

## Метод импедансной спектроскопии для изучения поверхностной сегрегации атомов кадмия на границе сплава Ag–Cd

Ю. К. Алешин,\* М. А. Чоба, В. А. Сафонов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

С помощью методов импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии [1] изучены процессы поверхностной сегрегации атомов кадмия, протекающие на границе обновляемых электродов из сплава Ag–Cd (содержание Cd 1 ат. %, определяется как область твердых растворов Cd в Ag) в растворах NaF в интервале потенциалов идеальной поляризуемости.

PACS: 68.90.+g.

УДК: 53.082.722.4.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, поверхностная сегрегация.

Для экспериментального исследования процессов, протекающих в поверхностных слоях металлических сплавов при формировании их границы с растворами электролитов, использован метод электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется путем среза тонкого слоя металла (~10 мкм) непосредственно в растворах электролитов. Механическое обновление позволяет уравнивать поверхностный и объемный составы металла, создавая, таким образом, стартовое состояние для экспериментального наблюдения протекающих во времени процессов релаксации на границе электрод-раствор (рис. 1).

В представленном докладе приведены результаты *in situ* измерений импеданса при выбранной постоянной частоте 370 Гц (емкостные кривые  $C$  vs.  $E$ ), полученные на обновляемых электродах из сплавов Ag–Sn (3 ат. % Sn) и Au–Sn (1 ат. % Sn) в разные моменты времени после обновления их поверхности.

Показано, что электрохимические измерения на электродах с механически обновляемой поверхностью позволяют получать хорошо воспроизводимые данные по кинетике процесса обогащения поверхности электрода из сплава атомами поверхностно активного компонента (кадмия). Как следует из анализа емкостных  $C$ ,  $E$ -зависимостей, относящихся к разным временам с момента обновления поверхности электрода, эти зависимости могут быть хорошо описаны в рамках модели последовательно соединенных конденсаторов. С использованием этой модели рассчитана степень заполнения поверхности сплава атомами кадмия в разные моменты времени.

Предложен и обоснован механизм, позволяющий непротиворечиво интерпретировать кинетику протекающих в поверхностном слое сплава временных процессов. Результаты электрохимических исследований дополнены результатами анализа состава поверхности и профильного анализа по глубине того же сплава на границе с вакуумом, выполненного с помощью метода Оже-электронной спектроскопии [2].

Следует отметить, что полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что кинетика процессов обогащения поверхности обновляемых электродов из сплавов поверхностно активными компонентами (в данном случае кадмием), характеризуется очень высокими для твердофазных процессов скоростями. Вопрос о причинах «аномально» быстрого перехода атомов кадмия в поверхностный слой сплава после механического обновления его поверхности заслуживает специального внимания. Мы считаем, что в твердофазных металлических системах, представляющих собой электроды из бинарных сплавов, в условиях идеальной поляризуемости поверхностно активный компонент сплава, т. е. компонент с более низкой удельной работой образования поверхности, «выжимается» на границу. Мы считаем, что наблюдаемые в наших опытах аномально высокие скорости диффузионного выхода атомов кадмия на границу раздела с раствором электролита относятся не к объему сплава, а весьма тонкому поверхностному слою.

- 
- [1] Safonov V. A., Choba M. A., Aleshin Yu. K., Buleev M. I. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. **78**, № 2. P. 164. (2014).  
[2] Сафонов В. А., Чоба М. А., Булеев М. И. Электрохимия. **48**, № 2. С. 181. (2012).

\*E-mail: vovur@mail.ru

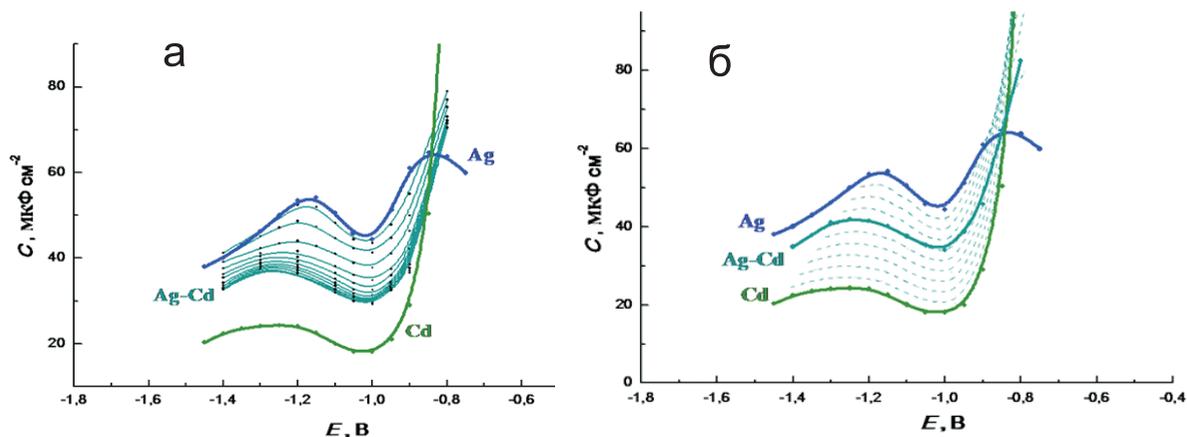


Рис. 1: (а) Экспериментальные  $C, E$  — зависимости, относящиеся к разным временам с момента обновления поверхности электрода из сплава Ag–Cd (1 ат. % Cd) в растворе 0,05 М NaF, мин: 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 20, 7 — 25, 8 — 30, 9 — 40, 10 — 50, 11 — 60, время растет сверху вниз на графике. Для сравнения здесь же приведены емкостные кривые, полученные на обновляемых электродах из Ag (синий) и Cd (зеленый) в том же растворе. (б) Модельные емкостные кривые, отвечающие разному количеству атомов Cd ( $q$  от 0 до 1) в поверхностном слое Ag–Cd (1 ат. % Cd) электрода

## Method of impedance spectroscopy for the study of surface segregation of cadmium atoms on the border alloy Ag–Cd

Yu. K. Aleshin, M. A. Choba, V. A. Safonov

Department of physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia  
E-mail: vovur@mail.ru

Using methods of impedance spectroscopy study of the processes of surface segregation of cadmium atoms, running along the borders of the updated electrodes alloy Ag–Cd (Cd contents 1 at.%, is defined as the area of solid solutions of cadmium in Ag) in solutions of NaF in the range potentials ideal polarizability.

PACS: 68.90.+g.

Keywords: impedance spectroscopy, surface segregation.

### Сведения об авторах

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