

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ Ag,Pd-СПЛАВОВ

Е. В. Иконникова, М. В. Гречкина, О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 19.09.2013 г.

Аннотация. Экспериментально исследуется эффект морфологического развития электродной поверхности при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов, построенных на основе серебра. С применением методов атомно-силовой микроскопии и вольтамперометрии найдены средне-квадратичная шероховатость и степень развития поверхности исследуемых систем в зависимости от анодного потенциала, электрического заряда и времени потенциостатической поляризации.

Ключевые слова: развитие поверхности электрода, однородный сплав, серебро, палладий, атомно-силовая микроскопия, вольтамперометрия

Abstract. The effect of morphological development of an electrode surface during the anodic selective dissolution of Ag,Pd-alloys based on silver is experimentally investigated. With the application of the atomic force microscopy and voltammetry methods the rms roughness and surface development degree are found in dependence of the anodic potential, electric charge and time of the potentiostatic polarization.

Key words: electrode surface development, homogeneous alloy, silver, palladium, atomic force microscopy, voltammetry

Анодное растворение однородного металлического А,В-сплава, электрохимические свойства компонентов которого существенно различаются, зачастую приобретает селективный характер [1]. Наряду с ионизацией электроотрицательного компонента А, при превышении некоторых критических значений потенциала и электрического заряда в поверхностном слое сплава протекает рекристаллизация благородного металла В в собственную фазу [2]. Процесс обусловлен термодинамически [3] и сопровождается значительными морфологическими изменениями [4], при этом истинная площадь S и фактор шероховатости поверхности f_r электрода увеличиваются во времени. Очевидно, корректное установление кинетики селективного растворения, в частности, расчет скорости гетерогенных нестационарных парциальных процессов с участием атомов А и В при закритических условиях, возможны только с использованием транзитентов $S(t)$ и $f_r(t)$ [5].

Выявить эффект развития поверхности электрода позволяют микроскопические методы исследования межфазных границ. Преимуществом атомно-силовой микроскопии (АСМ) является возможность определения целого ряда количе-

ственных локальных характеристик геометрической неоднородности [6]. С другой стороны, с помощью нестационарных электрохимических измерений можно найти интегральные морфологические параметры поверхностного слоя - фактор шероховатости, степень развития и истинную площадь поверхности электрода [7].

Цель работы – определение локальных и интегральных количественных параметров развития поверхности однородных металлических сплавов на примере Ag,Pd-систем в ходе их анодного селективного растворения в кислой нитратной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования выбраны поликристаллические однородные сплавы системы Ag-Pd ($X_{Pd} = 4$ и 8 ат.%) со статистически неупорядоченной микроструктурой. Растворение таких сплавов в деаэрированном кислом некомплексобразующем растворе состава 0.1 М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + 0.001$ М AgNO_3 протекает в активном состоянии. Палладий в широком интервале анодных потенциалов остается термодинамически устойчивым, а фарадеевские токи побочных процессов ничтожно малы. Режим сплавления металлов, процедура приготовления и

подготовки электродов и растворов, а также особенности потенциостатических электрохимических измерений описаны в [8]. Критические потенциалы и заряды, отвечающие началу развития поверхности исследуемых систем, оцененные хроноамперометрически в [8], приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Критический анодный потенциал $E_{кр}$ и критический электрический заряд $q_{кр}$ Ag,Pd-сплавов в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃

Сплав	Екр, мВ (ст.в.э.)	qкр, мКл/см ²
Ag4Pd	703	3
Ag8Pd	733	11

Микрорельеф электродной поверхности получен на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (кантилевер NSG 20) в полуконтактном режиме сканирования образца. Среднеквадратичная шероховатость поверхности найдена по данным цифровой и статистической обработки АСМ-изображений пяти различных площадок сканирования размером 2x2 мкм в программе Gwyddion 2.30.

Поиск степени развития поверхности Ag,Pd-сплавов проводили вольтамперометрически в растворе 0.5 М H₂SO₄ согласно [7] по отношению

интегральных емкостей двойного электрического слоя (ДЭС) на морфологически развитом и исходном электродах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфологическое развитие электродной поверхности в ходе потенциостатического анодного селективного растворения исследуемых Pd-содержащих сплавов при закритических потенциалах и зарядах подтверждается микроскопически (рис. 1 и 2).

АСМ-фотографии сплавов Ag4Pd, снятые при $E_a = \text{const}$, но при разных зарядах, пропущенных через электрод, показывают заметное развитие поверхности, на которой формируются выемки и трещины, размер и глубина которых постепенно увеличиваются с ростом количества электричества. Эффект обусловлен, очевидно, вытравливанием серебра из поверхностного слоя сплава.

В случае сплава Ag8Pd АСМ-снимки получены в условиях одновременного изменения потенциала и заряда Q_a . Видно, что если E_a и Q_a превышают критические значения, то поверхность сплава подвергается существенным морфологическим изменениям, проявляющимся в формировании продольных каналов, глубина которых возрастает при сдвиге потенциала

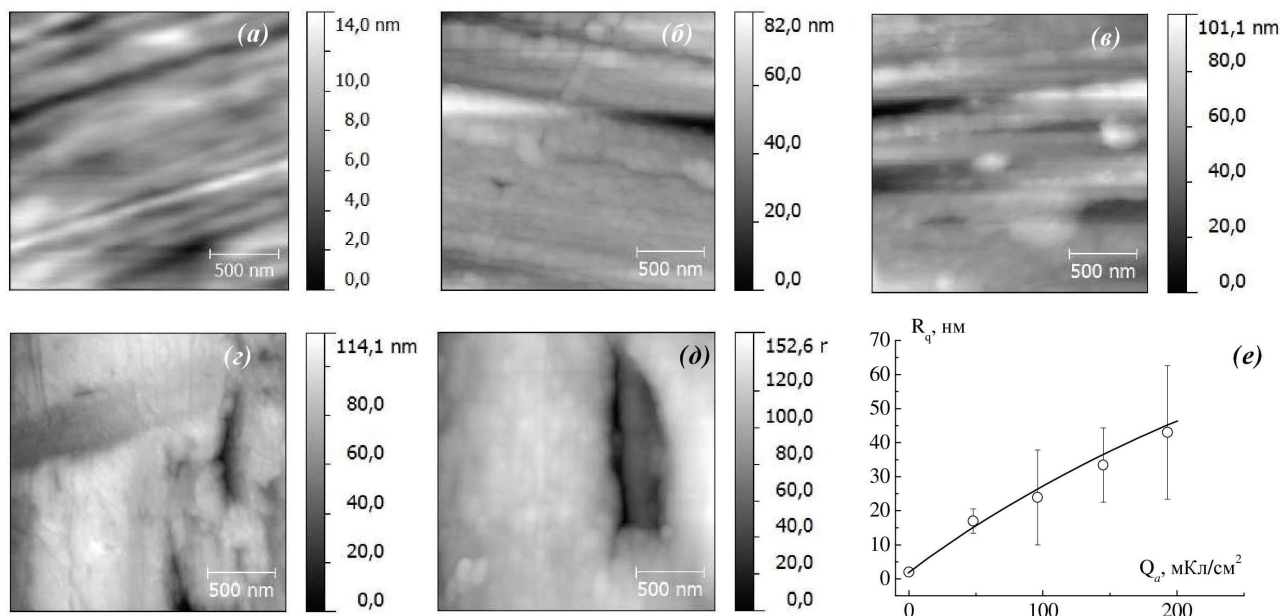


Рис. 1. (а)-(д) – АСМ-фотографии поверхности сплава Ag4Pd до селективного растворения (а) и после анодной потенциостатической модификации в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при $E_a = 888$ мВ и разных анодных зарядах $Q_a = 96q_{кр}$ (б); $192q_{кр}$ (в); $290q_{кр}$ (г); $386q_{кр}$ (д);

(е) – Зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности сплава Ag4Pd от пропущенного электрического заряда при анодном растворении в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃

в положительную область и одновременном пропускании большего электрического заряда.

Обращает на себя внимание тот факт, что размеры неровностей, формирующихся на поверхности обоих исследуемых сплавов, сопоставимы между собой, если анодная модификация проведена в аналогичных условиях поляризации. Это подтверждает анализ величин среднеквадратичной шероховатости поверхности R_q (рис. 1е и 2е). Среднеквадратичная шероховатость – стандартный (ГОСТ 25142-82) одномерный параметр, равный среднему значению отклонений (r_j) всех N точек профиля шероховатости от средней линии $\bar{r}_j = 0$ [6]:

$$R_q = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

Таким образом, параметр R_q напрямую связан со средней высотой неровностей шероховатой поверхности. С ростом пропущенного через электрод заряда среднеквадратичная шероховатость поверхности обоих сплавов нелинейно увеличивается (рис. 1е и 2е), причем для систем, подвергнутых анодной модификации в условиях $Q_a \approx \text{const}$, R_q принимает близкие значения. По-видимому, электрический заряд является основным фактором, определяющим масштабы морфо-

логической трансформации поверхностного слоя.

Результаты электрохимических измерений площади поверхности Ag,Pd-электродов при их селективном растворении согласуются с данными атомно-силовой микроскопии. Степень развития поверхности $f_r(t)$ принимали равной отношению интегральных емкостей $C_{дэс}$ анодно-модифицированного и исходного сплавов, найденных вольтамперометрически по наклону линейной зависимости тока заряжения $I_{дэс}$ от скорости сканирования потенциала V (рис. 3).

Оказалось, что с ростом пропущенного заряда наклон $I_{дэс}, V$ -зависимости, а значит, и емкость $C_{дэс} = \frac{dI_{дэс}}{dV}$ увеличиваются (рис. 3б). Связывая такое увеличение с ростом истинной площади поверхности раздела сплав/раствор, удалось описать транзистент степени развития поверхности $f_r(t) = C_{дэс}(\text{модиф. сплава}) / C_{дэс}(\text{исх. сплава})$ линейным уравнением

$$f_r(t) = 1 + \text{const} \cdot t, \quad (2)$$

в котором параметр $\text{const} = \frac{df_r(t)}{f_r(0)dt} \equiv \frac{dS(t)}{S(0)dt}$ имеет смысл удель-

ной скорости изменения площади поверхности электрода и принимает значение $0.012 \pm 0.001 \text{ с}^{-1}$

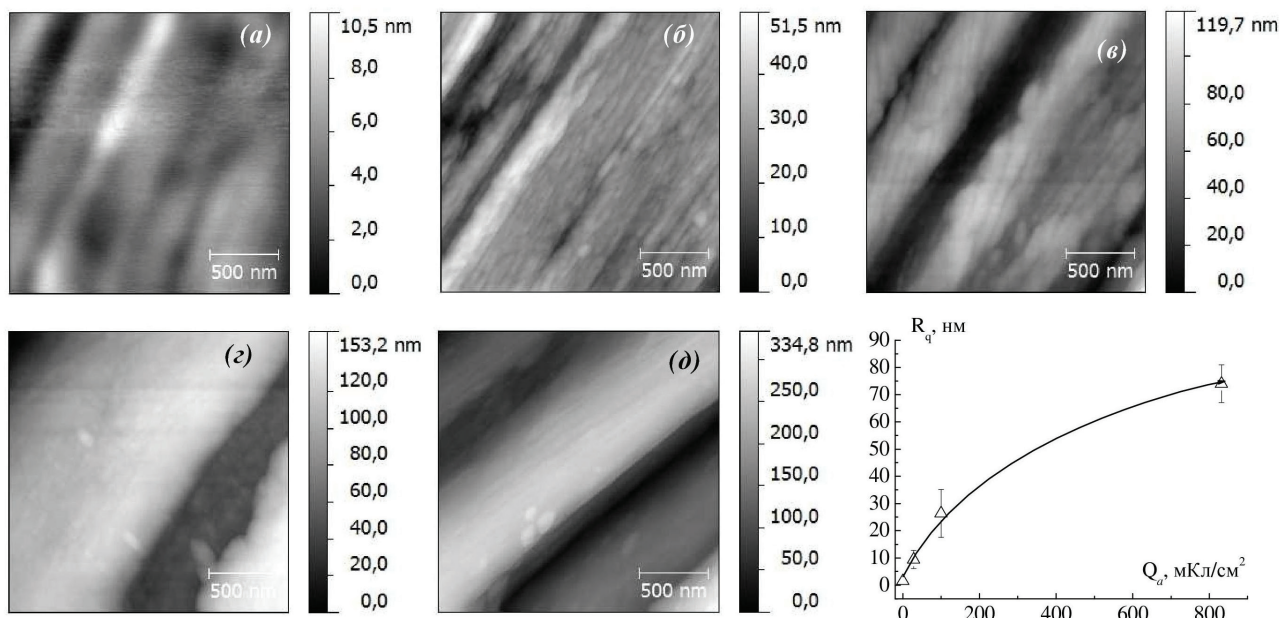


Рис. 2. (а-д) – АСМ-фотографии поверхности сплава Ag8Pd до селективного растворения (а) и после анодной потенциостатической модификации в 0.1 М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + 0.001$ М AgNO_3 при разных анодных потенциалах и зарядах: $E_a = 773$ мВ, $Q_a = 35q_{кр}$ (б); $E_a = 823$ мВ, $Q_a = 125q_{кр}$ (в); $E_a = 873$ мВ, $Q_a = 404q_{кр}$ (г); $E_a = 903$ мВ, $Q_a = 520q_{кр}$ (д); (е) – Зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности сплава Ag8Pd от пропущенного электрического заряда при анодном растворении в 0.1 М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + 0.001$ М AgNO_3

и 0.052 ± 0.003 с⁻¹ для сплавов Ag4Pd и Ag8Pd соответственно. Морфологические изменения в поверхностном слое сплава Ag8Pd нарастают значительно быстрее, чем в сплаве Ag4Pd. Возможно, это обусловлено тем, что скорость анодного травления сплава Ag8Pd выше, чем на Ag4Pd из-за большего вклада быстрых стадий (например, жидкофазной диффузии) в кинетику процесса.

но возрастает с ростом пропущенного анодного заряда при закритическом селективном растворении в кислой нитратной среде. Найденные линейные соотношения для транзиента относительного фактора шероховатости Ag,Pd-электродов позволяют рассчитать их истинную площадь поверхности в зависимости от условий анодной модификации и корректно оценить скорость гетерогенных процессов в поверхностном слое Ag,Pd-сплава.

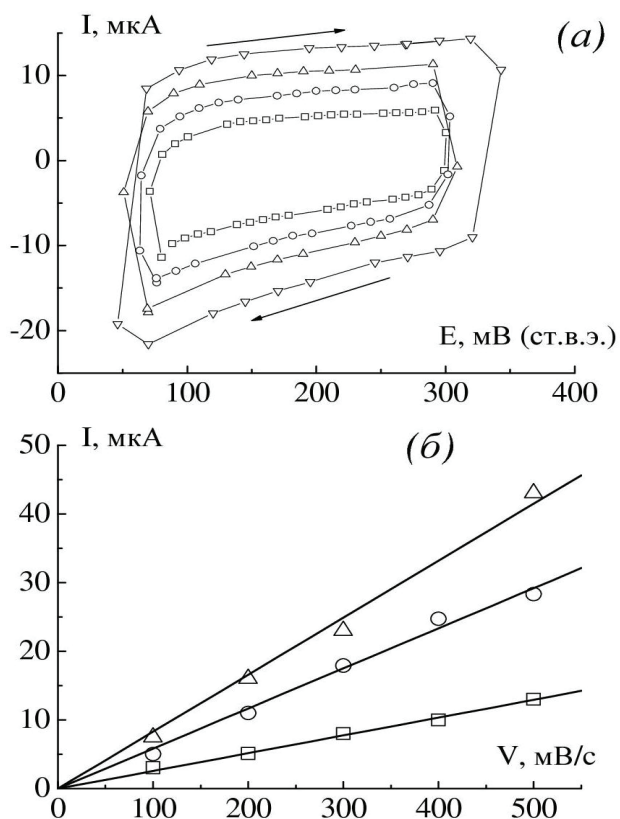


Рис. 3. (а) – Типичная серия циклограмм сплава Ag4Pd, полученных в 0.5 М Н₂SO₄ в области заряжения ДЭС при скоростях сканирования потенциала 200 (□), 300 (○), 400 (▲) и 500 (▼) мВ/с; (б) – Зависимость тока заряжения ДЭС при E = 200 мВ от скорости сканирования потенциала: для исходного (□) и анодно-модифицированного (пропущенный заряд Q_a = 48 (○) и 193 (▲) мКл/см²) сплава Ag4Pd

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среднеквадратичная шероховатость поверхности Ag,Pd-сплавов на основе серебра нелиней-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and oxide films / Edit. Bard A.J., Stratmann M., Frankel G.S. — Wiley-VCH, 2007. — 745 p.
2. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков [и др.]. — Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1988. — 208 с.
3. Зарцын И.Д. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов / И.Д. Зарцын // Защита металлов. — 1991. — Т. 27, № 6. — С. 883-891.
4. Erlebacher J. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher [et al.] // Nature. — 2001. — V. 410, № 3. — P. 450-453.
5. Vvedenskii A.V. Separation of Transient Partial Fluxes of Nucleation/Growth of a New Phase and Electrode Reaction by the Chronoamperometry Method / A.V. Vvedenskii, O.A. Kozaderov, I.A. Gutorov // Surface and Interface Analysis. — 2010. — V. 42, № 6-7. — P. 629-635.
6. Арутюнов П.А. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии / П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина, В.Н. Демидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 1999. — Т. 65, № 9. — С. 27-37.
7. Trasatti S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O.A. Petrii // Pure & Appl. Chem. — 1991. — V. 63, № 5. — P. 711-734.
8. Козадеров О.А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. IV. Система Ag-Pd | Ag⁺ / О.А. Козадеров, А.В. Дорохов, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 346-353.

Иконникова Евгения Валерьевна — аспирантка кафедры физической химии Воронежского государственного университета; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Гречкина Маргарита Владимировна — ведущий инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; e-mail: grechkina_m@mail.ru

Козадеров Олег Александрович — доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, кандидат химических наук; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Ikonnikova Eugenia V. — aspirant, physical chemistry department, Voronezh State University; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Grechkina Margarita V. — leading engineer, semiconductor physics and microelectronics department, Voronezh State University; e-mail: grechkina_m@mail.ru

Kozaderov Oleg A. — candidate of chemical sciences, docent, physical chemistry department, Voronezh State University; e-mail: ok@chem.vsu.ru