

Метод импедансной спектроскопии на электродах двухфазных систем Pb–Sn, Ag–Bi

М. А. Чоба,* В. А. Сафонов, Ю. К. Алешин†
 Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
 Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

PACS: 68.90.+g

УДК: 53.082.722.4

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, поверхностная сегрегация.

Известно, что состав и структура поверхности сплавов могут существенно отличаться от их объемных характеристик. Одной из причин этого является самопроизвольный выход одного или нескольких компонентов на поверхность (поверхностная сегрегация). Механизм процесса представляет очевидный научный и практический интерес. Это связано с тем, что именно поверхностные характеристики металлов играют определяющую роль в катализе и электрокатализе, в процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и нанотехнологии.

С появлением современных методов исследования поверхности сплавов на границе с вакуумом, таких как РФЭС и ОЖЕ, это явление исследуется во многих лабораториях мира. Но, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, вопросы, связанные с выяснением кинетики и механизма процессов поверхностной сегрегации на границе сплавов с вакуумом к настоящему времени недостаточно изучены. Кроме того, данные, полученные в условиях вакуума, представляющие интерес для фундаментальной науки, редко могут найти применение в практических аспектах, поскольку в реальных условиях процессы сегрегации идут на поверхности сплавов, контактирующих с газовой или жидкой фазой. Именно эффекты поверхностной сегрегации на границе сплавов с электролитами во многом определяют особенности их электрокаталитического и коррозионного поведения, а также являются ответственными за протекающие во времени процессы модификации структуры. Что касается границ раздела твердых сплавов с растворами электролитов, то они представляют собой весьма интересный, перспективный и гораздо менее исследованный объект.

Определенного прогресса в исследованиях поверхностной сегрегации на границе сплавов с растворами электролитов удалось достичь с развитием методики измерений на электродах, поверхность которых подвергается *in situ*, не прерывая поляризации, механическому обновлению (срезом тонкого слоя металла). Использование данной методики позволяет решать две важные задачи: во-первых, создавать в результате обновления стартовое состояние поверхности электрода,

при котором его объемный и поверхностный составы идентичны и, во-вторых, избегать контакта электрода с атмосферой, в результате которого обычно происходит неконтролируемое загрязнение и/или окисление поверхности металла.

Определенного прогресса в изучении кинетики поверхностной сегрегации на сплавах, контактирующих с растворами электролитов, удалось достичь с развитием методики электрохимических измерений на обновляемых электродах. Поверхность таких электродов подвергается *in situ* (непосредственно в растворе, не прерывая поляризации) механическому обновлению (посредством срезания тонкого слоя металла). Применительно к электродам из сплавов механическое обновление позволяет уравнивать поверхностный и объемный составы, создавая, таким образом, стартовое состояние для изучения временных эффектов, характеризующих кинетику и механизм процесса поверхностной сегрегации, протекающего в неравновесном по отношению к объему поверхностном слое сплава. В принципе, подобный подход используется и при изучении процессов поверхностной сегрегации отдельных компонентов твердых сплавов на границе с вакуумом. В этом случае в качестве метода обновления применяется ионное травление поверхности. С помощью методики механического обновления *in situ* электродов из сплавов удастся решить также очень серьезную для твердых металлов проблему получения надежных и хорошо воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку в этом случае оказывается возможным избежать контакта поверхности электрода с атмосферой, в результате которого обычно происходит неконтролируемое загрязнение и/или окисление металлической поверхности. С помощью этой методики в наших работах с использованием методов импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии изучались особенности релаксационных процессов, протекающих на обновляемых электродах из металлических сплавов и их отдельных компонентов на границе с растворами электролитов различной природы и состава. В этих работах, как правило, экспериментальные результаты, полученные нами для границы сплавов с растворами, анализировались и сопоставлялись с полученными дополнительно результатами Оже-электронной спектроскопии или РФЭС для границы тех же сплавов с вакуумом.

С использованием указанного подхода было установлено, что, кроме параметров, определяющих строение

*E-mail: machoba@mail.ru

†E-mail: vovur@mail.ru

границы электрода из бинарного сплава с раствором (потенциал, состав электролита и т. д.), на кинетику и механизм поверхностной сегрегации отдельных компонентов весьма существенно влияет характер фазовой диаграммы исследуемого сплава. Нами были проанализированы электроды из сплавов эвтектического типа, а также представляющие собой твердые растворы с неограниченной или ограниченной растворимостью компонентов (см. [1–3], а также ссылки в этих работах).

В представленной работе кратко проанализированы экспериментальные результаты, полученные на обновляемых электродах из двухфазных сплавов эвтектического типа. В качестве объектов исследования выбраны сплавы Sn–Pb и Ag–Bi с малым содержанием вторых компонентов (Pb и Bi соответственно).

Для этих систем было изучено влияние фактора времени контакта с раствором поверхностно неактивного электролита с момента обновления поверхности электрода на вид кривых емкости.

Образцы сплавов в виде слитков были приготовлены плавлением в инертной атмосфере рассчитанных количеств высокочистых компонентов (99.999 ат. %). Из металлических слитков протягиванием через твердосплавные фильеры были получены проволоки диаметром 0.8 мм. Образцы проволок подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 20 суток в атмосфере очищенного аргона. Температурные режимы отжига были подобраны, исходя из фазовой диаграммы. Описание специальной ячейки, снабженной устройством для механического обновления поверхности электродов, и другие детали методики электрохимических измерений на таких электродах можно найти в [3]. Зависимости составляющих электродного импеданса $1/C\omega$ и R (C — дифференциальная емкость, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота переменного тока в Гц, R — сопротивление) от потенциала E , времени контакта t обновленной поверхности электрода с раствором, а также зависимости тока от потенциала измерялись с помощью установки PAR MODEL 6310 (Electrochemical Impedance Analyzer). Основные измерения емкости двойного электрического слоя выполнены при частоте переменного тока 370 Гц. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, относительно которого приводятся результаты измерений и расчетов.

На рис. 1 приведены емкостные кривые, которые описывают границы электродов из сплавов Sn–Pb (рис. 1а) и Ag–Bi (рис. 1б) с раствором 0.05 М NaF. Они были получены сечением экспериментальных ($1/C\omega, t$) — зависимостей при заданных значениях потенциала, для фиксированных значений t и отвечают различным временам контакта электрода с раствором после обновления. Для сравнения здесь же приведены емкостные кривые, полученные на электродах из отдельных компонентов, составляющих сплавы. Как следует из рисунка, после среза с ростом времени контакта обновленной поверхности электродов из сплавов

с раствором наблюдается весьма быстрая и существенная деформация исходных C, E — кривых (кривая 2 на рис. 1а, кривая 3 на рис. 1б). Как следует из рис. 1а, после среза с ростом времени контакта обновленной поверхности электрода из сплава с раствором наблюдается смещение кривой емкости от характерной для обновляемого оловянного электрода к емкостной кривой, полученной в тех же условиях на свинцовом электроде.

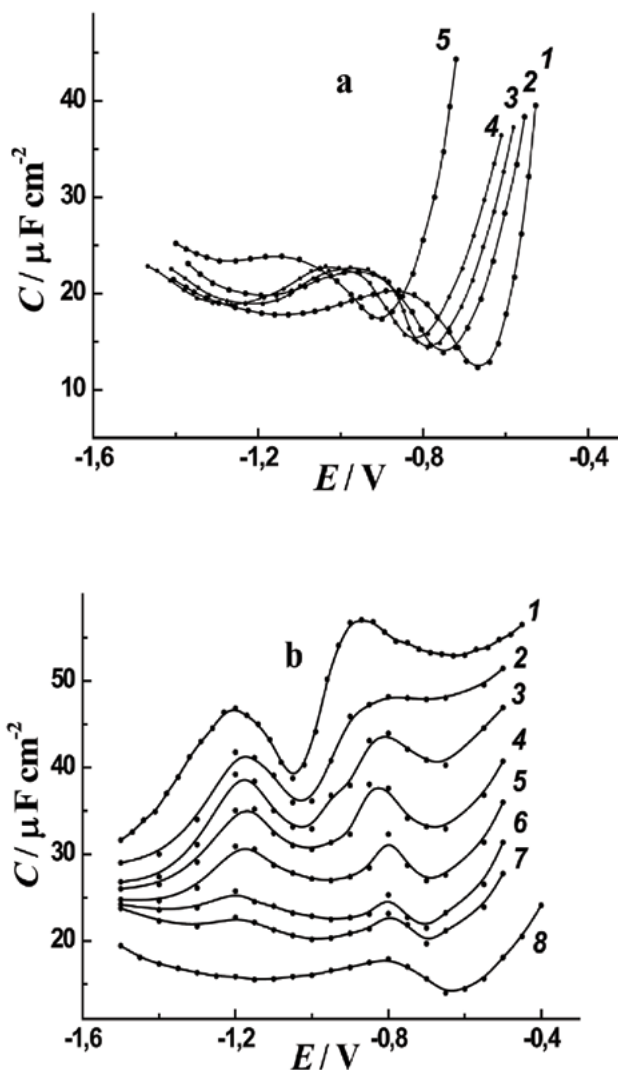


Рис. 1: а — C vs E на Sn– (1), Pb– (5) электродах и электроде из сплава Sn–Pb (1 wt %) Pb, относящиеся к разным временам контакта его обновленной поверхности с раствором 0.01 М NaF, мин: 2 — 5; 3 — 30; 4 — 40. б — C vs E на Ag– (1), Bi– (8) электродах и электроде из сплава Ag–Bi, относящиеся к разным временам контакта его обновленной поверхности с раствором 0.05 М NaF, мин: 2 — 0; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 30.

На рис. 1б легко видеть, что деформация емкостной кривой сопровождается постепенным вырождением ми-

нимума вблизи потенциала нулевого заряда (п.н.з.) серебряного электрода ($E = -1.00$ В), а при больших временах выдержки формируется минимум емкости вблизи п.н.з. висмутового электрода ($E = -0.65$ В). Поскольку наблюдаемые экспериментально транзистенты емкости измерены в отсутствие фарадеевских токов, иными словами, в условиях, близких к условиям идеальной поляризуемости (эти условия соблюдаются для отдельных компонентов бинарных сплавов и самих сплавов), изменения величин емкости с ростом t можно интерпретировать как изменение состава поверхности, а именно, как рост концентрации атомов свинца и висмута в поверхностном слое. Эти эффекты позволяют сделать качественный вывод о том, что свинец и висмут являются поверхностно активными компонентами исследуемых сплавов.

Из приведенных данных рассчитывались зависимости степени заполнения поверхности электродов из сплавов атомами свинца (или висмута) в разные моменты после его механического обновления. Для расчетов нами использовалась методика, разработанная в предыдущих работах (см. в [1] и ссылки в ней). Она состояла в сопоставлении экспериментальных C, E -кривых, относящихся к разным временам t после обновления, с C, E -зависимостями, теоретически рассчитанными при разных степенях заполнения поверхности исследуемых электродов атомами висмута. Принципиальным вопросом, который необходимо было решить при проведении этих расчетов, являлся вопрос о выборе соответствующей модели строения границы раздела электрод/раствор. Для решения этой задачи были протестированы три известные феноменологические модели: модель «общего плотного слоя», так называемую модель «последовательно соединенных конденсаторов», модель «независимых электродов» и модель «единого диффузного слоя» [1]. Оказалось, что наилучшего согласия между экспериментальными и теоретически рассчитанными C, E -кривыми в случае сплава Sn-Pb удастся достичь лишь при использовании модели «последовательно соединенных конденсаторов». Транзистенты величин емкости, наблюдаемые на обновляемом электроде из сплава Ag-Vi, могут быть вполне адекватно описаны в рамках модели «независимых электродов». На рис. 2а, б в виде $(\ln(1 - \theta) - t)$ -зависимостей представлены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных C, E -зависимостей. Как видно, с ростом времени контакта обновленной поверхности сплава с раствором электролита, действительно, наблюдается весьма быстрый рост величины θ . Важно отметить, что кинетика наблюдаемых процессов зависит от потенциала (заряда) электрода. Мы считаем, что наблюдаемое влияние потенциала электрода на кинетику поверхностной сегрегации следует связать с различными зависимостями от потенциала обратимых работ образования поверхности на отдельных компонентах сплавов. Вследствие таких различий при смещении потенциала изменяется разница работ образования поверхности между двумя

металлами, что и приводит к изменению кинетики поверхностной сегрегации.

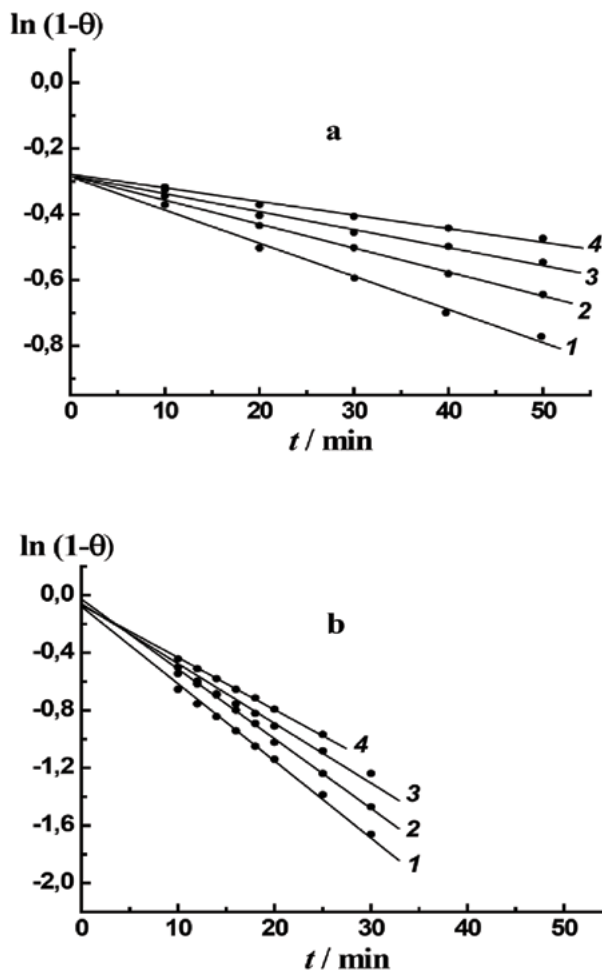


Рис. 2: а — Зависимости $\ln(1 - \theta) - t$, характеризующие кинетику поверхностной сегрегации атомов свинца на границе обновляемого электрода из сплава Sn-Pb и с раствором 0.01 М NaF при зарядах поверхности, mC cm^{-2} : 1 — (-8), 2 — (-10), 3 — (-13.5), 4 — (-15). б — Зависимости $\ln(1 - \theta) - t$, характеризующие кинетику поверхностной сегрегации атомов висмута на границе обновляемого электрода из сплава Ag-Vi с раствором 0.05 М NaF при потенциалах, В: 1 — (-0.8), 2 — (-1), 3 — (-1.2), 4 — (-1.5).

Суммируя приведенные выше результаты, можно сделать следующий вывод: методика импедансных измерений на твердых электродах с механически обновляемой поверхностью предоставляет широкие возможности для исследования кинетики процессов поверхностной сегрегации на границе сплавов с растворами электролитов.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 15-03-05243а).

- [1] *Safonov V.A., Choba M.A.* Zeitschrift fur physikalische chemie – international journal of research in physical chemistry & chemical physics. **227**, N 8 P.1159. (2013). **48**, № 2. С. 181. (2012).
- [2] *Сафонов В. А., Чоба М. А., Булеев М. И.* Электрохимия. **78**, № 2. С. 255. (2014).
- [3] *Сафонов В. А., Чоба М. А., Алешин Ю. К., Булеев М. И.* Известия РАН. Серия физическая. **78**, № 2. С. 255. (2014).

The method of impedance spectroscopy at electrodes biphasic systems Pb–Sn, Ag–Bi

M. A. Choba^a, V. A. Safonov, Yu. K. Aleshin^b

¹*Lomonosov Moscow State University.*

E-mail: ^amachoba@mail.ru, ^bvovur@mail.ru

PACS: 68.90.+g

Keywords: impedance spectroscopy, surface segregation.

Received 27.07.2015

Сведения об авторах

1. Алешин Юрий Константинович — канд. физ-мат. наук, доцент; тел. +7-495-939-30-40, e-mail: vovur@mail.ru.
2. Чоба Мария Алексеевна — канд. хим. наук, старший научный сотрудник; тел.: (495) 939-53-75, e-mail: machoba@mail.ru.
3. Сафонов Виктор Алексеевич — доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник.