ).

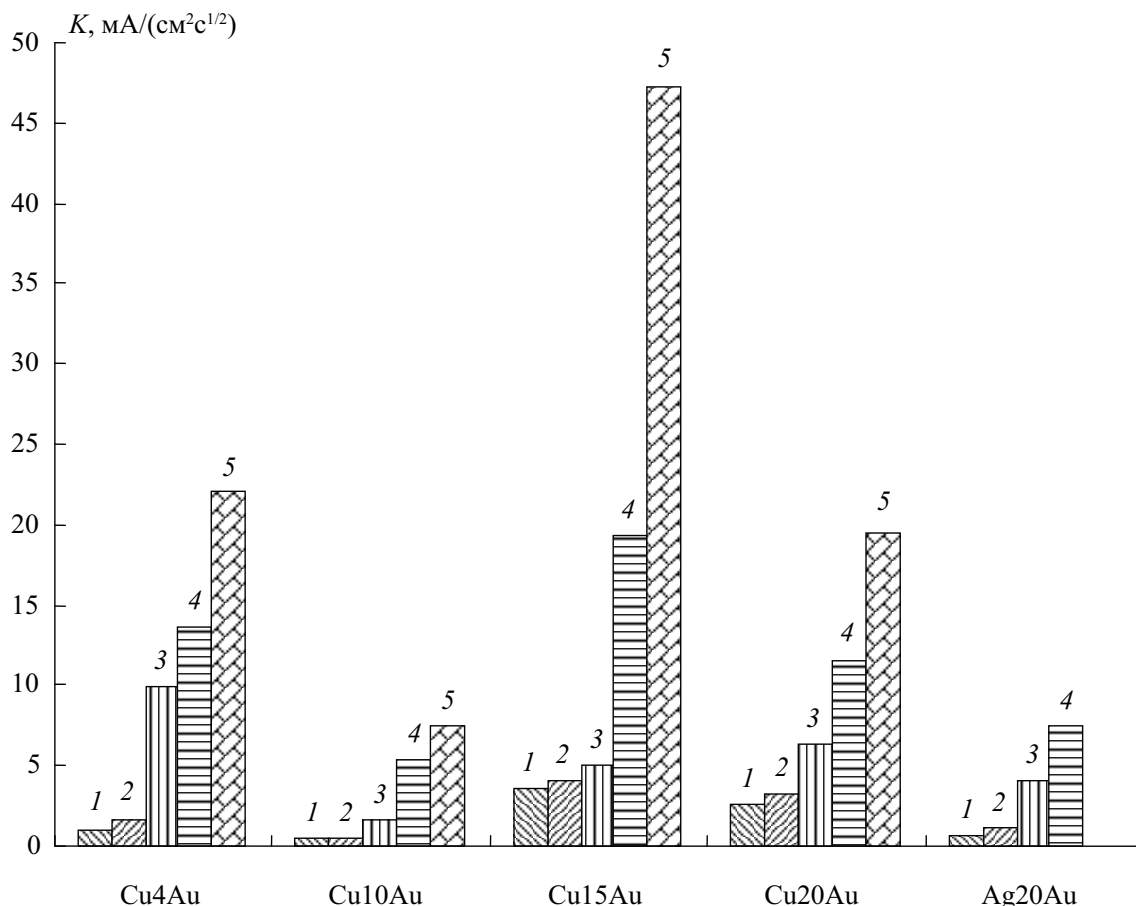
Согласно процедуре разделения потоков селективного растворения и нуклеации найдены транзитные токи фазовой перегруппировки золота (рис. 2б). Форма  $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых соответствует нуклеационным зависимостям с максимумом или плато (как в случае множественной нуклеации). Спрявление их начальных участков наблюдается для обеих изучаемых металлических систем Ag-Au (рис. 2в) и Cu-Au (рис. 2г) лишь в координатах, критериальных для диффузионного контроля роста 3D-зародыша с мгновенной активацией центров нуклеации, причем при относительно больших временах фазообразования. Значения тангенса угла наклона этих линейных  $i_{\text{нукл}}, t^{1/2}$ -зависимостей, равного эффективной константе скорости процесса  $K$ , приведены на рис. 3.

Обнаружено, что концентрация золота в сплаве сложным образом влияет на  $i_{\text{нукл}}$  (рис. 2б) и  $K$  (рис. 3), тогда как критическое перенапряжение монотонно увеличивается по мере роста  $X_{\text{Au}}$  (табл. 3). Так, зависимость тока фазовой перегруппировки от атомной доли золота экстремальная, с минимумом 10 ат. % (Cu-Au) и 15 ат. % (Ag-Au). Сложный характер  $i_{\text{нукл}}, X_{\text{Au}}$ - и  $K, X_{\text{Au}}$ -зависимостей, скорее всего, обусловлен различиями во влиянии состава сплава на концентрацию активных центров нуклеации, диффузионную подвижность и поверхностную концентрацию ад-атомов золота.

Найдено, что с ростом превышения потенциала над критическим  $\Delta\eta$  и при переходе к Cu, Au-сплавам (при  $\Delta\eta = \text{const}$ ) увеличивается как скорость нуклеационного процесса, так и константа скорости. Видимо, оба фактора (природа электроотрицательного компонента А сплава и значение  $\Delta\eta$ ) влияют на достижение критической вакансионной дефектности поверхностного слоя, при которой становится возможной фазовая перегруппировка. Действительно, увеличение  $\Delta\eta$  приводит к росту скорости растворения электроотрицательного компонента А из сплава и, следовательно, увеличению концентрации неравновесных вакансий и накоплению ад-атомов В\*. Аналогичный эффект вызывает замена Ag на Cu: критическая дефектность достигается в Cu, Au-сплавах раньше, видимо, из-за более значительных напряжений, связан-



**Рис. 2.** Анодные хроноамперограммы селективного растворения Cu,Au-сплавов в  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$  (а) при  $\Delta\eta = 0$  (1); 0,010 (2); 0,020 (3); 0,030 (4); 0,035 (5) и 0,04 В (6); токи нуклеации золота при селективном растворении сплавов (б) Cu4Au (1); Cu10Au (2); Cu15Au (3); Cu20Au (4) в растворе  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$  и сплава Ag20Au (5) в  $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$ ; хроноамперограммы сплавов (в) Ag10Au (1, 3), Ag15Au (2) и Ag15Au0,5Ni (4), полученные при  $\Delta\eta = 20$  мВ в  $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$  (1, 2, 4), а также в присутствии 0,001 М валериановой кислоты (3); хроноамперограммы сплава Cu4Au, полученные при  $\Delta\eta = 35$  мВ в  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$  (з) без ПАОВ (1) и в присутствии 0,001 М бензойной кислоты (2)



**Рис. 3.** Влияние  $X_{Au}$  на эффективную константу скорости нуклеации при селективном растворении Cu,Au-сплавов в  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$  и сплава Ag20Au в  $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$  при  $\Delta\eta = 10$  (1); 20 (2); 30 (3); 35 (4) и 40 мВ (5); изменение параметра K для сплава Cu4Au в присутствии ПАОВ;  $\Delta\eta = 30 \text{ мВ}$  (а)

ных с большим различием атомных радиусов компонентов. Более низкие значения критического перенапряжения для Cu,Au-сплавов косвенно подтверждают это (табл. 3).

Добавление в раствор поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) и легирование сплава, напротив, снижают токи твердофазной нуклеации (рис. 2в and 2г) и соответствующую константу скорости K (рис. 3). Видимо, молекулы ПАОВ, адсорбируясь на активных центрах поверхности, уменьшают подвижность ад-атомов золота и (или) концентрацию потенциальных центров нуклеации, тем самым затрудняя фазовую перегруппировку золота. По этой же причине, вероятно, снижается скорость селективного растворения сплава, что приводит к замедлению генерации неравновесных вакансий, росту критического перенапряжения (табл. 3) и, в конечном итоге, затруднениям фазовой перегруппировки в целом. Анало-

**Таблица 3.** Критическое перенапряжение  $\eta_{кр}$  Ag,Au-сплавов (в  $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3 + x \text{ M C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ) и Cu,Au-сплава (в  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,005 \text{ M CuSO}_4$ )

Сплав	x	$\eta_{кр}$ , В
Cu4Au	0	0,023
Ag5Au	0	0,155
Ag10Au	0	0,185
	0,001	0,210
Ag15Au	0	0,275
Ag15Au0,5Ni	0	0,300



гичный эффект выявляется при легировании Ag,Au-сплава добавками Ni, Ti и Si (рис. 2в). Видимо, легирующие компоненты при потенциалах растворения серебра окисляются, образуя оксиды, которые, скорее всего, и играют роль «стопоров» в процессе  $Au_{(s)}^* \rightarrow Au^0$ , увеличивая критическое перенапряжение сплава (табл. 3).

### ВЫВОДЫ

1. Теоретический анализ кинетики 3D-нуклеации, осложненной электродной реакцией, применительно к процессам катодного выделения водорода и анодного селективного растворения бинарного сплава, показал, что в обоих случаях общий транзиентный ток включает независимую нуклеационную составляющую. Это позволяет использовать метод хроноамперометрии для выявления кинетических ограничений, связанных со стадией зародышеобразования.

2. Нуклеационные процессы могут быть выявлены лишь при достижении определенного критического перенапряжения как в случае катодного выделения водорода, так и при анодном селективном растворении сплавов. Найдено, что на всех изученных электродных системах образование зародыша газового пузырька водорода лимитируется поверхностной диффузией молекулы  $H_2$  или ад-атома  $H_{ads}$ . Активация потенциальных центров 3D-нуклеации осуществляется мгновенно после начала катодной поляризации. Аналогичный характер кинетических ограничений и активации выявлен и для твердофазной нуклеации золота при анодном селективном растворении Ag,Au- и Cu,Au-сплавов. Однако в данном случае диффу-

зантом являются ад-атомы золота, а центры нуклеации активируются лишь по достижении критического момента времени  $t_{кр}$ , отвечающего растворению критического количества Cu или Ag и достижению критической дефектности поверхностного слоя.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус, 1997. 384 с.
2. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Corrosion Science. 2007. V. 49. № 12. P. 4523.
3. Pickering H. W. // Corrosion Science. 1983. V. 23. № 10. P. 1107.
4. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 410.
5. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3.
6. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
7. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
8. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
9. Пчельников А. П. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.
10. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459—472.
11. Введенский А. В., Королева О. В., Козадеров О. А. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 28—37.
12. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 4. С. 561.
13. Щельбыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11.

*Козадеров Олег Александрович* — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Гуторов Илья Александрович* — аспирант, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ximikus@rambler.ru

*Введенский Александр Викторович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Kozaderov Oleg A.* — PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Gutorov Ilya A.* — post-graduate student, physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ximikus@rambler.ru

*Vvedenskii Alexander V.* — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru