

ЭФФЕКТЫ ГАЗОФАЗНОЙ 3D-НУКЛЕАЦИИ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ H_3O^+ НА ЗОЛОТЕ, СЕРЕБРЕ, МЕДИ И СПЛАВАХ Ag-Au, Cu-Au

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 26.12.2007 г.

Аннотация. Осуществлено теоретическое описание эффекта газофазной 3D-нуклеации в кинетике реакции катодного выделения водорода. Получен алгоритм выделения потока нуклеации из общего тока, найденного в потенциостатических измерениях. Построена система критических координат линеаризации хроноамперограмм для разных моделей нуклеации, показана их инвариантность к природе перемещающейся по поверхности электрода частицы: H или H_2 . Экспериментально, методом катодной хроноамперометрии, подтверждено наличие кинетических затруднений в течение 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.

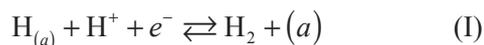
Ключевые слова: реакция выделения водорода, 3D нуклеация, кинетика, поверхностная диффузия, ад-атом H.

Abstract. Theoretical description of effect of gaseous phase 3D-nucleation in kinetics of cathodic hydrogen evolution reaction was made. Algorithm of separation of nucleation stream from general current of potentiostatic measurements was obtained. The system of critical coordinates for different nucleation models was created, their invariance to the nature of moving H or H_2 particle on the electrode surface was shown. It was confirmed experimentally by means of cathodic chronoampertry the appearance of kinetic complications in gaseous phase of 3D-nucleation in hydrogen evolution reaction on Cu, Ag, Au and Cu-Au, Ag-Au alloys in sulphuric acid. It was determined, that formation of gaseous bulb nucleus is limited by surface diffusion of hydrogen molecule (or its ad-atom). Activation of potential nucleation centers is carried out instantly. The influence of overpotential, alloys and solution composition on nucleation parameters was discovered.

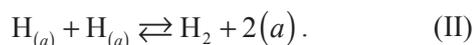
Keywords: hydrogen evolution reaction, 3D-nucleation; kinetics, surface diffusion, ad-atom H.

ВВЕДЕНИЕ

Электрокаталитическая реакция выделения водорода (РВВ) одна из наиболее изученных в феноменологической электродной кинетике [1—10]. Обычно выделяют два основных маршрута: Фольмера-Тафеля и Фольмера-Гейровского, отличающиеся природой последующей за разрядом¹ $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{(a)}$ стадии удаления ад-атомов водорода — электрохимической десорбции:



или рекомбинации:



Адсорбция атомарного водорода металлом, в той или иной мере обычно осложняющая РВВ,

является достаточно медленной, поэтому ее влияние на кинетику реакции в основном реализуется через изменение степени заполнения θ_{H} поверхности. Затруднения в диффузионном подводе H^+ в зону реакции проявляются лишь в весьма разбавленных растворах или при очень высоких катодных перенапряжениях; обе ситуации в работе не рассматриваются.

Считается, что в РВВ, протекающая в стационарном режиме поляризации, в зависимости от природы металла лимитируется стадией разряда, электрохимической десорбции или рекомбинации, либо протекает в режиме смешанной кинетики. Возможные кинетические затруднения РВВ на этапе формирования газовой фазы считаются малыми [6], а потому обычно игнорируются². В то же

© Гуторов И. А., Введенский А. В., Морозова Н. Б., 2008

¹ Природа донора протона для последующего рассмотрения несущественна.

² На качественном уровне эта проблема обсуждалась в [7—10].

время, очевидно, что при определенных условиях они могут быть выявлены, например, с помощью нестационарных электрохимических методов исследований на металлах, где возможно образование достаточно крупных газовых пузырьков.

Опираясь на представления, впервые развитые в [11], можно полагать, что пузырьки H_2 зарождаются не равновероятно по всей поверхности катода, а лишь в определенных точках, куда молекулярный (либо атомарный) водород поступает путем поверхностной диффузии.

Задачи работы: Теоретическое описание и экспериментальное изучение эффекта газовой 3D-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.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

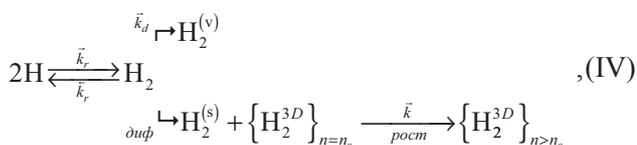
Медь, серебро и золото характеризуются средней величиной водородного перенапряжения η [12, 13], при этом в стационарном режиме поляризации лимитирующей обычно является стадия Фольмера [14—19]. Немаловажно, что Ag и Au отличаются пониженной, в сравнении с иными металлами, гидрофильностью [20, 21]. Последнее, согласно [6, 22], способствует образованию более крупных пузырьков водорода до их отрыва от поверхности катода. Это в свою очередь, увеличивает интервал времени, необходимый для более надежной регистрации проявлений нуклеационного эффекта на i, t -кривых, где i — плотность тока.

Примем, для определенности и как более вероятный, маршрут Фольмера-Тафеля течения РВВ, при этом стадию разряда/ионизации будем рассматривать как кинетически обратимую:

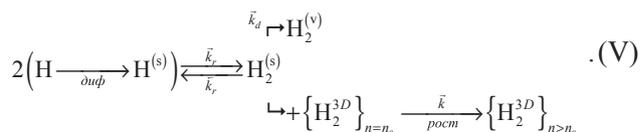


Эффективные константы скоростей \bar{k}_{η} , см/с и k_{η} , с⁻¹ зависят, помимо η , от степени заполнения поверхности атомарным водородом.

Накопление на поверхности катода пузырьков водорода отразим схемами, отличающимися природой латерально перемещающейся, путем диффузии, частицы, а именно молекулы водорода:



или его ад-атома:



Здесь $\{H_2^{3D}\}_n$ — пузырек, состоящий из n молекул водорода; индексы (s) и (v) отвечают положению H_2 или H непосредственно у поверхности зародыша критического n_c или за критического размера и в объеме раствора; \bar{k}_r , см²/моль·с и k_r , с⁻¹ — константы скоростей прямой и обратной реакций стадии рекомбинации; \bar{k}_d , с⁻¹ — константа скорости процесса молекулярной десорбции; \bar{k} , с⁻¹ — константа скорости стадии встраивания частицы в растущий зародыш.

а) Латеральный перенос H_2 . Изменение во времени числа молей n_{H_2} и n_H определяется балансом потоков (J , моль/с):

$$\frac{dn_{H_2}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [c_{H_2}(t)S(t)] = J_r(t) - J_d(t) - J_{nucl}(t) \quad (1)$$

$$\frac{dn_H(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [c_H(t)S(t)] = 2J_{H^+}(t) - J_r(t), \quad (2)$$

где

$$J_{H^+}(t) = [\bar{k}_{\eta} c_{H^+}(t) - k_{\eta} c_H(t)] S(t) \quad (3)$$

$$J_r(t) = [\bar{k}_r c_H^2(t) - k_r c_{H_2}(t)] S(t) \quad (4)$$

$$J_d(t) = \bar{k}_d c_{H_2}(t) S(t) \quad (5)$$

$$J_{nucl}(t) = \frac{d}{dt} [n_{H_2}^{3D}(t)] = \frac{\rho}{M} \frac{d}{dt} [V_{H_2}^{3D}(t)] \quad (6)$$

$$S(t) = S_0 - S_{H_2}^{3D}(t; h) \Big|_{h=0}. \quad (7)$$

Здесь $n_{H_2}^{3D}(t)$ — количество водорода, входящее в состав газовых пузырьков; ρ и M — плотность и молекулярная масса H_2 ; $c_H(t)$ и $c_{H_2}(t)$ — поверхностная концентрация ад-атомов и молекул водорода соответственно; $V_{H_2}^{3D}(t)$ — общий объем образующихся пузырьков; S_0 — полная истинная поверхность катода; $S_{H_2}^{3D}(t; h)$ — площадь поверхности, полученной сечением колонии газовых пузырьков плоскостью, параллельной электроду и расположенной на высоте h от него, которую можно представить, как:

$$S_{H_2}^{3D}(t; h) = (S_0 - S_{\infty}) \left[1 - e^{-\frac{S_{H_2}^{3D}(t; h)}{S_0 - S_{\infty}}} \right]. \quad (8)$$

В данном выражении S_{∞} — площадь поверхности электрода, свободная от пузырьков водорода при стационарном режиме поляризации, фактиче-

ски при $t \rightarrow \infty$, а $S_{H_2}^m(t; h)$ — поверхность, которую занял бы пузырек без учета перекрывания.

Ограничимся рассмотрением двух ситуаций — с мгновенной и постоянно прогрессирующей скоростью генерации активных центров нуклеации. При этом число зародышей $N(t)$, возникающих к моменту времени t и способных к устойчивому росту, удобно представить в едином виде:

$$N(t) = N_0 (\bar{k}_f t)^v, \quad (9)$$

где N_0 — число потенциальных центров нуклеации; \bar{k}_f , c^{-1} — эффективный параметр процесса роста, а $v = 0$ или 1 соответственно при мгновенном или прогрессирующем режиме нуклеации.

В рамках подхода, предложенного в [23—25], максимально возможная, без учета перекрывания, площадь сечения колонии газовых пузырьков определяется выражением:

$$S_{H_2}^m(t; h) = \begin{cases} \pi N_0 \left[\left(\int_0^t v_R(t') dt' \right)^2 - h^2 \right] \\ \text{мгнов. нукл.} \\ \pi \int_0^t \left\{ \frac{dN(\tau)}{d\tau} \left[\left(\int_\tau^t v_R(t') dt' \right)^2 - h^2 \right] \right\} d\tau \\ \text{прогресс. нукл.} \end{cases} \quad (10)$$

Здесь $v_R = dR(t)/dt$ — скорость радиального роста единичного зародыша радиусом R . Процесс роста, согласно [26, 27], может определяться стадией встраивания молекулы H_2 в пузырек (кинетический режим) либо ее подводом к поверхности образующейся фазы (диффузионный режим). Характер зависимости v_R от времени при кинетическом режиме роста:

$$v_R^{kin}(t) = \bar{k} c_{H_2}(t) \frac{M}{\rho}, \quad (11)$$

тогда как при диффузионном³ [26]:

$$v_R^{dif}(t) = \frac{k_D^{1/2} D_s^{1/2}}{2t^{1/2}}. \quad (12)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии молекулы H_2 , а безразмерный параметр диффузионного переноса имеет вид:

$$k_D = 2M \left[c_{H_2}(t) - c_{H_2}^{(s)} \right] / \rho l. \quad (13)$$

Общий объем возникающих пузырьков водорода находится интегрированием:

³ Предполагается, что перенос H_2 осуществляется в очень тонком приповерхностном слое толщиной l , как принято при описании поверхностной диффузии [28, 29].

$$V_{H_2}^{3D}(t) = \int_0^{R(t)} S_{H_2}^{3D}(t; h) dh. \quad (14)$$

Плотность тока поляризации задается соотношением:

$$i_H(t) = \frac{2FJ_{H^+}(t)}{S_0}. \quad (15)$$

Совокупность выражений (1) — (15) представляет сложную систему сцепленных интегродифференциальных уравнений, которая не имеет аналитического решения. Численный анализ показывает, что на i_H, t -зависимости при определенном соотношении параметров возникает характерный нуклеационный максимум.

Примем общие условия квазистационарности для стадий разряда/ионизации и рекомбинации: $dn_H(t)/dt \approx 0$ и $dn_{H_2}(t)/dt \approx 0$, при этом $2J_{H^+}(t) \approx J_r(t) \approx J_d(t) + J_{nucl}(t)$, а $J_d \approx const$. Соответственно из (1), (2) и (15) следует, что

$$i_H(t) \approx i_H(0) + FJ_{nucl}(t)/S_0, \quad (16)$$

где

$$i_H(0) = 2FJ_{H^+}(0)/S_0 = 2F \left[\bar{k}_\eta c_{H^+}^0 - \bar{k}_\eta c_{H_2}^0 \right], \quad (17)$$

поскольку $J_{nucl}(0) = 0$, а $S(0) = S_0$.

Получение в явном виде выражения для потока нуклеации требует еще двух допущений, а именно $c_{H_2}(t) \approx c_{H_2}^0$ и $S_\infty \approx 0$, т.е. фактически пренебрежения отрывом пузырьков. В этом случае, следуя [23—25], можно показать, что при кинетическом режиме роста зародыша:

$$J_{nucl}(t) \approx (2+v) \bar{k} c_{H_2}^0 S_0 \varphi_v(x), \quad (18)$$

где функция $\varphi_v(x)$, представляющая интеграл Досона, который с достаточно хорошей точностью аппроксимируется выражением:

$$\varphi_v(x) \approx \frac{3}{2+v} x^{1+v} \exp[-x^{1.2}]. \quad (19)$$

$$\text{Здесь } x = (\beta_v)^{1/(2+v)} t \text{ и } \beta_v = \pi n_0 (\bar{k}_f)^v \left[\frac{M}{\rho} \bar{k} c_{H_2}^0 \right]^2,$$

а $n_0 = N_0/S_0$ — плотность центров нуклеации. Теперь:

$$J_{nucl}(t) \approx 3\bar{k} c_{H_2}^0 S_0 (\beta_v)^{\frac{1+v}{2+v}} \cdot t^{1+v} \exp \left[-(\beta_v)^{\frac{1.2}{2+v}} \cdot t^{1.2} \right], \quad (20)$$

а потому, в итоге, (16) принимает вид:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_1 t^{1+v} \exp[-B_1 t^{1.2}], \quad (21)$$

где A_1 и B_1 — постоянные.

Если рост пузырька протекает в диффузионном режиме, то

$$J_{nuc1}(t) \approx 2^{\frac{3v}{4}} \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} S_0 (\gamma_v)^{\frac{1}{2(1+v)}} \phi_v(y). \quad (22)$$

Для $\phi_v(y)$ также удается подобрать аппроксимирующую функцию:

$$\phi_v \approx 2^{\frac{1-v}{2}} y^{1+v} \cdot \exp[-y^{1.1+v}], \quad (23)$$

где $y = (\gamma_v/2^v)^{\frac{1}{2(1+v)}} \cdot t^{1/2}$, $\gamma_v = \pi n_0 (\bar{k}_f)^v k_D D_s$.

С учетом (23) и после некоторых преобразований формула (22) принимает вид:

$$J_{nuc1}(t) \approx 2^{\frac{2-v}{4}} \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} S_0 (\gamma_v)^{\frac{4-v}{4}} \times \\ \times t^{\frac{1+v}{2}} \exp\left[-(\gamma_v/2^v)^{\frac{1.1-0.05v}{2}} \cdot t^{\frac{1.1+v}{2}}\right], \quad (24)$$

а выражение для плотности тока:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_2 t^{\frac{1+v}{2}} \exp\left[-B_2 t^{\frac{1.1+v}{2}}\right]. \quad (25)$$

Из (8) следует, что при малых t , когда перекрытием растущих зародышей (равно как и «столкновением» их диффузионных зон) можно пренебречь, $S_{H_2}^{3D}(t;h) \approx S_{H_2}^m(t;h)$. Теперь, с учетом (6) и (14),

$$J_{nuc1}(t) \approx \frac{\rho}{M} \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^{R(t)} S_{H_2}^m(t;h) dh \right\}. \quad (26)$$

После подстановки (10) и использования (11), (12) получим:

$$J_{nuc1}(t) = \begin{cases} 2\bar{k}c_{H_2}^0 S_0 B_v t^{2+v} & \text{кин. режим} \\ & \text{роста} \end{cases} \quad (27)$$

$$\left[\left(\frac{2}{3}\right)^v \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} D_s^{1/2} S_0 \gamma_v t^{\frac{1+v}{2}} \right] \text{ диф. режим} \quad (28)$$

что соответствует формулам, приведенным в [26]. Соответственно:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_3 t^{2+v} \quad (\text{кин. режим роста}) \quad (29)$$

$$i_H(t) = i_H(0) + A_4 t^{\frac{1+v}{2}} \quad (\text{диф. режим роста}) \quad (30)$$

Координаты графической линейаризации хроноамперограмм сведены в табл. 1, вид постоянных $A_1 - A_4$ и $B_1 - B_4$ ясен из контекста.

б) *Латеральный перенос H*. Все полученные выше уравнения сохраняют свой вид, однако, n_{H_2} и n_H следует заменить n_{H_2} и n_H на $n_{H_2}^{(s)}$ и $n_H^{(s)}$, а c_{H_2} и c_H на $c_{H_2}^{(s)}$ и $c_H^{(s)}$. Несколько меняется и форма записи параметра диффузионного переноса:

$$k_D = 2M \left[c_H^{noe} - c_H^{noe(s)} \right] / \rho l, \quad (31)$$

причем коэффициент D_s в (12) характеризует теперь латеральную подвижность ад-атома водорода. Однако представленные в табл. 1 координаты графической линейаризации i_H, t -зависимостей остаются неизменными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использована стеклянная ячейка с разделенным шлифом пространствами рабочего и вспомогательного Pt(Pt) — электродов. После размещения всех электродов и продувки ячейки х.ч. аргонном ее заполняли раствором 0,5M 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 сохранял-

Таблица 1

Координаты линейаризации i, t -кривых для различных моделей нуклеации и роста зародыша газового пузырька

Режим роста	Учет перекрывания	Координаты линейаризации
кинетический	+	$\ln \frac{i_H(t) - i_H(0)}{t^{1+v}} = A_1 - B_1 t^{1.2}$
диффузионный	+	$\ln \frac{i_H(t) - i_H(0)}{t^{\frac{1+v}{2}}} = A_2 - B_2 t^{\frac{1.1+v}{2}}$
кинетический	—	$i_H(t) - i_H(0) = A_3 t^{2+v}$
диффузионный	—	$i_H(t) - i_H(0) = A_4 t^{\frac{1+v}{2}}$

ся практически неизменным в течение всего периода измерений. В ряде опытов кислотность раствора меняли, используя раствор $(0,5 - x)M H_2SO_4 + xM Na_2SO_4$.

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 гомогенизирующим 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 устанавливался равновесный потенциал водородного электрода.

Серию хроноамперограмм, последовательно снятых при разных η в интервале $-0,05 \div -0,45$ В с шагом $0,02$ В, получали при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса ИРС-Сомракт. 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 [30] фактор шероховатости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные хроноамперограммы, полученные на Cu, Ag, Au и сплавах Cu-Au, Ag-Au, в растворах H_2SO_4 различной концентрации схожи по форме (рис. 1). Пока перенапряжение РВВ невелико, начальный резкий спад тока быстро сменяется выходом на практически постоянный уровень i_∞ . Однако по достижении определенного граничного значения η_b , положение которого несколько зависит от природы катода и концентрации серной кислоты (рис. 2), на i_H, t -кривых возникает характерный максимум, причем тем раньше, чем выше перенапряжение. Дальнейший рост η 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 $\eta, \lg i_\infty$ -кривых на всех электродах лежат в интервале $0,10 \div 0,12$ В.

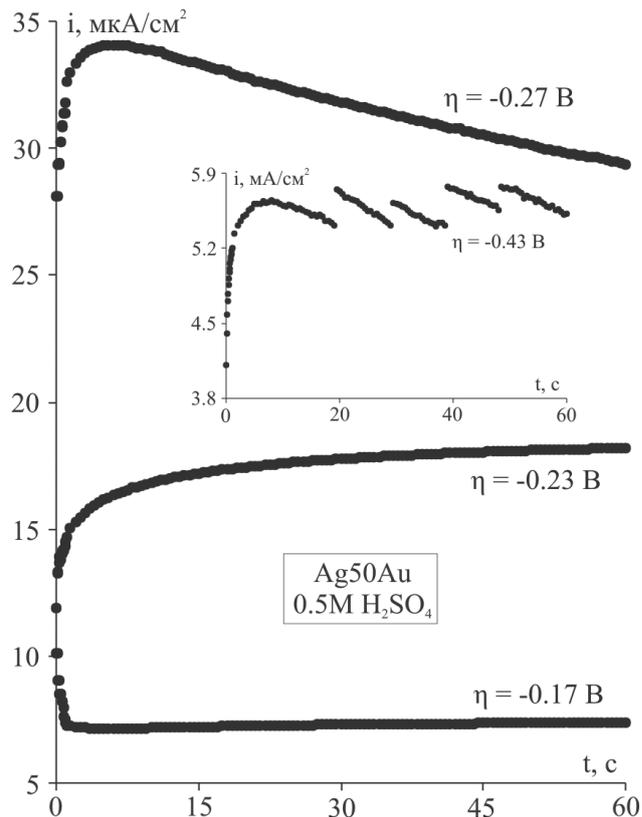


Рис. 1. Хроноамперограммы катодного выделения водорода

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:

$$i(t; \eta) = i_{O_2}(t) + i_H(t; \eta). \quad (32)$$

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_H во времени почти не изменяются (что уже косвенно следует из линейности $i, t^{-1/2}$ — характеристик),

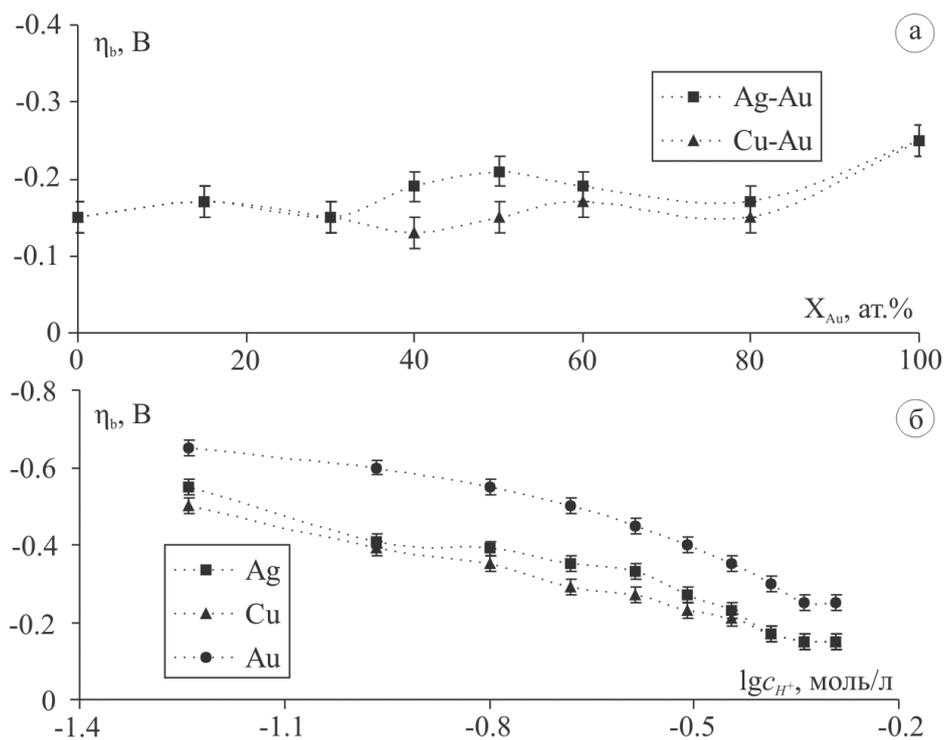


Рис. 2. Влияние состава сплава (а) и концентрации ионов H_3O^+ в растворе серной кислоты (б) на величину граничного перенапряжения η_b

поскольку при $\eta < \eta_b$ эффекты газофазной 3D-нуклеации либо не проявляются, либо выражены крайне слабо. Катодные кривые, построенные по токам $i_H(0)$, спрямляются в полулогарифмических координатах с наклоном $d\eta/d \lg i_H(0)$, близким к тафелеву для замедленного процесса Фольмера, что согласуется с данными [14—19].

Среднее значение параметра a , отвечающее выбранным условиям деаэрации раствора, составляет $1,230 \pm 0,087$ мкА·с^{1/2}/см². Эта величина была использована для последующей корректировки, с

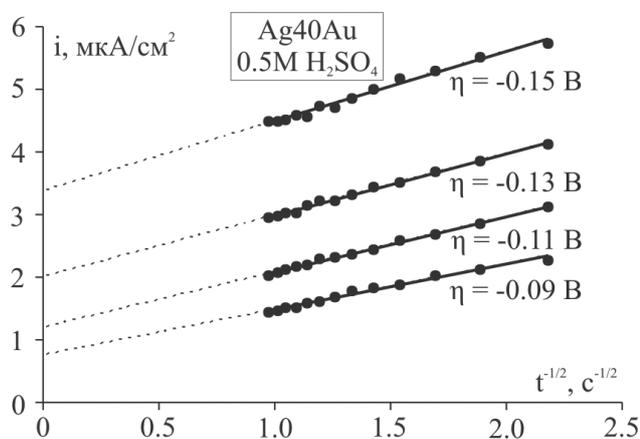


Рис. 3. Хроноамперограммы катодного выделения водорода при $\eta < \eta_b$

привлечением (32), измеряемых токов на вклад i_{O_2} в интервале перенапряжений $\eta > \eta_b$, где i_H уже меняется во времени.

Область $\eta > \eta_b$. Обработке по характеристическим координатам, представленным в табл. 1, подвергнуты участки i_H - t -кривых, рассматриваемые до максимума. Оказалось, что хроноамперограммы, полученные при разных перенапряжениях на разных электродных системах и в растворах с различной концентрацией H₂SO₄, достаточно надежно могут быть линеаризованы лишь в координатах (30), соответствующих модели газофазной 3D-нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом и мгновенной активацией активных центров, (т.е. при $\nu = 0$) причем как с учетом, так и без учета эффекта перекрытия зародышей (рис. 4). Допущение о доминирующем кинетическом контроле роста не подтверждается, поскольку коэффициент корреляции спрямленных i_H - t -кривых несколько ниже. Модели, отвечающие прогрессирующему росту газовых зародышей ($\nu = 1$), 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 служит выражение (26), преобразованное к виду:

$$J_{nuc}(t) = 2\pi \frac{\rho}{M} n_0 S_0 v_R(t) \left[\int_0^t v_R(t') dt' \right]^2. \quad (33)$$

Найдено, что при сопоставимых скоростях стадий диффузионного подвода молекулы H_2 (или атома H) и их встраивании в зародыш для скорости радиального роста справедливо выражение:

$$v_R(t) = \bar{k} \frac{M}{\rho} c_{H_2}^0 \frac{1}{1 + (t/t_1)^{1/2}}, \quad (34)$$

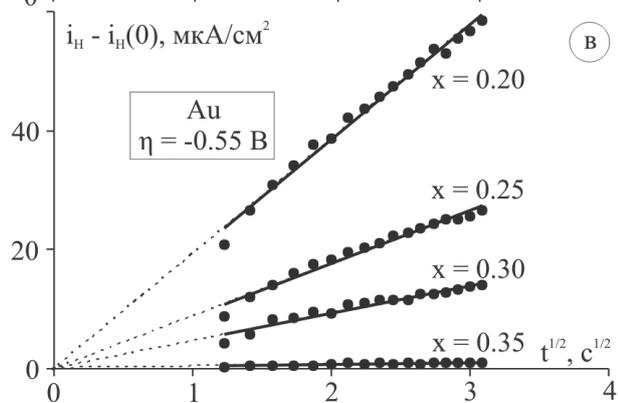
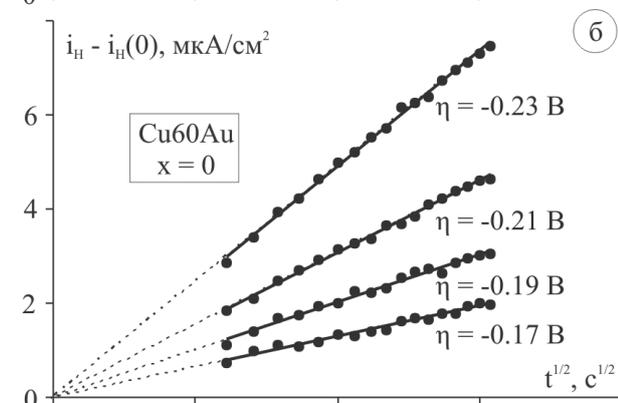
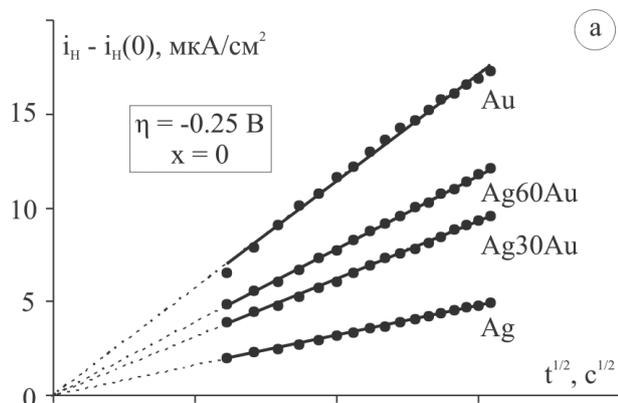


Рис. 4. Токи катодного выделения водорода из раствора $(0,5 - x)M H_2SO_4 + xM Na_2SO_4$ полученные при $\eta > \eta_b$ и линейризованные в координатах, отвечающих диффузионному режиму мгновенной 3D-нуклеации

где параметр $t_1 = D_s / (\bar{k}l)^2 k_D$. При $t \ll t_1$ реализуется кинетический режим роста и (34) совпадает с (11); когда $t \gg t_1$, выполняется диффузионный режим и (34) переходит в (12) с учетом различия в виде k_D , отраженном в формулах (13) и (31). Подставив (34) в (33), проведя интегрирование и привлекая (16), получим окончательно:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_4 \frac{t_1^{1/2} \left[(t/t_1)^{1/2} - \ln(1 + (t/t_1)^{1/2}) \right]^2}{1 + (t/t_1)^{1/2}}, \quad (35)$$

где по прежнему $A_4 = 2F \frac{\rho}{M} \gamma_0 (k_D D_s)^{1/2}$. Асимптотами хроноамперограммы (35) являются формула (29) — при $t \ll t_1$ и (30) — при $t \gg t_1$, адаптированные для случая $v = 0$.

Точный графический анализ (35) 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 (35) можно свести к виду, пригодному для графической обработки:

$$\frac{t}{i_H(t) - i_H(0)} = \frac{t_1^{1/2}}{A_4} + \frac{t^{1/2}}{A_4}. \quad (36)$$

Видно, что (36) сводится к формуле (30), если $t_1 \rightarrow 0$. Качество спрямления i_H-t -зависимостей в указанных координатах для всего массива данных, полученных при разных η , X_{Au} и $c_{H_2SO_4}$, оказалось несколько выше (рис. 5), на что указывает более высокие значения коэффициента R^2 . В то же время оценить значения t_1 , из отрезка, отсекаемого на оси ординат, оказалось невозможным, ибо фактически

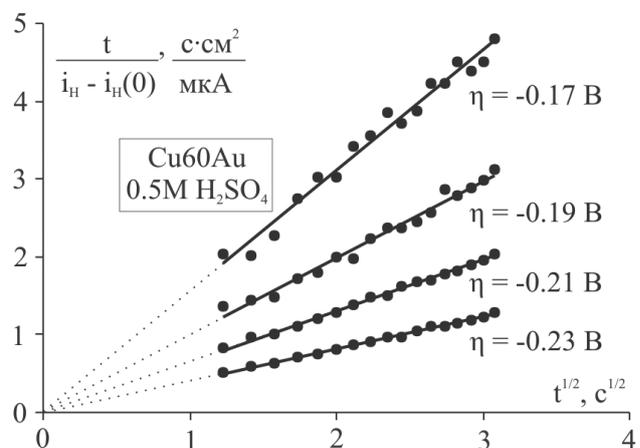


Рис. 5. Катодные хроноамперограммы в координатах отвечающих смешанному диффузионно-кинетическому режиму мгновенной 3D-нуклеации

Влияние состава сплава на параметр $(d \lg A_4 / d \eta)^{-1}$, В

системы	X_{Au} , 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

имеет место экстраполяция линеаризованных по (36) кривых спада тока в начало координат при $t^{1/2} \rightarrow 0$. То же следует из более точного численного анализа $i_{\text{пр}}, t$ -зависимости по уравнению (35): при всех катодных потенциалах значение t_1 оказалось практически равным нулю. Таким образом, можно считать, что рост 3D-зародыша пузырька водорода лимитируется диффузионной стадией подвода H_2 или H.

Вне зависимости от природы изученных электродных систем параметр A_4 увеличивается с ростом η и c_{H^+} , при этом зависимости $\lg A_4$ от η и $\lg c_{H^+}$ оказались линейными (рис. 6). Значения параметра $d \lg A_4 / d \lg c_{H^+}$ для разных металлов близки: 5.15 ± 0.37 (Ag); 3.95 ± 0.28 (Cu) и 4.98 ± 0.35 (Au). Не слишком существенно и влияние состава Cu-Au и Ag-Au сплавов (при $\eta = const$), осо-

бенно в области $X_{Au} \leq 0.6$, хотя для сплавов с более высоким содержанием золота характерно почти линейное снижение величины A_4 с ростом атомной доли золота. На параметр $(d \lg A_4 / d \eta)^{-1}$ как состав сплава, так и природа электрохимического компонента почти не влияет (табл. 2); среднее значение составляет 0.11 ± 0.08 В и 0.086 ± 0.06 В для систем Cu-Au и Ag-Au, 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.

ВЫВОДЫ

1. Проведен теоретический анализ кинетики 3D-газофазной нуклеации применительно к реакции катодного выделения водорода и показано, что ее кинетические затруднения, связанные со стадией зародышеобразования, могут быть выявлены методом катодной хроноамперометрии.

2. Установлено, что на всех изученных электродных системах образование зародыша газового пузырька лимитируется поверхностной диффузией молекулы (или ад-атома) водорода вне зависимости от состава Cu-Au или Ag-Au сплава, концентрации серной кислоты и катодного перенапряжения.

3. Активация потенциальных центров 3D-нуклеации, природа которых на данный момент неизвестна, осуществляется мгновенно после начала катодной поляризации. Эффект перекрывания растущих пузырьков водорода на поверхности катода в кинетике зародышеобразования практически не выявляется, что свидетельствует об отрыве пузырьков до наступления ограничений по площади реакционной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М. Наука. 1988. 240с.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М. Наука. 1987. 336с.

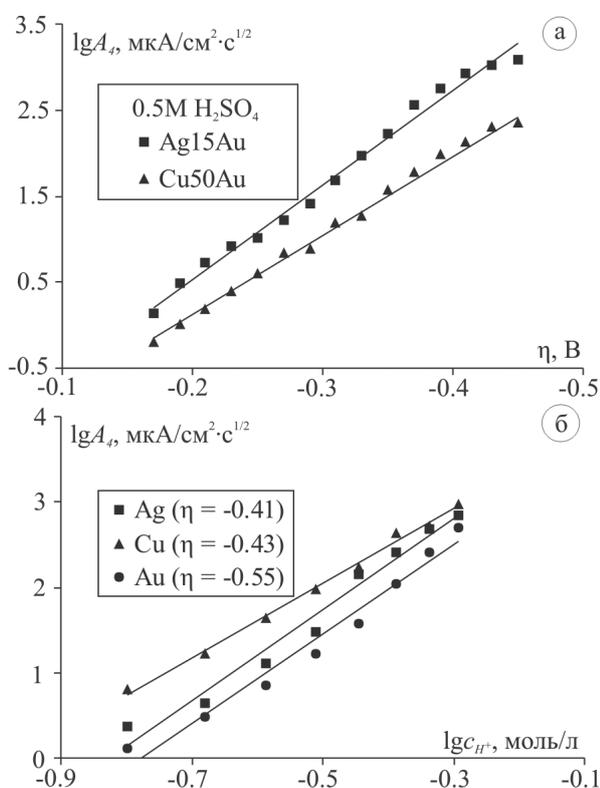


Рис. 6. Зависимость параметра A_4 от η — (а) и c_{H^+} — (б)

3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. Химия. 1967. 856с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. Колосс. 2006. 672с.
5. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М. Изд-во МГУ. 1952. 319с.
6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М. Наука. 1966. 222с.
7. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1891. Bd.8. S. 299—336.
8. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1893. Bd.12. S. 333—358.
9. Caspari W.A. // Z. Phys. Chem. 1899. Bd.30. S.89—97.
10. Tafel J. // Z. Phys. Chem. 1905. Bd.50. S.641—712.
11. Фрумкин А.Н. // Труды II Всесоюзной Конференции по коррозии металлов. 1940. Т.1. С.5—24.
12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М. Высшая школа. 1969. 512с.
13. Ротинян А.Л., Тихонов К.И. Тошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. Химия. 1981. 424с.
14. Gossner K., Loeffler C. // Z. Phys. Chem. (Nene Folge). 1963. Bd.37. S.115—122.
15. Kuhn A.T., Byrne M. // Electrochim. Acta. 1971. V.16. P.391—399.
16. Cachet C., Keddad M., Mariotte V., Wiat R. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. №18. P.2743—2750.
17. Быстров В.И., Кристаллик Л.И. // Электрохимия. 1967. Т.3. №11. С.1345—1350.
18. Еню М. // J. Res. Just. Catakysis Hokk. Univ. 1982. V.30. №11. P.11—24.
19. Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.461. P.76—79.
20. Trassati S. // Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1977. V.10. P. 213—321.
21. Kuznetsov A.M., Nazmutdinov R.R., Shapnic M.C. // Electrochim. Acta. 1989. V.34. №12. P. 1821—1821.
22. Чирков Ю.Г., Пшеничников А.Г. // Итоги науки и техники. Серия: Электрохимия. ВИНТИ. 1988. Т.27. С. 199—269.
23. Исаев В.А. // Электрохимия. 1985. Т.21. №7. С. 960—963.
24. Исаев В.А. // Электрохимия. 1994. Т.30. №2. С. 227—230.
25. Абуанех М.У. // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. №3/4. P. 727—732.
26. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. Янус. 1997. 384 с.
27. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. 1987. Т.56. №7. С. 1082—1104.
28. Блейкли Д.М. Поверхностная диффузия. М. Металлургия. 1965. 60 с.
29. Канн Р.У., Хаазен П.Т. Физическое металловедение. М. Металлургия. 1987. Т.2. 624с.
30. Щерблыкина Г.Е. // Защита металлов. 1998. Т.34. №1. С. 11—14.

Гуторов Илья Александрович — аспирант кафедры неорганической химии ВГУ; тел.: (4732) 208-538

Gutorov Iliya A. — PhD student of Phys.-Chem. Chair; tel.: (4732) 208-538

Введенский Александр Викторович — проф., зав. кафедрой физической химии ВГУ; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Vvedenskii Aleksandr — head of Phys.-Chem. Chair, Ph.D., Prof. VSU; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Морозова Наталья Борисовна — ассистент кафедры физической химии ВГУ; тел.: (4732) 208-538

Morozova Nataliaya — assistant of Phys.-Chem. Chair, Ph.D.; tel.: (4732) 208-538