

УДК 541.138.2

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРЕБРА И Ag,Au-СПЛАВОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2001 г. Т.А. Кузнецова, Е.В. Флегель, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

Анодное окисление Ag и Ag,Au-сплавов с $N_{Au}=0,1\div 30$ ат. % в условиях формирования оксида Ag(I) при $t \geq 0,5$ с определяется особенностями миграционного переноса носителей заряда через фазовый слой оксида. Пленка Ag_2O является двухслойной, что находит отражение в появлении дополнительных пиков тока на циклических i , $E(t)$ -характеристиках, а также в изменении наклонов линейных участков хроноамперограмм, представленных в координатах $i-t^{1/2}$. Удельная электропроводность пленки Ag_2O несколько меняется с ее толщиной, почти не зависит от присутствия небольших добавок золота к серебру, однако резко падает при $N_{Au}=15$ и 30 ат.%. Формирование и восстановление AgO происходит в результате одноэлектронных превращений Ag_2O , протекающих в фазе оксида. На всех этапах окисления Ag и Ag,Au-сплавов в щелочной среде стадия перехода заряда остается обратимой.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Кинетика селективного растворения (СР) бинарных сплавов, представляющих собой твердые растворы металлов, достаточно хорошо изучена [1,2], но лишь при определенном условии: продукты ионизации компонентов в виде простых или комплексных ионов сразу же отводятся от электрода в объем раствора электролита. В этом случае процесс СР обычно контролируется атомарной взаимодиффузией в поверхностном слое сплава измененного химического состава. Однако зачастую условие активного растворения компонентов сплава не выполняется и СР осложняется формированием фазовых слоев из труднорастворимых продуктов парциальных анодных реакций – солей, оксидов и т.д. Кинетическая ситуация становится теперь весьма неясной, так как диффузионная проницаемость пленки таких продуктов обычно невысока, способна меняться в широких пределах в зависимости от состава, структуры, толщины пленки и ряда других факторов, а потому может стать, при определенных условиях, сопоставимой с диффузионной проницаемостью поверхностного слоя сплава.

Экспериментальное исследование этого весьма важного в практическом плане и интересного в теоретическом отношении аспекта общей проблемы селективного растворения бинарных сплавов крайне осложнено необходимостью определения парциальных токов перехода компонентов в слой труднорастворимых продуктов. Определенный выход связан с использованием в качестве электродов таких сплавов, электро-

положительный компонент которых термодинамически не может окисляться в условиях СР, из-за чего измеряемый во внешней цепи ток фактически совпадает с парциальным током окисления электроотрицательного компонента. Именно такой подход, развитый в [3], используется в данной работе.

Объектом исследований служили Ag и Ag, Au-сплавы (0,1+30 ат.% Au) в щелочной среде, где основными труднорастворимыми продуктами реакции могли быть только оксиды серебра, ибо золото при не слишком высоких анодных потенциалах устойчиво к окислению. Отметим, что если анодный процесс в системе $Ag | OH^-, H_2O$ неплохо изучен [4-10], то соответствующие данные для системы $Ag-Au | OH^-, H_2O$ полностью отсутствуют.

В задачи работы входило:

- выявить электрохимические особенности процессов формирования и восстановления оксидов Ag(I) и Ag(II), обусловленные введением атомов золота в кристаллическую решетку серебра;
- установить кинетику процесса СР Ag,Au-сплавов на основе серебра, покрытых слоем труднорастворимого оксида Ag(I).

МЕТОДИКА

Стационарные электроды из Ag и Ag,Au-сплавов, а также вращающиеся дисковые электроды армированные в оправки из полимеризованной эпоксицидной смолы. Термический режим получения сплавов, а также методика подготовки их поверхности к опыту не отличалась от используемых в [3]. Опыты выполнены

при комнатной температуре в стеклянной трехэлектродной ячейке, где вспомогательный электрод – Pt. Хлоридсеребряный электрод сравнения располагался в отдельном сосуде и соединялся электролитически с ячейкой капилляром Луггина. Все потенциалы в работе пересчитаны на ст.в.э. Специальных мер защиты поверхности рабочего электрода от действия света не принимали, но в контрольном эксперименте было показано, что светоизоляция ячейки не влияет на вид анодно-катодных вольтамперограмм.

Растворы 0,1 М КОН, 0,1 М КОН+0,1 М КNO₃ и x М КОН + (0,2-x)М КNO₃ готовили из химически чистых реактивов на бидистилляте и деаэрировали аргоном.

Восстановление следов оксидов неконтролируемой природы и состава, возникающих в процессе механической подготовки электрода к опыту, осуществлялось в двух различных режимах электрохимической стандартизации состояния электродной поверхности. По первому из них, используемому при получении потенциостатических кривых спада тока, а также одноцикловых анодно-катодных хроновольтамперограмм, электрод в течение трех минут катодно поляризовали при $E_{нач} = -0,30В$ в рабочем растворе, после чего переходили к программе ступенчатого или линейного изменения потенциала, реализуемой при помощи потенциостата П-5827М. Скорость изменения потенциала $v=dE/dt$ менялась, при необходимости, от 1 до 80 мВ/с. Хроноамперограммы фиксировали не менее 1800с потенциометром ПДП4-002 с раздельной регистрацией начального участка i, t -кривой.

Согласно второму режиму электрохимической стандартизации поверхности, стационарная катодная поляризация электрода при $E_{нач} = -0,70В$ в течение 10 минут сменялась быстрой, со скоростью 40 мВ/с, линейной поляризацией электрода от $E_{нач}$ до 0,3 В¹ и обратно, при общем числе повторений, равном десяти; конечное значение потенциала всегда совпадало с $E_{нач}$. Данный режим, как оказалось, обеспечивает лучшую воспроизводимость многоцикловых хроновольтамперограмм серебра и сплавов. Способ их получения таков: после электрохимической стандартизации поверхности проводили три последовательных цикла (далее именуемых I, II, III) относительно медленной, со скоростью 1 мВ/с, анодно-катодной линейной поляризации электрода от $E_{нач} = -0,70В$ до $E_{кон}$ и обратно; значение $E_{кон}$ меняли в интервале 0,55+0,90В. При переходе от цикла к циклу электрод из раствора не извлекали и смену раствора не производили.

¹ При этом потенциале фазовые оксиды серебра еще не возникают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Одноцикловая вольтамперометрия. Эти эксперименты, выполненные на Ag-электродах, играли роль предварительных и преследовали цель уточнить кинетику формирования оксида Ag(I). Поскольку в опытах по определению кажущегося порядка процесса электроокисления по ОН⁻-ионам постоянство ионной силы раствора обеспечивается введением в раствор необходимого количества нитрата калия, остальные электрохимические измерения также были осуществлены в нитратно-щелочной среде. Процессы формирования и восстановления Ag₂O практически индифферентны к присутствию аниона NO₃⁻. Это следует из полного совпадения потенциалов анодных и близости потенциалов катодных пиков вольтамперограмм (рис. 1), обозначенных А2 и К2 соответственно, при переходе к чисто щелочному раствору.

Форма $i, E(t)$ -кривых полностью согласуется с приводимой в литературе [4-10] для брутто-процесса $Ag + OH^- = 1/2Ag_2O + 1/2H_2O + e^-$ (1) с $E_{Ag_2O/Ag}^{расс} = 0,409 В$ при $C_{OH^-} = 0,1М$; образование Ag₂O подтверждено в ряде этих работ, а также в [11-13] различными физическими методами исследований. Как особенность следует отметить появление слабо выраженного предпика А1 на анодной ветви вольтамперограммы серебра в 0,1М КОН при $E_{A1}^n = 0,48 В$, а также отвечающему ему катодного пика К1 при $E_{K1}^n = 0,300 В$. Данный анодный предпик вряд ли имеет адсорбционную природу, ибо заряд, пропущенный через Ag-электрод к моменту времени достижения E_{A1}^n , соответствует образованию как минимум нескольких монослоев оксида Ag(I). Более резонно полагать, следуя [9,10], что формирующийся оксид не является структурно однородным, а состоит из двух подслоев – внутреннего, более плотного, и рыхлого внешнего.

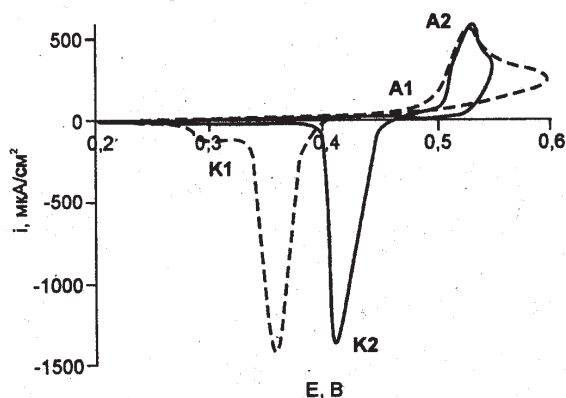


Рис. 1. Вольтамперограммы статичного Ag-электрода при $dE/dt=1 мВ/с$:
— 0,1М КОН; — — — 0,1М КОН+0,1М КNO₃

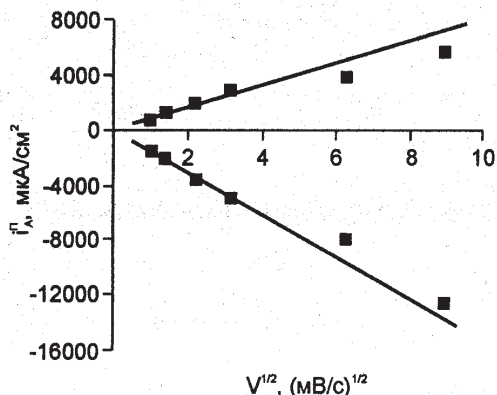


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на пиковые токи окисления серебра и восстановления Ag₂O в 0,1M KOH + 0,1M KNO₃

Увеличение скорости изменения потенциала, не меняя характерной формы вольтамперограмм серебра, приводит к заметному росту анодных и катодных токов в максимумах i , $E(t)$ -кривых, а также сдвигу потенциалов максимумов в область более положительных и отрицательных значений потенциала соответственно. Линейность зависимостей пиковых токов i_{A2}^n и i_{K2}^n от $v^{1/2}$ и их экстраполяция в начало координат при $v \rightarrow 0$ (рис.2) свидетельствуют, согласно теории метода линейной вольтамперометрии [14, 15], что процессы роста и восстановления монооксида серебра контролируются транспортными стадиями. При этом затруднен массоперенос именно в слое оксида Ag(I), но не в растворе. На это указывает полная независимость формы вольтамперограмм, а также амплитуды и потенциала пиков от числа оборотов вращающегося дискового электрода.

Вывод о транспортной природе кинетических ограничений процессов образования и восстановления Ag₂O снимает, казалось бы, вопрос о степени обратимости собственно электрохимической стадии перехода заряда. Она должна быть электрохимически равновесной, на что также косвенно указывают результаты опытов, проведенных в нитратно-щелочных растворах с изменяющейся концентрацией OH⁻-ионов. Установлено, что потенциалы пиков вольтамперограммы линейно разблагораживаются с ростом $\lg C_{OH^-}$, при этом величина $dE_{A2}^n / d \lg C_{OH^-}$ и $dE_{K2}^n / d \lg C_{OH^-}$ составляет $\sim 0,059$ В, что совпадает с теоретически ожидаемым значением параметра $dE_{Ag_2O/Ag}^{равн} / d \lg C_{OH^-}$ для процесса (1)². Однако экспериментально установленное различие между E_{A2}^n и E_{K2}^n составляет $\sim 0,16$ В, то есть значительно больше ожидаемого значения 0,059 В в

² В условиях постоянства ионной силы раствора $d \lg C_{OH^-} \approx d \lg a_{OH^-}$, где a_{OH^-} – термодинамическая активность.

случае обратимой одноэлектронной стадии перехода заряда [14]. Этот результат указывает, что процессы формирования Ag₂O и его восстановления являются многостадийным, а поэтому к ним не применимы простые критерии электрохимической обратимости, полученные в методе линейной инверсионной вольтамперометрии одностадийных Ox, Red-процессов [14]. В то же время весьма полезным оказывается анализ вида зависимости отношения токов в сопряженных пиках вольтамперограммы в функции от $\lg v$ (рис.3). Сопоставление такой зависимости с теоретически рассчитанными для различных вариантов протекания многостадийной Ox, Red-реакции [15] приводит к заключению, что равновесной электрохимической стадии может предшествовать адсорбция реагента, а продукт электродной реакции подвержен химическому превращению. Применительно к начальному этапу анодного формирования Ag₂O последовательность стадий должна быть таковой³:



Стадия (4) объединяет этапы 2D- или 3D-нуклеации, разрастания зародышей сверхкритического размера и образование из них фазового слоя монооксида серебра. Тем не менее не исключено, что первичным фазовым продуктом анодной реакции является моногидроксид Ag(I):



тогда как Ag₂O возникает в итоге последующего фазового превращения:



В литературе обсуждаются оба варианта анодного формирования пленки Ag₂O, учитывающие стадию

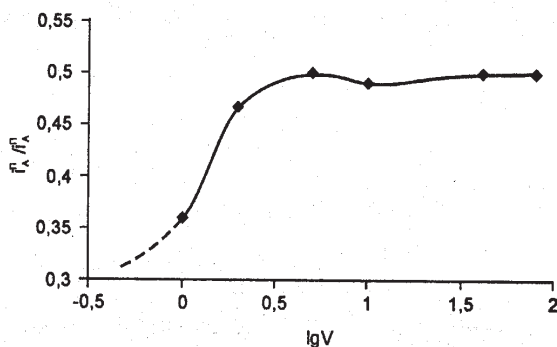


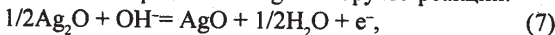
Рис. 3. Влияние скорости изменения потенциала на соотношение пиковых токов

³ Гораздо более медленная стадия утолщения фазовой пленки Ag₂O, являющаяся лимитирующей в наших экспериментах, здесь не отражена.

адсорбции OH^- , однако сколь-либо надежный выбор между схемами (2)-(4) и (5)-(6) пока не возможен.

Беским свидетельством в пользу наличия стадии адсорбции является зависимость анодного тока от концентрации OH^- -ионов в растворе. Кажущийся порядок анодной реакции $\nu_{\text{OH}^-} = d \lg i / d \lg C_{\text{OH}^-}$ положителен, составляя 0,52, 0,60 и 0,90 при $E = 0,475, 0,488$ и $0,500$ В соответственно. Дробные значения ν_{OH^-} формально могут отвечать адсорбции OH^- на активных центрах поверхности, характеризующихся как одинаковой, так и различной теплотой адсорбции.

2. Многоцикловая вольтамперометрия. Значения $E_{\text{кон}}$ в этой серии опытов, выполненных в щелочной среде, меняли таким образом, чтобы наряду с Ag_2O выявить и образование AgO по брутто-реакции:



для которой в 0,1 М КОН $E_{\text{AgO/Ag}_2\text{O}}^{\text{равн}} = 0,671$ В. Характерные пики, обозначаемые А3 и К3, фигурируют на всех трех циклических вольтамперограммах серебра (рис.4). При переходе от I к II и III циклам снятия i , $E(t)$ -зависимостей их форма в целом сохраняется, но анодные и катодные токи несколько возрастают. Это может быть связано с некоторым увеличением истинной поверхности электрода из-за появления на ней мелкодисперсного Ag^* , являющегося продуктом восстановления оксидов серебра; не исключено и общее повышение реакционной активности таких микрокристаллов серебра. Следует отметить, что предпик А1, предположительно отвечающий формированию внутреннего, более плотного слоя Ag_2O , в ходе II и III циклов снятия вольтамперограмм выявляются все более резко. Фиксируется отвечающий ему пик К1 на катодной ветви, хотя в сравнении с нитратно-щелочным раствором этот предпик сдвинулся на 30 мВ в сторону более отрицательных значений потенциалов.

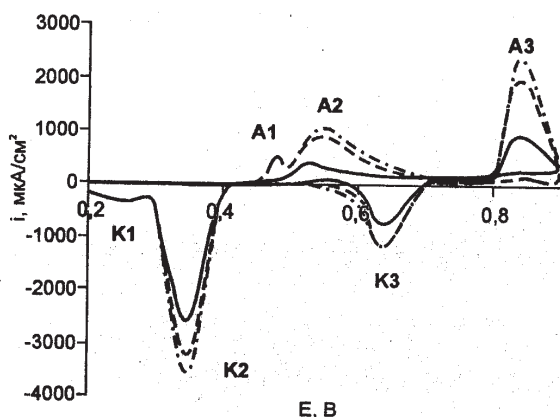


Рис. 4. Многоцикловая вольтамперограмма Ag-электрода в 0,1М КОН+0,1М KNO_3 при $dE/dt=1$ мВ/с:

— I цикл; - - - II цикл; - . - III цикл

Своеобразной особенностью катодной ветви вольтамперограммы, причем проявляющейся исключительно в I цикле его получения, является появление «обратного» анодного пика в области потенциалов $\sim 0,54-0,55$ В, что практически совпадает с $E_{\text{A}_2}^n$. Данный эффект, ранее отмеченный в [16, 17], по нашему мнению можно связать с доокислением по (1) металлического серебра ионами OH^- , возникающими в ходе реакции, обратной (7). Суммарный процесс представляет твердофазную реакцию:



течение которой сопровождается генерацией анодного тока образования монооксида серебра. Важно, что если значение $E_{\text{кон}}$ невелико и AgO не возникает, то «обратный» пик на катодной ветви вольтамперограммы вообще не фиксируется.

Введение атомов золота в кристаллическую решетку серебра почти не сказывается на закономерностях его стадийного окисления до Ag_2O и AgO , но лишь пока объемная концентрация золота не превышает 4 ат.% (табл.1)⁴.

Таблица 1.

Влияние золота на параметры многоцикловой вольтамперометрии процессов образования и восстановления Ag_2O и AgO

Параметр	Цикл	$N_{\text{Au}}, \text{ ат.}\%$					
		0,1	0,3	1	4	15	30
$E_{\text{A}_2}^n(\text{спл.}) - E_{\text{A}_2}^n(\text{Ag}), \text{ В}$	I	0,015	0,015	0,015	0,015	0,225	-
	II	-0	-0	-0	-0	0,010	0,020
	III	-0	-0	-0	-0	-0	0,020
$E_{\text{A}_3}^n(\text{спл.}) - E_{\text{A}_3}^n(\text{Ag}), \text{ В}$	I	0,015	0,010	0,010	0,010	0,010	-
	II	0,015	-0	0,010	0,010	0,020	0,025
	III	0,015	0,015	0,010	0,015	0,020	0,030
$E_{\text{K}_2}^n(\text{спл.}) - E_{\text{K}_2}^n(\text{Ag}), \text{ В}$	I	-0	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
	II	-0	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
	III	-0	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
$E_{\text{K}_3}^n(\text{спл.}) - E_{\text{K}_3}^n(\text{Ag}), \text{ В}$	I	0,015	-0	0,010	0,015	0,010	0,010
	II	0,015	-0	0,010	0,015	0,010	0,010
	III	0,015	0,015	0,010	0,015	0,010	0,010
$i_{\text{A}_2}^n(\text{спл.}) / i_{\text{A}_2}^n(\text{Ag})$	I	0,50	0,38	0,52	0,58	1,38	-
	II	0,48	0,34	0,43	0,42	0,40	0,12
	III	0,52	0,38	0,46	0,42	0,47	0,16
$i_{\text{K}_2}^n(\text{спл.}) / i_{\text{K}_2}^n(\text{Ag})$	I	0,60	0,80	0,81	0,80	1,02	0,41
	II	0,70	0,81	0,83	0,78	0,92	0,41
	III	0,68	0,80	0,81	0,74	0,95	0,45

Сохраняется неизменной последовательность пиков, а также их расположение по оси потенциалов: отличие значений $E_{\text{A}_2}^n(\text{спл.})$ и $E_{\text{A}_2}^n(\text{Ag})$, как и $E_{\text{A}_3}^n(\text{спл.})$ и $E_{\text{A}_3}^n(\text{Ag})$ не превышает 10 ± 15 мВ, что сопоставимо с точностью их определения, либо вообще не фикси-

⁴ Аналогичный эффект отсутствия влияния Au на кинетику формирования оксидов меди на Cu, Au-сплавах был установлен в [3] для гораздо более широкой области концентраций золота.

руется. В то же время значения анодных и катодных токов в пиках таких вольтамперограмм всегда несколько ниже, чем у чистого серебра.

Различия в кинетике анодного процесса начинают проявляться лишь при $N_{Au} = 15$ ат.% (рис. 5), так как пик A2 образования Ag_2O в первом цикле поляризации смещен на 0,225 В в область более положительных значений. Однако этот же пик, но на II и III циклах поляризации, не меняет своего положения в сравнении с серебром, еще раз подтверждая, что вольтамперограммы относятся к мелкодисперсному Ag^* , а не к сплаву Ag15Au. В еще большей степени отмеченные тенденции характерны для вольтамперограмм сплава Ag30Au, у которого потенциал пика A2 столь положителен, что перекрывается, по всей видимости, с областью потенциалов выделения кислорода. Тем не менее какое-то количество оксидов Ag(I) и Ag(II) возникает, что проявляется в виде пиков на катодной ветви вольтамперограммы первого цикла пслучения. И вновь практически отсутствует различие между E_{A2}^n , как и E_{A3}^n , для данного сплава и чистого серебра, если вольтамперограммы получены в ходе II и III циклов поляризации.

Из сопоставления рис. 4 и 5; а также данных табл. I следует, что потенциал E_{A3}^n образования AgO на сплавах системы Ag-Au практически тот же, что и на серебре, причем вне зависимости от цикла снятия i , $E(t)$ -зависимости. Это означает, что образование оксида Ag(II) действительно осуществляется стадийно в соответствии с брутто-реакцией (7), а не в процессе прямого двухэлектронного окисления Ag до AgO, иначе E_{A3}^n менялся бы с N_{Au} . Принципиальным является и то обстоятельство, что пики K2 и K3 восстановления Ag_2O и AgO на сплавах, фиксируемые на катодной ветви вольтамперограмм всех трех циклов получения, не только совпадают по положению при переходе от цикла к циклу, но и полностью соответствуют пикам на Ag-электроде. Не-

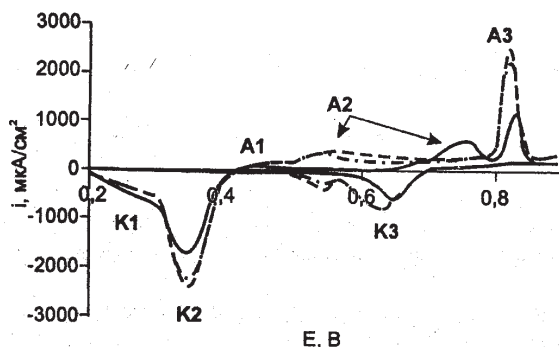


Рис. 5. Многоцикловая вольтамперограмма для Ag15Au-электрода в 0,1М КОН+0,1М КНО₃ при $dE/dt=1$ мВ/с: — I цикл; - - - II цикл; - · - · III цикл

зависимость E_{K2}^n и E_{K3}^n от N_{Au}^v указывает, что катодное восстановление данных оксидов контролируется какими-то процессами в фазе оксида, но не на границе раздела металл-оксид.

Чтобы установить, не связаны ли изменения в кинетике формирования Ag_2O на сплавах Ag15Au и Ag30Au с переходом контроля от массопереноса в оксиде к массопереносу в поверхностном слое сплава, можно использовать диагностические критерии метода линейной вольтамперометрии, полученные в [3]:

$$E_A^n(\text{спл.}) - E_A^n(\text{Ag}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \cdot \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \frac{D_{Ag^*}}{D_{Ag}} & (\text{диф. в спл.}) \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \frac{D_{Ag^*}}{D_{Ag^+}} & (\text{диф. в пленке}) \end{cases} \quad (9)$$

$$\frac{i_A^n(\text{спл.})}{i_A^n(\text{Ag})} = \begin{cases} \frac{D_{Ag}^{1/2}}{D_{Ag^*}^{1/2}} & (\text{диф. в спл.}) \\ \frac{D_{Ag^+}^{1/2}}{D_{Ag^*}^{1/2}} & (\text{диф. в пленке}) \end{cases} \quad (10)$$

Здесь D_{Ag} , D_{Ag^+} и D_{Ag^*} — коэффициенты гетеродиффузии атомов Ag в сплаве и ионов Ag^+ в оксиде, выращенном на серебре и Ag,Au-сплаве соответственно. Если $D_{Ag} \gg D_{Ag^+}$, а D_{Ag^*} и D_{Ag^+} не слишком различаются, то при замедленном массопереносе в сплаве, лимитирующем процесс СР в целом, должны выполняться соотношения: $E_A^n(\text{спл.}) - E_A^n(\text{Ag}) \gg 0,030$ В; $i_A^n(\text{спл.})/i_A^n(\text{Ag}) \ll 1$. Однако если D_{Ag^+} и D_{Ag^*} заметно различаются, критериальные соотношения (9) и (10) теряют свою однозначность.

3. Хроноамперометрия. Кривые монотонного спада тока, полученные на Ag и Ag, Au-сплавах в области потенциалов анодного формирования Ag_2O при $t \geq 0,5$ с, по форме весьма схожи. Отсутствие на них характерного максимума нуклеации указывает, что стадия зародышеобразования если и контролирует процесс, то на его начальном этапе, а к моменту начала регистрации i, t -кривых слой Ag_2O уже сформирован.

Будучи перестроенными в координатах $i-t^{-1/2}$, критериальных для линейной нестационарной диффузии,

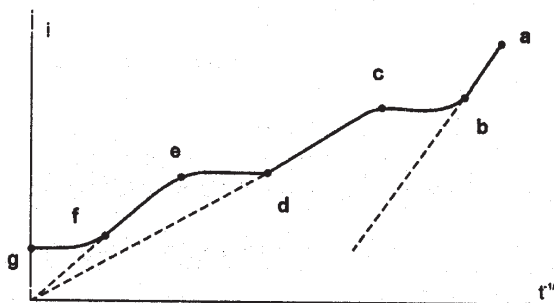


Рис. 6. Схематичная хроноамперограмма процесса анодного образования Ag_2O на серебре и Ag,Au-сплавах

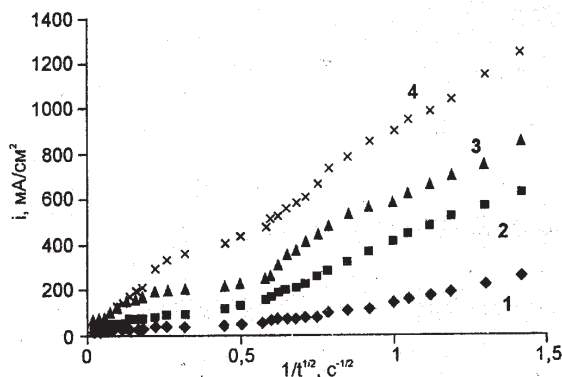


Рис.7. Анодные хроноамперограммы Ag-электрода в 0,1М КОН+0,1М КНО₃, полученные при E = 0,450 (1); 0,475 (2); 0,500 (3) и 0,525 В (4)

хроноамперограммы всех электродов, как оказалось, совпадают по виду (полностью или на отдельных участках) с обобщенной зависимостью, схематично изображенной на рис. 6. Из трех линейных участков – ab, cd и ef – лишь два последних экстраполируются в начало координат при t→0. Области bc и de являются переходными, а на участке fg ток обычно стабилизируется. Хроноамперограммы Ag-электрода, представленные на рис. 7, иллюстрируют общую закономерность: при низких анодных потенциалах обычно реализуется лишь часть схематичной i, t^{-1/2}-кривой, заканчивающейся участком de; в области средних значений E возможна регистрация всех участков, а при высоких анодных потенциалах участки ab и bc не успевают фиксироваться. Отметим резко выраженную зависимость i от E, причем на всех характерных участках хроноамперограммы. Влияние потенциала свидетельствует о затруднениях миграционного, а не диффузионного переноса, причем именно в фазе оксида, а не сплава.

Анализ данных кулонометрии показывает, что вне зависимости от природы электрода участку ab кривой спада тока всегда отвечает слой оксида Ag(I) с толщиной не более 3-4 атомных монослоев. На участке cd, скорее всего связанном с формированием плотного внутреннего слоя Ag₂O, толщина пленки уже составляет 10–15 монослоев, а на участке ef превышает 20 слоев.⁵ Используя эти данные как критерий, линейные участки на экспериментальных i, t^{-1/2}-кривых были ранжированы по принадлежности к области cd или ef. Количественную обработку хроноамперограмм на этих участках осуществляли в рамках модели нестационарного миграционного переноса в утолщающей

⁵ Выход по току процесса образования Ag₂O принимали равным 100%, поэтому реальные толщины пленки скорее всего несколько ниже.

ся пленке постоянной пористости, развитой в [18].

Согласно этой модели

$$i(t) = \left[\frac{zF\sigma\eta}{M_0} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{t^{1/2}}, \quad (11)$$

где ρ и M – плотность осадка Ag₂O и его молярная масса соответственно, σ – удельная электропроводность пленки, а η = E - E^{равн}_{Ag₂O/Ag}. Применимость модели, помимо спрямления кривых спада тока в координатах i-t^{-1/2}, подтверждена наличием достаточно протяженных линейных участков на зависимостях i-η^{1/2} для разных электродов при t = const.

Данные об удельной электропроводности слоя Ag₂O, образующегося на разных участках хроноамперограмм, приведены в табл.2. Видно, что будучи полученными в одной и той же области потенциалов и на одном и том же электроде, значения σ_{cd} и σ_{ef} не столь уж сильно различаются между собой. Это и неудивительно, так как они, скорее всего, характеризуют пленку Ag₂O несколько разной толщины и пористости. Гораздо более заметны изменения в электропроводности пленки, связанные с введением 15 и 30 ат. % Au в серебре: значения σ_{cd} снижаются в 50÷250 раз. К сожалению, на участке ef такие изменения не удается зафиксировать, ибо он возникает на серебре при малых, а на сплавах Ag15Au и Ag30Au – при высоких анодных потенциалах. Тем не менее можно предположить, учитывая близость σ_{cd} и σ_{ef}, что удельная электропроводность более толстых пленок Ag₂O на сплавах также будет заметно ниже, чем на серебре.

Таблица 2.

Удельная электропроводность пленки Ag₂O

Электрод		Ag	Ag1Au	Ag15Au	Ag30Au
σ _{cd} 10 ¹⁰ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E ≤ 0,525В	103	232	1,87	0,43
	E > 0,550В	–	–	35,5	20,1
σ _{ef} 10 ¹⁰ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E ≤ 0,525В	148	–	–	–
	E > 0,550В	–	–	18,9	–

Поскольку $\sigma = F \sum z_i C_i U_i$, то снижение электропроводности при переходе от серебра к сплавам может быть связано как с уменьшением молярной концентрации C_i носителей заряда в твердом электролите, так и их подвижности U_i. Используя соотношение Нернста-Эйнштейна [19], несложно показать, что

$$D_i = \frac{\tau_i \sigma}{z_i^2 F^2 C_i}, \quad (12)$$

где τ_i – число переноса частиц i-го сорта. Рассматривая в качестве таких частиц ионы Ag⁺ и возвращаясь к критериям (9) и (10), приходим к заключению, что наблюдаемые изменения в величине σ для пленки Ag₂O вполне могут быть ответственны за значительное облагораживание потенциала E^н_{Ag₂O} образования данного оксида. На наш взгляд это еще раз подтверждает, что СР Ag, Au-сплавов в условиях образования оксида

Ag(I) лимитируется не атомарной взаимодиффузией в поверхностном слое сплава, а ионной миграцией в слое оксида. Аналогичное заключение по кинетике CP Cu,Au-сплавов в щелочной среде ранее было сделано в [3]. Специфика ситуации, рассматриваемой в нашей работе, связана с достаточно резкой зависимостью миграционных параметров пленки Ag₂O от химического состава Ag, Au-сплава, проявляющейся при N_{Au}=15 и 30 ат. %, а также некотором изменении этих параметров в процессе утолщения пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1983. 168 С.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1988. 271 С.
3. Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов. 1999. Т.35. № 4. С. 346-354.
4. Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R. // Electrochim. Acta. 1971. V.16. № 5. P. 637-642.
5. Clarke T.G., Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R., Scanlon B. // *Bez. Bunsenger. Phys. Chem.* 1969. V. 73. № 3. P. 279-283.
6. Lopez Teijelo M., Vilche J.R., Arvia A. J. // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 162. № 1-2. P. 207-224.
7. Stonehart P. // *Electrochim. Acta.* 1968. V.13. № 8. P. 1789-1803.
8. Dignam M.J., Barrett H.M., Nagy G.D. // *Canad. J. Chem.* 1969. V.47. № 22. P. 4253-4266.
9. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. // *Electrochim. Acta.* 1990. V. 35. № 3. P. 595-604.
10. Alonso C., Salvarezza R.C., Vara J.M., Arvia A.J. // *Electrochim. Acta.* 1990. V. 35. № 2. P. 489-496.
11. Chen-Sheng Li, Wu Bing-Liang, Jang Han-Xi // *Chem. J. Chin. Univ.* 1994. V.15. № 1. P. 103-107.
12. Zhiyu Jiang, Siyn Huang, Bin Qian // *Electrochim. Acta.* 1994. V.39. № 16. P. 2465-2470.
13. Tselepis E., Fortin E. // *Thin Solid Films.* 1988. V. 161. P. 207-212.
14. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М. Мир. 1974. 552 С.
15. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М. Высш. школа. 1983. 191 С.
16. Мамбетказиев Е.А., Каримов А.И., Стацюк В.Н. и др. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 7. С. 915-918.
17. Брайтнина Х. З., Соколов Н. А. // *Электрохимия.* 1981. Т. 17. №3. С. 400-404.
18. Briss V.I., Wright G.A. // *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. № 12. P.1809-1817.
19. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М. Химия. 1988.