

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

Поступила в редакцию 11.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653.2

Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd

© 2020 Е. В. Бедова, Е. А. Тонких, О. А. Козадеров✉

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Показано, что фазовое превращение палладия в собственную фазу при селективном растворении сплава Ag15Pd протекает в режиме мгновенной нуклеации и лимитируется поверхностной диффузией ад-атомов Pd к растущему трехмерному зародышу новой фазы. С применением нестационарных электрохимических методов установлены кинетические закономерности процесса электроокисления муравьиной кислоты на сплаве Ag15Pd, подвергнутом предварительному селективному растворению. Найдено, что процесс анодной деструкции HCOOH в кислом сульфатном растворе протекает с более высокой скоростью на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd, поверхность которого морфологически развита и обогащена палладием в результате потенциостатического селективного растворения при закритических условиях поляризации. Процесс электроокисления HCOOH является нестационарным, протекает в смешанно-кинетическом режиме и ускоряется с ростом анодного потенциала. С применением метода хроноамперометрии найдены кинетические токи анодного окисления муравьиной кислоты. Обнаружена корреляция между значением электрического заряда, пропущенного при предварительной анодной модификации сплава Ag15Pd и скоростью кинетической стадии электроокисления HCOOH.

Ключевые слова: сплав, серебро, палладий, селективное растворение, фазовое превращение, муравьиная кислота, электроокисление.

Для цитирования: Бедова Е. В., Тонких Е. А., Козадеров О. А. Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 204–210. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

1. Введение

Анодное поведение металлических сплавов зачастую является избирательным. В ходе селективного растворения бинарного гомогенного А,В-сплава преимущественной ионизации подвергается электрохимически отрицательный компонент А. Данный процесс является источником дефектов (в том числе вакансий) в его поверхностном слое [1], который при определенных условиях анодного селективного растворения сплава или под воздействием коррозионной среды [2–7] морфологически дестабилизируется и переходит в высокоразвитое, дисперс-

ное состояние. В основе такого перехода лежат необратимые процессы фазовой перегруппировки электроположительного металла [8–10], термодинамически возможные при закритических анодных потенциалах и зарядах. Если при докритических потенциалах протекает только растворение электроотрицательного компонента и поверхность сплава морфологически стабильна, а концентрация благородного компонента увеличивается при приближении к межфазной границе с электролитом, то в закритической области потенциалов и зарядов наряду с ионизацией компонента А в высокодефектном поверхностном слое сплава происходит рекристаллизация компонента В из метастабильного структурно-

✉ Козадеров Олег Александрович,
e-mail: ok@chem.vsu.ru



разупорядоченного состояния в собственную высокоразвитую фазу [11]. Как следствие, селективное растворение сплавов в области закритических потенциалов может быть использовано для получения электродных материалов с микро- и нанопористой структурой. В электрохимической энергетике такие материалы могут использоваться при изготовлении электродов в химических источниках тока. Важным преимуществом электрохимического способа получения высокоразвитых электродных материалов путем селективного растворения сплавов является возможность оптимизации их морфологических и электрокаталитических свойств посредством управления процессом предварительной анодной модификации сплава [12–15].

Учитывая, что палладий эффективно ускоряет анодное окисление муравьиной кислоты [16–18], представляется перспективным использование процесса селективного растворения гомогенных Ag, Pd-сплавов для синтеза электрокатализатора анодного процесса в низкотемпературных топливных элементах, работающих на прямом окислении HCOOH [19]. Твердые растворы системы Ag-Pd, построенные на основе серебра, при анодной поляризации в подкисленной некомплексообразующей среде подвергаются селективному растворению серебра, сопровождающемуся фазовым превращением палладия [7, 11]. Регулируя условия их анодного растворения – электродный потенциал и пропущенный через электрод электрический заряд, можно сформировать электродный материал с различной степенью морфологического развития поверхностного слоя, его обогащения палладием и, как следствие, с различной электрокаталитической активностью в отношении реакции электроокисления муравьиной кислоты.

Цель работы: установить кинетические закономерности электроокисления муравьиной кислоты на поверхности сплава Ag₁₅Pd (атомная доля палладия 15 %), подвергнутого селективному растворению серебра, и определить роль условий предварительной анодной модификации сплава в кинетике анодной деструкции HCOOH.

Задачи работы:

1. Найти условия осуществления и выявить кинетический режим процесса рекристаллизации палладия при анодном селективном растворении сплава Ag₁₅Pd в кислой нитратной среде.

2. Установить кинетические закономерности процесса электроокисления муравьиной кисло-

ты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag₁₅Pd в кислой сульфатной среде.

3. Выявить влияние условий селективного растворения сплава Ag₁₅Pd на скорость электроокисления муравьиной кислоты на его анодно-модифицированной поверхности в кислой сульфатной среде.

2. Экспериментальная часть

Исследования проводились на сплаве системы Ag-Pd с атомной долей палладия 15 %. Сплав готовили прямым сплавлением в предварительно вакуумированной и заполненной аргоном (1.2 атм.) индукционной вольфрамовой печи в тиглях из Al₂O₃. Металлы выдерживали в расплавленном состоянии при 1723 К, затем охлаждали до 1373 К со скоростью 600 К/ч, после чего закаливали в воду. Полученный сплав согласно диаграмме состояния и режиму закалки представлял собой статистически разупорядоченный твердый раствор [20].

При изготовлении электрода сплав разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Стандартная подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, промывку дистиллированной водой, обезжиривание этиловым спиртом с последующей промывкой дважды дистиллированной водой (бидистиллятом), сушку фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы состава 0.1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃ и 0.05 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH готовили на бидистилляте из ч. д. а. и х. ч. реактивов, а также фиксаналов серной и азотной кислот. Деаэрацию рабочих растворов химически чистым аргоном проводили непосредственно в электрохимической ячейке в течение не менее 2 ч. Эксперименты вели в неперемешиваемых растворах.

В исследованиях применяли стандартную трехэлектродную ячейку без разделения пространств рабочего и вспомогательного электродов. Вспомогательный электрод – платина. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (насыщенный), который находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата аммония с капилляром Луггина. Значения потенциалов в работе даны относительно стандартного водородного электрода.

Изменение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризацион-

ных кривых и кривых спада тока производили при помощи универсального компьютерного потенциостатического комплекса IPC-Contrast. Приготовленный к опыту электрод помещали в ячейку, заполненную деаэрированным рабочим раствором, помещали подготовленный к опыту электрод и выдерживали некоторое время до установления квазистационарного значения бестокового потенциала. При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала $V = dE/dt$ и регистрировали поляризационную I, E -кривую. При хроноамперметрических измерениях задавали потенциал $E = \text{const}$ и регистрировали I, t -зависимость спада тока в течение некоторого времени. Плотность тока i рассчитывали делением силы тока на единицу геометрической площади электрода.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены билогарифмические кривые спада тока, полученные при разных анодных потенциалах. На них можно выделить линейные участки, отвечающие, вероятно, процессу селективного растворения в режиме нестационарной диффузии [11], протекающему со скоростью $i_{\text{diff}}(t)$. При достижении определенного момента времени t_{cr} спад тока замедляется, а линейность токовой зависимости нарушается. С ростом анодного потенциала отклонение от линейности нарастает, а протяженность линейного участка и параметр t_{cr} заметно уменьшаются.

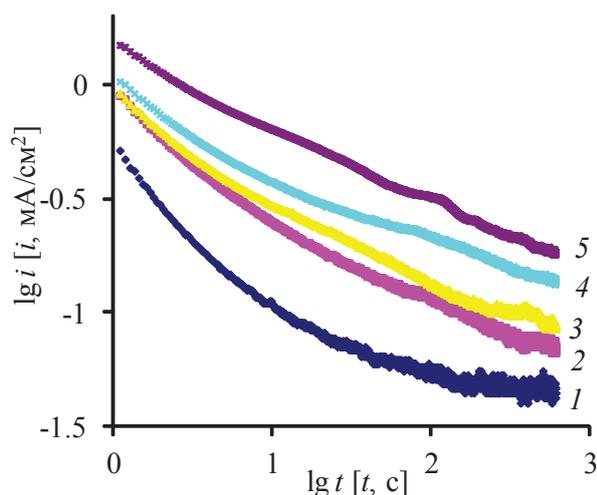


Рис. 1. Анодные хроноамперограммы сплава Ag15Pd в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, полученные при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ и перестроенные в билогарифмических координатах

Искривление билогарифмических хроноамперограмм, скорее всего, вызвано ускорением процесса ионизации серебра за счет фазовой перегруппировки палладия [7, 11], сопровождающейся перемещением ад-атомов палладия по поверхности сплава к местам роста зародыша новой фазы Pd. Дело в том, что в ходе такого процесса освобождаются новые нижележащие слои сплава, которые контактируют с раствором электролита, вследствие чего общий поток ионизации увеличивается. В предположении аддитивности скоростей двух параллельных нестационарных процессов – селективного растворения серебра в режиме замедленного диффузионного массопереноса и фазового превращения палладия в режиме гетерогенной нуклеации – токовый транзистент нуклеационного процесса может быть найден по формуле [11]:

$$i_{\text{nucl}}(t) = i_{\text{SD}}(t) - i_{\text{diff}}(t)$$

как разность общего (i_{SD}) и диффузионного (i_{diff}) токов. Полученные таким образом транзистенты плотности тока фазообразования, построенные в форме зависимостей плотности тока нуклеации i_{nucl} от времени нуклеации $t_{\text{nucl}} = t - t_{\text{cr}}$, приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением потенциала скорость процесса увеличивается, а токовые зависимости имеют характерную для нуклеационных процессов форму кривой с максимумом или выходом на плато.

Найденные токовые транзистенты процесса фазообразования были перестроены в координатах, критериальных для различных моделей

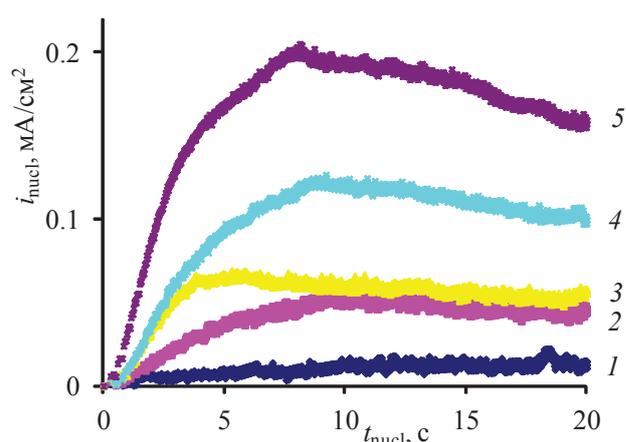


Рис. 2. Транзистенты тока фазовой перегруппировки палладия при селективном растворении сплава Ag15Pd в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ

гетерогенного зародышеобразования [21], что позволило выявить природу кинетических ограничений формирования собственной фазы палладия. Линеаризация оказалась возможной только в $i_{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}^{1/2}$ -координатах, критериальных для мгновенной нуклеации в диффузионном режиме 3D-зародыша (рис. 3). Рост тангенса угла наклона линейных начальных участков хроноамперограмм при облагораживании электродного потенциала свидетельствует об увеличении эффективной константы скорости образования собственной фазы палладия $k_{\text{eff}} = di_{\text{nucl}}/dt_{\text{nucl}}^{1/2}$.

На рис. 4 и 5 показаны поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при различных значениях приложенного электродного потенциала E_{mod} и пропущенного электрического заряда q_{mod} , соответственно. Видно, что скорость электрохимической деструкции HCOOH возрастает как при сдвиге E_{mod} в положительную сторону, так и при увеличении q_{mod} . При этом оказалось, что на поверхности модифицированного сплава электроокисление муравьиной кислоты протекает с заметной скоростью только при условии $E_{\text{mod}} \geq 830$ мВ.

Для установления кинетических закономерностей анодной деструкции HCOOH на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd процесс проводили в потенциостатических условиях в области вольтамперометрического максимума, варьируя значения анодного потенциала модификации E_{mod} и электрического заря-

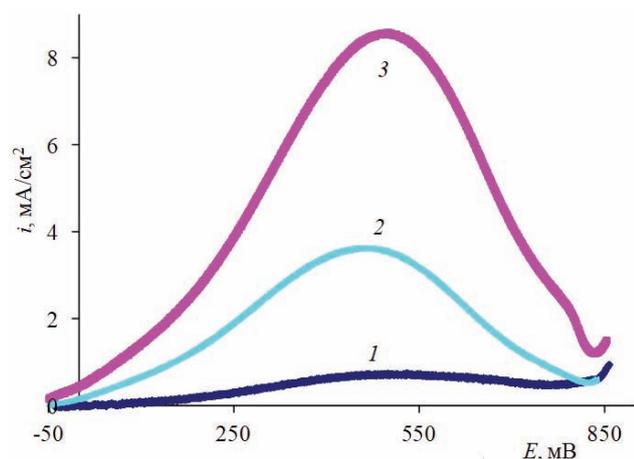


Рис. 4. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd, подвергнутом селективному растворению в кислом нитратном растворе в течение 10 минут при потенциалах 830 (1), 840 (2), 850 (3) мВ

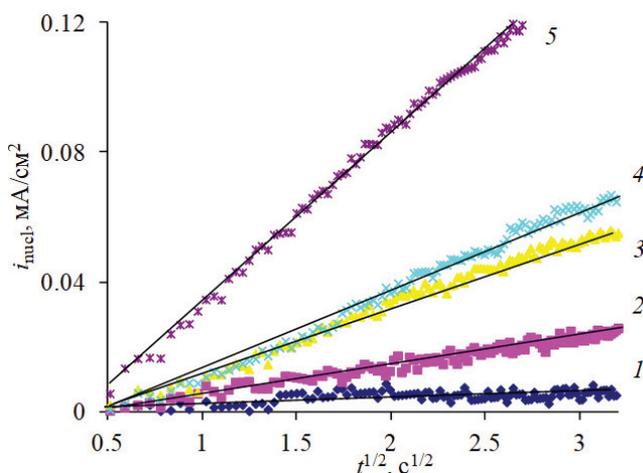


Рис. 3. Хроноамперограммы образования собственной фазы палладия, перестроенные в координатах, критериальных для мгновенной нуклеации в диффузионном режиме роста трехмерного зародыша на поверхности сплава Ag15Pd при его селективном растворении в 0.1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ

да q_{mod} , пропускаемого через электрод на этапе селективного растворения. Анализ показал, что хроноамперограммы электроокисления муравьиной кислоты (в статье не приводятся) независимо от значений E_{mod} и q_{mod} в целом нелинейны в критериальных для диффузионной кинетики коттрелевых координатах, но характеризуются плавным падением тока практически до нуля. Такая форма кривых спада тока свидетельству-

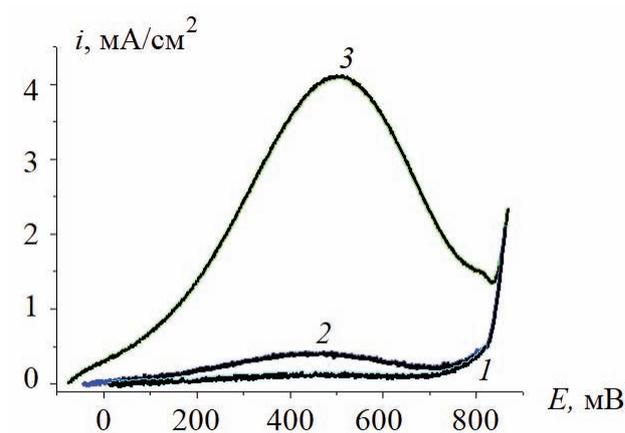


Рис. 5. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{\text{mod}} = 850$ мВ и $q_{\text{mod}} = 15$ (а), 25 (б), 46 (в) мКл/см²

ет о нестационарности процесса и реализации смешанно-кинетического контроля, когда диффузия электроактивного вещества к электроду сопровождается некоторой кинетической стадией. Следуя [22], нашли парциальную скорость этой стадии («кинетический ток»), перестраивая начальные участки кривых спада тока в координатах $i-t^{1/2}$ (рис. 6). Учитывали, что если электродный процесс включает последовательные стадии объемной диффузии и некоторую кинетическую стадию, например, стадию переноса заряда или химическую реакцию, характеризующиеся соответственно коэффициентом диффузии D и константой скорости k , то i,t -кривая спада тока в таком смешанно-кинетическом режиме описывается уравнением:

$$i(t) = i(0) \cdot \exp(k^2 Dt) \cdot \operatorname{erfc}(kD^{1/2}t^{1/2}).$$

Парциальную скорость кинетической стадии $i(0)$ определяли экстраполяцией линеаризованного участка хроноамперограммы на ось ординат при $t \rightarrow 0$, принимая во внимание, что при $k^2 D \ll 1$ («кинетический» режим электроокисления) транзистент тока подчиняется соотношению:

$$i(t) = i(0) \cdot \left(1 - \frac{2kD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right).$$

Оказалось, что не только при облагораживании электродного потенциала селективного растворения сплава, но и с ростом электрического заряда, пропущенного при его анодной модификации скорость кинетической стадии электроокисления НСООН увеличивается (рис. 7). Это можно объяснить как обогащением поверхности сплава Ag15Pd палладием, так и вероятным повышением его электрокаталитической активности из-за формирования неравновесной, энергетически метастабильной и морфологически более высокоразвитой фазы в ходе рекристаллизации Pd на этапе селективного растворения Ag,Pd-сплава. Выявленная корреляция между параметрами анодной модификации серебряно-палладиевого сплава и скоростью электрохимической деструкции муравьиной кислоты может быть положена в основу разработки оптимальных технологических режимов формирования новых эффективных электродных материалов для низкотемпературных топливных элементов, работающих на прямом окислении НСООН.

4. Выводы

Анализом парциальных токовых транзистентов фазовой перегруппировки палладия показа-

но, что процесс рекристаллизации Pd в ходе селективного растворения сплава Ag15Pd включает стадию мгновенного зародышеобразования, при этом режим роста зародыша является диффузионно-контролируемым. Установлено, что скорость электроокисления муравьиной кисло-

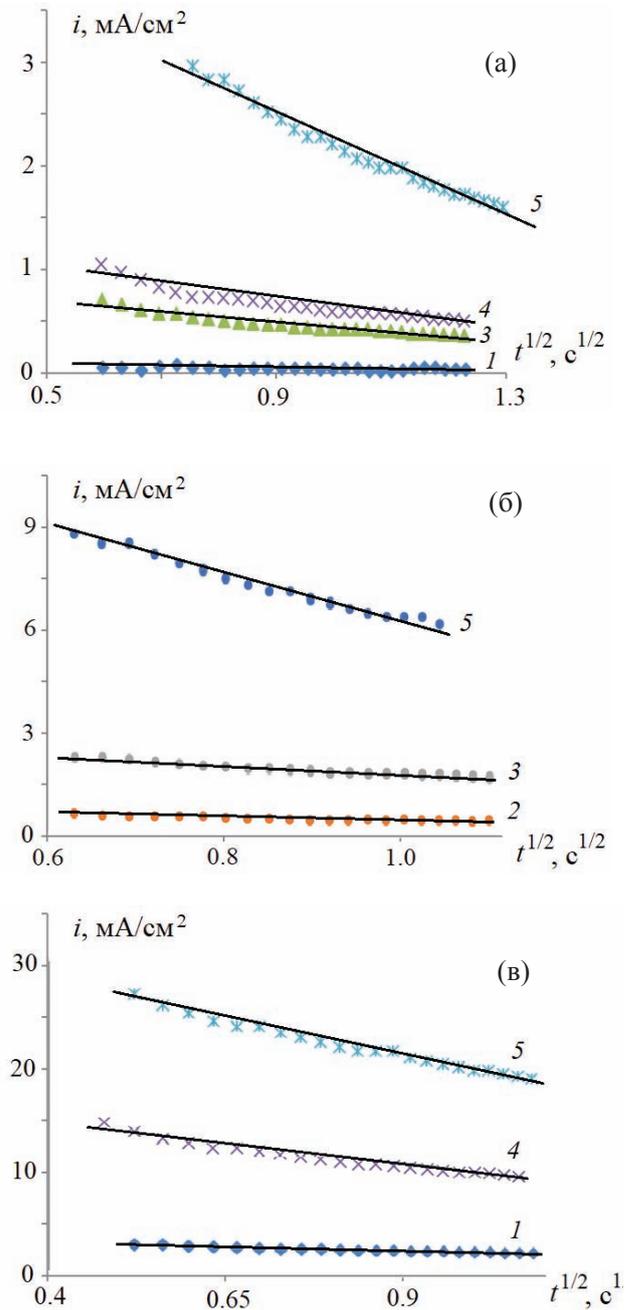


Рис. 6. Критериальные $i,t^{1/2}$ -зависимости процесса электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М НСООН при потенциалах 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) мВ на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{mod} = 850$ мВ и $q_{mod} = 15$ (а), 25 (б), 46 (в) мКл/см²

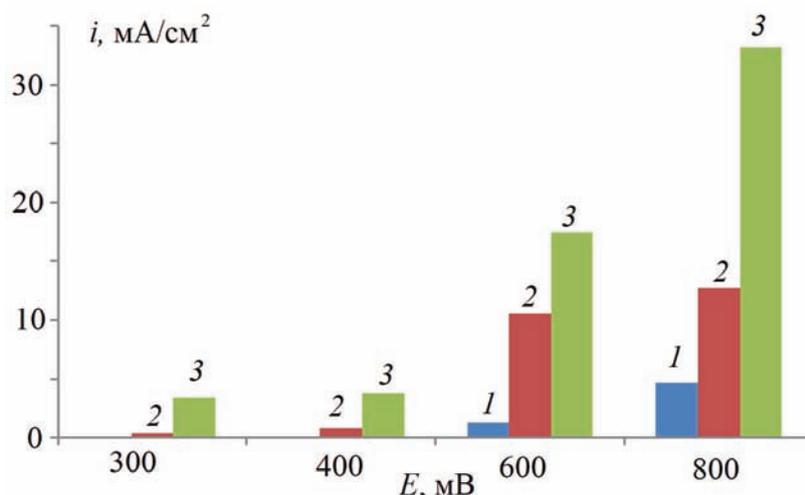


Рис. 7. Кинетические токи электроокисления HCOOH на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{\text{mod}} = 850$ мВ и $q_{\text{mod}} = 15$ (1), 25 (2), 46 (3) мКл/см²

ты в сульфатной среде на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd увеличивается с ростом потенциала анодной деструкции HCOOH, причем процесс является нестационарным и протекает в смешанно-кинетическом режиме. По данным хроноамперометрии анодного окисления HCOOH в кислом сульфатном растворе определены кинетические токи процесса. Показано, что скорость кинетической стадии увеличивается с ростом как электродного потенциала селективного растворения, так и электрического заряда, пропущенного при анодной модификации сплава.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бедова Е. В., Козадеров О. А. Кинетика электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавах. *Электрохимическая энергетика*. 2018;18(3): 141–154. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-141-154>
2. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та; 1988. 208 с.
3. *Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and oxide films*. Eds. A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel. Weinheim (Germany): Wiley-VCH; 2003. 755 p.
4. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press; 2007. 632 с.

5. Кеше Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. М.: Металлургия; 1984. 400 с.

6. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та; 1983. 168 с.

7. Козадеров О. А. *Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов*: дис. ... докт. хим. наук. Воронеж; 2016. 361 с. Режим доступа: <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=2897>

8. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов *Электрохимия*. 1994;30(4): 544–565. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23828139>

9. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии. *Защита металлов*. 1991;27(1): 3–12. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23951443>

10. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов *Защита металлов*. 1991;27(6): 883–891. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12712615>

11. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга; 2014. 288 с.

12. Liu W. B., Zhang S. C., Li N., Zheng J. W., An S. S., Xing Y. L. A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions *Corro-*

sion Science. 2012;58: 133–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.023>

13. Hakamada M., Chino Y., Mabuchi M. Nanoporous surface fabricated on metal sheets by alloying/dealloying technique. *Materials Letters*. 2010;64(21): 2341–2343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.046>

14. Weissmüller J., Newman R. C., Jin Hai-Jun, Hodge A. M. Nanoporous metals by alloy corrosion: Formation and mechanical properties. *MRS Bull.* 2009;34(8): 577–586. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2009.157>

15. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*. 2001;410(6827): 450–453. DOI: <https://doi.org/10.1038/35068529>

16. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu Ch. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 372–375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.029>

17. Rice C., Ha S., Masel R.I., Waszczuk P., Wieckowski A., Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources*. 2002;111(1): 83–89. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9)

18. Rice C. A., Wieckowski A. Electrocatalysis of formic acid oxidation. In: Shao M. (eds.) *Electrocatalysis in Fuel Cells. Lecture Notes in Energy*. London: Springer; 2013:9. 43–67. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4911-8>

19. Jiang K., Zhang H., Zou Sh., Cai W. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell

applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16. 20360–20376. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP03151B>

20. Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов: Справочник*. М.: Металлургиздат; 1962;1. 608 с.

21. Исаев В. А. *Электрохимическое фазообразование*. Екатеринбург: УрО РАН; 2007. 123 с.

22. MacDonald D. D. *Transient techniques in electrochemistry*. New York; London: Plenum Press; 1977. 329 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4145-1>

Информация об авторах

Бедова Евгения Валерьевна, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Тонких Евгения Андреевна, магистрант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5243-1895>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.