

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)

На правах рукописи



БЕДОВА ЕВГЕНИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-СПЛАВОВ**

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
доцент Козадеров О.А.

Воронеж - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1. Кинетика селективного растворения бинарных сплавов.....	16
1.1.1. Природа селективного растворения сплавов	16
1.1.2. Механизмы селективного растворения сплавов.....	18
1.1.3. Морфологическое развитие и фазовые превращения в поверхностном слое сплава при селективном растворении	20
1.2. Структура, морфология и активность нанопористых металлов: роль различных факторов селективного растворения	23
1.3. Развитие поверхности при селективном растворении и электрокаталитическая активность	27
1.4. Анодная деструкция муравьиной кислоты.....	32
Выводы к главе 1	42
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1. Материалы, реактивы, ячейка.....	44
2.2. Нестационарные электрохимические измерения	46
2.3. Микроскопические методы исследования	49
2.4. Компьютерное моделирование электродного процесса	50
Выводы к главе 2	54
ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ Ag,Pd-СПЛАВОВ	55
3.1. Электрохимическая модификация поверхности Ag,Pd-сплавов.....	55
3.2. Локальные параметры шероховатости поверхности модифицированных Ag,Pd-сплавов.....	59
3.3. Морфологическое развитие поверхности Ag,Pd-сплавов: интегральные параметры.....	71

Выводы к главе 3	77
ГЛАВА 4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НЕОБРАТИМОГО	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ЭЛЕКТРОДАХ С	
ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: ЧИСЛЕННОЕ	
МОДЕЛИРОВАНИЕ	79
4.1. Численное решение диффузионно-кинетической задачи.....	79
Выводы к главе 4	85
ГЛАВА 5. АНОДНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ	
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-СПЛАВАХ.....	
86	
5.1. Электроокисление муравьиной кислоты на компактном палладии	87
5.2. Электроокисление муравьиной кислоты на модифицированных	
Ag,Pd-сплавах	91
5.2.1. Роль условий анодной модификации в скорости электроокисления	
муравьиной кислоты	91
5.2.2. Хроноамперометрия анодного окисления муравьиной кислоты.....	101
Выводы к главе 5	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДЭС – двойной электрический слой

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

НП – нанопористый

PВВ – реакция выделения водорода

СР – селективное растворение

ст.в.э. – стандартный водородный электрод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ФП – фазовое превращение

ХЧ – химически чистый

ЧДА – чистый для анализа

ЭО – электроокисление

A – электрохимически отрицательный компонент

A^{z_A+} – ион компонента A

a_A^{z+} – термодинамическая активность ионов компонента A

a_B^{z+} – термодинамическая активность ионов компонента B

B – электрохимически положительный компонент

B^0 – собственная фаза компонента B

B^* – энергонасыщенное состояние компонента B

B^{z_B+} – ион компонента В

C – ёмкость двойного электрического слоя

2D – двумерный

3D – трёхмерный

E – электродный потенциал

E^0 – стандартный электродный потенциал

$E(0)$ – бестоковый электродный потенциал

$E_{кр}$ – критический потенциал развития поверхности сплава

$\Delta E_{кр}$ – отклонение потенциала от критического значения

$E_{мод}$ – потенциал анодной модификации сплава

E_p – равновесный электродный потенциал

F – число Фарадея

f_r – фактор шероховатости поверхности электрода

I – сила тока

L_a – радиальная длина волны поверхностного профиля

L_{xy} – размер зоны АСМ-сканирования

i – плотность тока

$i(0)$ – плотность тока кинетической стадии электрохимического процесса

$i_{хим}^{пред}$ – плотность тока химической стадии электрохимического процесса

q – электрический заряд

$q_{кр}$ – критический заряд

R – универсальная газовая постоянная

R_a – среднеарифметическая шероховатость поверхности

R_f – степень развития поверхности

R_q – среднеквадратичная шероховатость поверхности

S_{geom} – геометрическая площадь поверхности электрода

$S_{ист}$ – истинная площадь поверхности электрода

T – температура

t – время

$t_{кр}$ – момент начала фазовых и морфологических изменений

v – скорость сканирования потенциала

X_i – атомная доля i -го компонента сплава

z – число электронов

β – анодный коэффициент переноса

η – перенапряжение

ρ – плотность

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Требования к каталитической активности электродных материалов постоянно возрастают, в том числе в связи с дефицитом и дороговизной классических платиновых электрокатализаторов. Экстенсивный подход к увеличению количества вещества, вступающего в гетерогенную электрохимическую реакцию, подразумевает использование пористых и дисперсных электродов. Кроме того, особое внимание уделяется интенсификации самого электрокаталитического процесса за счет химической модификации и структурно-энергетической активизации поверхности электрода.

Селективное растворение (СР) гомогенных сплавов эффективно сочетает экстенсивный и интенсивный подходы и является перспективным способом увеличения каталитической активности. В отличие от неконтролируемой селективной коррозии, СР при анодной поляризации характеризуется целым рядом настраиваемых параметров. Основными являются исходный состав сплава, электродный потенциал и электрический заряд, варьирование которых позволяет регулировать химическое, фазовое, микроструктурное и морфологическое состояние поверхностного слоя. В ходе СР он обогащается электрохимически стабильным компонентом и насыщается структурными дефектами, образующимися при ионизации электроотрицательного металла. Принципиально важным является то, что при пропускании определенного анодного заряда и при превышении критического потенциала дефектность поверхностного слоя повышается настолько, что становится возможной перегруппировка (рекристаллизация) атомов электроположительного компонента в собственную морфологически разупорядоченную, нанодисперсную фазу.

Именно морфологическое развитие поверхностного слоя наряду с фазовым превращением при закритических условиях анодной поляризации обеспечивают возможность использования электрохимического СР гомогенного сплава для синтеза электродного материала с повышенной электрокаталитической активностью. Однако до сих пор не установлена взаимосвязь между условиями

электрохимического СР сплава (режим поляризации, анодный потенциал, электрический заряд, исходный состав сплава), морфологическими параметрами и химическим составом синтезируемого материала, с одной стороны, и уровнем его электрокаталитической активности, с другой. Поэтому актуальными для электрохимического материаловедения являются исследования, направленные на обоснование возможности управления электрокаталитическими характеристиками гомогенных сплавов путем модификации их поверхностного слоя селективным растворением в различных условиях анодной поляризации.

Степень разработанности темы исследования. Кинетика анодного селективного растворения при различных условиях поляризации изучена достаточно подробно. Подтверждены твердофазно-диффузионные кинетические ограничения формирования неравновесного поверхностного слоя сплава при докритических потенциалах и зарядах. С применением термодинамики необратимых процессов выявлена роль неравновесных вакансий в перераспределении свободной энергии между сопряженными процессами ионизации электроотрицательного металла и изначально несамопроизвольным процессом фазового превращения более благородного компонента в собственную высокоразвитую фазу. Изучена нуклеационная кинетика рекристаллизации, установлена лимитирующая стадия поверхностной диффузии ад-атомов к растущему 3D-зародышу благородного металла. При этом взаимосвязь между свойствами модифицированного селективным растворением сплава и его электрокаталитической активностью проводилось лишь для докритических условий анодной поляризации, когда поверхностный слой насыщен структурными дефектами, но морфологически устойчив. В то же время эффекты морфологического развития и рекристаллизации электроположительного компонента, характерные для закритических условий анодного селективного растворения сплавов, в кинетике электрокаталитических процессов систематически не исследовались. Выбор исследуемой в настоящей работе электрохимической системы «Ag,Pd-сплав | водный раствор HCOOH» определяют описанные в литературе перспективы использования муравьиной кислоты в

качестве восстановителя в низкотемпературных топливных элементах с Pd-содержащими электродами, а также подтвержденные ранее эффекты развития поверхности и рекристаллизации для твердых растворов системы Ag-Pd на основе серебра.

Цель работы – установление закономерностей формирования электрокаталитически активного поверхностного слоя Ag,Pd-сплавов, подвергнутых селективному растворению и морфологическому развитию поверхности при закритических условиях анодной поляризации.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Электрохимическая модификация Ag,Pd-сплавов, построенных на основе серебра, потенциостатическим селективным растворением в водном нитратном растворе при закритических условиях анодной поляризации.

2. Определение интегральных и локальных характеристик шероховатости поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов в зависимости от условий потенциостатического селективного растворения.

3. Установление кинетических закономерностей электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах с учетом развития их поверхности в ходе селективного растворения.

Научная новизна основных результатов

1. Методом электрохимического селективного растворения Ag,Pd-сплавов, построенных на основе серебра, при закритических условиях потенциостатической анодной поляризации впервые получены электродные материалы с развитым поверхностным слоем, характеризующимся повышенной (в сравнении с компактным палладием) электрокаталитической активностью в отношении анодного окисления муравьиной кислоты.

2. С применением независимых микроскопических, рентгеновских и электрохимических методов определен комплекс интегральных и локальных параметров, характеризующих шероховатость поверхности Ag,Pd-сплавов, подвергнутых селективному растворению при закритических условиях анодной

поляризации. Установлено, что при увеличении анодного потенциала и пропущенного заряда степень развития поверхности растет, что позволяет получать электродный материал с варьируемыми морфологическими характеристиками высокоразвитого поверхностного слоя.

3. Численным моделированием показано, что учет шероховатости поверхности электрода в вольтамперометрии необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным переносом электроактивного вещества, является обязательным, если скорость сканирования потенциала относительно велика. В этих условиях по достижению пикового значения тока фронт диффузии незначительно распространяется вглубь раствора, и диффузионный слой практически полностью повторяет профиль шероховатой поверхности; поэтому плотность потока диффузии и соответствующая плотность тока должны быть нормированы на фактор шероховатости электрода. Сопоставление результатов расчета для шероховатых поверхностей различного гармонического типа показало, что геометрическая форма неровностей не влияет на форму вольтамперограмм.

4. Найдено, что анодная деструкция муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов в водном сульфатном растворе протекает преимущественно по механизму прямого электроокисления (дегидрирования) в смешанно-кинетическом режиме и включает стадию замедленной диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH . Подтверждено, что скорость кинетической стадии окисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах выше, чем на компактном палладии. Интенсификация анодного окисления HCOOH при переходе к Ag,Pd-сплавам, подвергнутым селективному растворению, обусловлена как развитием поверхности электрода, так и возрастанием электрокаталитической активности за счет формирования энергонасыщенной высокоразвитой фазы палладия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Основным фундаментальным результатом данного исследования является выявленная общая закономерность между режимом анодной поляризации

гомогенного сплава и морфологическими свойствами, а также химическим составом его поверхностного слоя, обуславливающими повышение электрокаталитической активности.

Получены новые сведения об изменении степени развития поверхности при селективном растворении Ag,Pd-сплавов с малым исходным содержанием благородного компонента в закритической области потенциалов. Найдено, что при высоких скоростях сканирования потенциала необходимо учитывать изменения шероховатости поверхности электрода при изучении кинетики необратимого электрохимического процесса.

Подтверждена взаимосвязь между морфологическим состоянием поверхности анодно-модифицированного сплава и протекающими на ней электрокаталитическими процессами на примере гомогенных Ag,Pd-сплавов и модельной реакции анодного окисления муравьиной кислоты, используемой в низкотемпературных топливных элементах, работающих на окислении органических веществ. Получены электроды на основе гомогенных Ag,Pd-сплавов с низким исходным содержанием палладиевой компоненты, которые проявляют повышенную (в сравнении с палладием) электрокаталитическую активность в отношении процесса электрохимического окисления муравьиной кислоты.

Найденные в диссертации закономерности позволяют заключить, что анодная модификация сплавов селективным растворением в водном растворе при закритических условиях потенциостатической поляризации может быть использована при разработке способа получения электрокаталитически активных материалов для химических источников тока и электролизеров. Данные о корреляции между параметрами анодной модификации сплавов, морфологическими характеристиками их поверхностного слоя и скоростью электроокисления муравьиной кислоты могут быть положены в основу электрохимической технологии получения новых электродных материалов с заданной электрокаталитической активностью.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Методологическая основа работы включает в себя общенаучные теоретические и эмпирические методы (анализ литературы, моделирование, обобщение и классификация данных). При проведении исследований применен комплекс современных физико-химических методов: линейная и циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ. Математическое моделирование базируется на численном методе конечных элементов.

Положения, выносимые на защиту

1. Превышение критических значений электродного потенциала и электрического заряда анодной модификации Ag,Pd-сплавов, отвечающих началу морфологического развития поверхности, является необходимым условием электрокаталитической активации электрода в отношении анодного окисления муравьиной кислоты.

2. Электроокисление муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах, подвергнутых селективному растворению серебра, протекает в смешанно-кинетическом режиме с дегидрированием молекулы HCOOH по механизму диссоциативной хемосорбции.

3. Увеличение кинетического тока электроокисления муравьиной кислоты в кислом сульфатном растворе на поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов обусловлено не только увеличением истинной площади поверхности электрода, но и ростом электрокаталитической активности поверхностного слоя сплава.

Личный вклад автора заключается в реализации экспериментальных исследований, обработке полученных результатов. Постановка целей и задач, математическое моделирование, интерпретация полученных данных и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем.

Достоверность результатов работы обеспечивается статистической обработкой результатов, воспроизводимостью и сходимостью данных,

полученных в работе разными методами с применением современного сертифицированного оборудования, а также согласованием с результатами аналогичных исследований, имеющихся в литературе.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI и VII Всероссийские конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2012 и ФАГРАН-2015, г. Воронеж, 2012 г. и 2015 г.); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013. Международный молодежный научный форум» (г. Москва, 2013 г.); II Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Саратовская обл., г. Энгельс, 2014 г.); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); 13-е Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионик твердого тела» (Московская обл., г. Черноголовка, 2016 г.), Second International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion (Германия, 2016 г.), 19-е Всероссийское собрание с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 (г. Новочеркасск, 2018 г.), IV Плесская международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2012 г.), Всероссийская конференция с международным участием «Электрохимия и коррозия металлов и сплавов» (г. Воронеж, 2023 г.), International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes-2023» (г. Сочи, 2023 г.), Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (г. Москва, 2023 г.).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 6 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, и входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, а также 13 тезисах и материалах Международных и Всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков, 4 таблицы. Список литературы включает 183 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Развитие автономных электрохимических энергоконверсионных устройств многоразового и периодического действия (аккумуляторов и топливных элементов) требует разработки новых электродных материалов [1-7], которые должны удовлетворять одновременно нескольким основным условиям, включая снижение количества активного компонента, экономическую эффективность и экологичность. При этом особую роль играет повышение каталитической активности электрода, которого можно добиться различными электрохимическими методами модификации его поверхности, прежде всего, благодаря широкому функционалу контроля протекающего процесса. Действительно, оптимизация и тонкая настройка свойств электрокатализаторов становится возможной за счет варьирования условий электродной поляризации, прежде всего, потенцио- или гальваностатической, а также целого ряда параметров: электродного потенциала или плотности тока, исходного состава электрода и электролита, продолжительности растворения и температуры.

Одним из перспективных способов электрохимической модификации является анодное селективное растворение (СР) сплавов. Данный процесс представляет собой избирательную ионизацию более активного компонента твердой фазы и его переход в раствор электролита. При определенных условиях СР позволяет формировать материалы с морфологически высокоразвитым поверхностным слоем, обогащенным электрохимически стабильным компонентом, а при глубоком растворении является эффективным методом электросинтеза относительно устойчивых микро- и нанопористых металлов из бинарных сплавов [8-11]: золота, платины, палладия, никеля, меди и других. Нанопористые металлы по каталитическим, абсорбирующим, механическим, пьезоэлектрическим, магнитным и иным свойствам сильно отличаются от свойств аналогичных компактных металлов, а также их наночастиц благодаря специфической трехмерной структуре, состоящей из наноразмерных пор и металлической сетки из так называемых лигаментов («связок»). Нанопористые металлы предлагается рассматривать как новый тип наноструктурированного

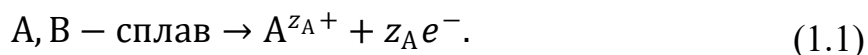
материала, представляющего собой комбинацию наночастиц, нанопроволок и нанотрубок [12].

Благодаря сочетанию наноразмерных структурообразующих элементов, трещин, каналов и пор материалы, полученные селективным растворением сплавов, характеризуются весьма большой площадью поверхности и достаточно специфическими физическими и химическими свойствами, формирование которых определяется, прежде всего, кинетическими закономерностями процесса СР.

1.1. Кинетика селективного растворения бинарных сплавов

1.1.1. Природа селективного растворения сплавов

Металлические конструкционные и функциональные материалы преимущественно представляют собой сплавы, состоящие из двух и более металлов, электрохимические свойства которых зачастую сильно различаются. Дифференциация компонентов сплава, прежде всего, по термодинамической устойчивости в данной среде, обуславливают особый характер процессов с участием сплавов в растворах электролитов. Если равновесные электродные потенциалы E_p компонентов сплава значительно различаются, то их анодное растворение (как, впрочем, и коррозия) становится селективным [13, 24, 27]. В случае двойных однофазных А,В-систем такой процесс начинается с ионизации компонента А, электродный потенциал которого является более отрицательным (или менее положительным) по сравнению с устойчивым в данной среде компонентом В:



В результате данной реакции химический и фазовый состав поверхностного слоя сплава изменяется. При этом кинетический контроль достаточно быстро переходит к наиболее медленной стадии – взаимно-диффузионному массопереносу в нестационарном режиме [13, 36]. В итоге образуется обогащенный металлом В поверхностный слой [14, 15], определяющий основные электрохимические свойства анодно-модифицированного сплава. Фактически он

представляет собой твердофазную диффузионную зону, в пределах которой состав сплава по обоим компонентам изменяется непрерывно [18 – 21]. Накопление электрохимически стабильного компонента В в поверхностном слое сплава при анодном селективном растворении, а также формирование градиента концентраций компонентов надежно подтверждены рентгеновскими и электронно-спектроскопическими методами [16 – 18, 35].

Если условия модификации таковы, что электродный потенциал превышает значение, отвечающее ионизации металла В в данной среде, тогда процесс анодного растворения становится равномерным [22]. В данном случае скорость растворения обоих металлов пропорциональна их объемной атомной доле в сплаве. Не исключена возможность смены равномерного характера процесса на избирательный; причиной такого перехода могут служить фазовые превращения [15, 22] или осаждение ионов компонента В из раствора [15, 22, 23]. Считается, что условию истинно селективного растворения электроотрицательного компонента сплава, когда растворение благородного компонента исключено, отвечает разность $>0,5$ В в значениях стандартных электродных потенциалов компонентов E_A^0 и E_B^0 . Если $(E_B^0 - E_A^0) < 0,5$ В, то ожидается уже одновременное растворение обоих компонентов сплава, однако и в таком случае оно будет селективным за счет различия процессов с участием обоих компонентов по скоростям.

Наряду с сугубо электрохимическими свойствами компонентов, важную роль в реализации процесса СР играет состав сплава. Показано, что селективное растворение возможно при условии, если атомная доля благородного компонента не превышает эмпирическое значение концентрационной границы стойкости Таммана [24]. Например, для сплавов системы Cu-Au разность потенциалов $(E_B^0 - E_A^0)$ превышает 1 В, однако анодное поведение сплава с атомной долей $X_{Au}=50$ ат.% в водных средах подобно чистому золоту и не сопровождается растворением меди с заметной скоростью. Аналогичная ситуация наблюдалась на сплавах иной системы – Cu-Ag с высокой атомной долей серебра $X_{Ag}>60$ ат.%. В то же время Cu,Au-сплавы с низким содержанием (5-18 ат.%) золота подвергаются истинно

селективному растворению, причем в ходе анодной модификации именно таких сплавов при определенных условиях можно получить нанопористое (НП) золото.

1.1.2. Механизмы селективного растворения сплавов

Для бинарного сплава возможны следующие механизмы селективного растворения [22, 25 - 27].

1. Механизм объемной взаимодиффузии: растворяется лишь компонент А, но оба металла участвуют в объемно-диффузионном массопереносе в пределах химически измененного поверхностного слоя сплава.

Данный механизм описывает растворение электроотрицательного компонента, лимитирующей стадией которого является твердофазный массоперенос обоих металлов. Основным экспериментальным доказательством протекания процесса является выявление протяженной диффузионной зоны в сплаве, обусловленной градиентами концентрации компонентов по глубине [14, 15]. При окислении компонента А в некотором объеме сплава, прилегающем к поверхности, возникает избыток (по сравнению с равновесным состоянием) дефектов структуры, прежде всего, вакансий, которые диффундируют вглубь сплава в процессе его растворения, поддерживая тем самым твердофазный массоперенос. Дело в том, что возникновение избыточной концентрации вакансий в приповерхностном слое сплава значительно облегчает взаимную диффузию компонентов сплава: компонента А к поверхности, а компонента В – вглубь сплава.

2. Механизм ионизации-обратного осаждения / псевдоселективного растворения: оба металла переходят в раствор, но компонент В затем осаждается с образованием собственной фазы.

Растворение бинарного А,В-сплава по данному механизму включает стадии ионизации обоих компонентов сплава:



с последующей катодной реакцией:



В рамках представлений необратимой термодинамики показано [23], что процесс (1.4) становится возможным из-за сопряжения анодных реакций (1.2) и (1.3), благодаря которому восстановление металла В может протекать при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал реакции (1.4).

3. Механизм поверхностной диффузии / фазового превращения: ионизируется только компонент А, в то время как ад-атомы компонента В, перемещаясь по поверхности электрода, формируют собственную фазу, что способствует высвобождению нижележащих слоев сплава, за счет чего СР может продолжаться длительное время.

Согласно данному механизму, на поверхности сплава по мере растворения компонента А происходит накопление изолированных «островков» чистого металла В, частично «пассивирующих» нижележащие слои от электролита. Эти «островки» состоят из ад-атомов В, диффундирующих по поверхности сплава и агрегирующих в собственную фазу. В процессе такого фазового превращения вначале могут образовываться монослойные 2D-участки компонента В, которые со временем превращаются в трехмерные 3D-кристаллы. Если последние растут во всех направлениях, то появляется тенденция к образованию плотного слоя [28]. По мере увеличения степени покрытия поверхности благородным металлом доля сплава, подверженная воздействию электролита, уменьшается и, следовательно, скорость растворения А постепенно снижается во времени. Активные атомы А не встраиваются в эти «островки» из-за достаточно большой движущей силы их ионизации.

Механизм селективного растворения определяет особенности сопровождающих данный процесс изменений в поверхностном слое сплава, причем не только химических (связанных с обогащением поверхности электроположительным компонентом) и фазовых (обусловленных его фазовым превращением), но и морфологических. В свою очередь, вклад того или иного механизма в кинетику СР сплава определяется целым рядом параметров, включая химическую природу и концентрации компонентов сплава, температуру, наличие

поверхностно-активных веществ в растворе, гидродинамический режим. Однако основными параметрами, определяющими химическое, фазовое и морфологическое состояние модифицированного анодным селективным растворением поверхностного слоя сплава, являются электродный потенциал и пропущенный электрический заряд.

1.1.3. Морфологическое развитие и фазовые превращения в поверхностном слое сплава при селективном растворении

Зависимость скорости СР электрохимически активного компонента сплава (в токовых единицах) от электродного потенциала E и анодного заряда q , а также от состава сплава и электролита, может быть установлена анализом поляризационных I, E -кривых и q, t -кулонограмм.

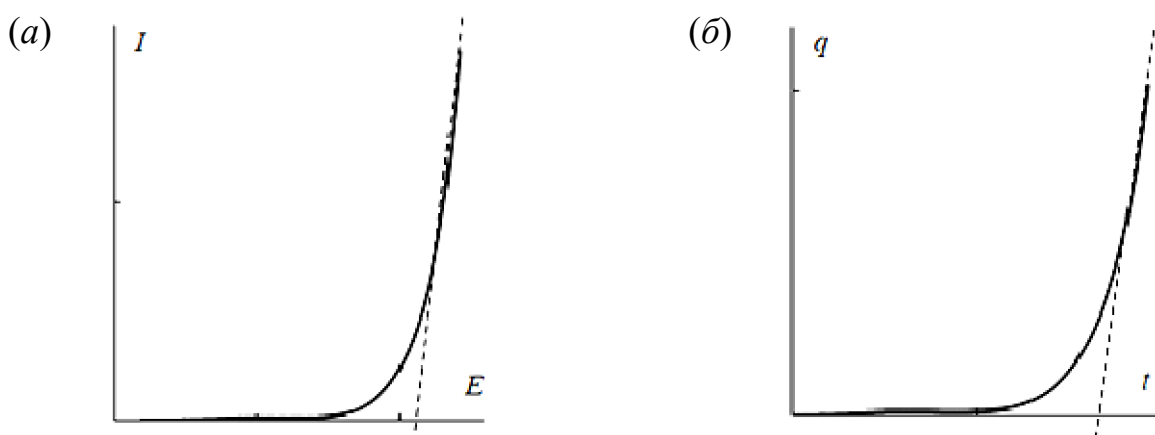


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение I, E -кривой (а) и q, t -кулонограммы (б).

При небольшой анодной поляризации наблюдается «пассивное» поведение (Рисунок 1.1), когда скорость селективного растворения, а значит и сила тока I практически не изменяются с ростом потенциала вплоть до некоторого критического значения $E_{кр}$ [29 - 31]. По достижении $E_{кр}$ на поляризационной кривой наблюдается резкий рост силы тока. В свою очередь, кулонограмма селективно растворяющегося сплава при этом демонстрирует существенный рост заряда q при превышении $q_{кр}$. Важно отметить, что при $E > E_{кр}$ и $q > q_{кр}$ поверхностный слой А,В-сплава становится морфологически неустойчивым:

становятся возможными процессы, способствующие увеличению как размеров неровностей поверхности, так и интегральной величины истинной площади поверхности электрода, приводя в итоге к резкому росту силы тока и заряда.

Анодное поведение сплава и морфологические изменения поверхностного слоя при селективном растворении тесно взаимосвязаны и определяются, прежде всего, механизмом СР. При $E < E_{кр}$ и $q < q_{кр}$ зачастую реализуется твердофазно-диффузионный механизм селективного растворения сплавов [29, 36], когда скорость селективного растворения слабо зависит от E . При этом поверхностный слой А,В-сплава из-за ионизации компонента А насыщается неравновесными вакансиями, но остается морфологически стабильным. Поверхностная шероховатость увеличивается и при докритических потенциалах, однако степень развития поверхности в таких условиях весьма мала [15, 32, 34].

В закритических условиях анодной поляризации сплава, когда выполняются оба условия $E > E_{кр}$ и $q > q_{кр}$, анодный ток согласно поляризационной кривой (Рисунок 1.1) существенно зависит от E , увеличиваясь при его облагораживании. В случае А,В-систем, построенных на основе компонента А, причины такого роста – в нарушении морфологической устойчивости электродной поверхности, истинная площадь которой растет в ходе СР [33, 40, 42]. Поверхностный слой морфологически дестабилизируется благодаря механизму фазового превращения (ФП), реализующемуся при закритических условиях анодной поляризации сплава. Электроположительный компонент В самопроизвольно переходит из неравновесного энергонасыщенного состояния B^* , сформированного за счет существенного роста вакансионной дефектности при ионизации металла А, в собственную фазу B^0 . Принципиально важно, что продуктом такой своеобразной рекристаллизации являются вначале островки, состоящие из металла В, которые, постепенно срастаясь, формируют высокоразвитую микро- и нанопористую структуру, что подтверждается для широкого спектра металлических сплавов, включая Ag-Au [15], Cu-Au [32], Cu-Pd [14], Cu-Pt [33].

Теоретически подтверждено [36 - 39], что процесс ФП становится возможным при закритических условиях поляризации ($E > E_{кр}$ и $q > q_{кр}$) благодаря

перераспределению энергии между процессами ионизации А и рекристаллизации В, термодинамически и кинетически сопряженных по вакансиям, образующимся в ходе селективного растворения. В свою очередь, вызванная фазовой перегруппировкой металла В коалесценция неравновесных дефектов приводит к морфологическому разупорядочиванию поверхностного слоя и росту фактора шероховатости поверхности электрода [39, 40]. При этом превышение критического потенциала является необходимым условием превышения энергетического барьера для процесса ФП, а пропускание критического заряда обеспечивает ионизацию определенного количества металла А, необходимого для критического пересыщения поверхностного слоя сплава по вакансиям [41].

Скорость фазового превращения металла В может быть определена по представленной в [42] методике, базирующейся на предположении об аддитивности скоростей избирательного растворения и рекристаллизации компонентов сплава. В [43, 44] найдены парциальные потоки ФП палладия в поверхностном слое Ag,Pd-сплавов, построенных на основе серебра, в ходе закритического селективного растворения. Установлено, что процесс рекристаллизации палладия протекает по механизму мгновенного гетерогенного 3D-зародышеобразования, причем лимитирующей стадией роста зародыша является диффузия.

Сдвиг потенциала в анодную сторону ускоряет процесс рекристаллизации палладия, что подтверждает определяющий вклад ионизации Ag в кинетику фазовой перегруппировки Pd, поскольку в результате растворения серебра из сплава при $E > E_{кр}$ существенно возрастают дефектность поверхностного слоя и концентрация ад-атомов Pd.

Именно фазовое превращение (ФП) в неравновесном поверхностном слое с измененным по сравнению с объемом сплава химическим составом и специфическим микроструктурным и морфологическим состоянием является основной особенностью селективного растворения как процесса, способного существенно изменить электрокаталитическую активность сплава.

1.2. Структура, морфология и активность нанопористых металлов: роль различных факторов селективного растворения

Сплавная система, претерпевающая при СР переход к пористой структуре, должна удовлетворять нескольким основным требованиям. Во-первых, сплав A_xB_{1-x} должен представлять собой однофазный твердый раствор при значении мольной доли X по меньшей мере 20 ат.%, обычно 60-80 ат.%. Очевидно, что в общем случае такое требование обусловлено необходимостью превышения концентрационной границы морфологической устойчивости Таммана. Минимальное значение X зависит от относительных скоростей растворения A и поверхностной диффузии B [45]. Так, например, для системы Zn-Cu, имеющей относительно большие различия в значениях равновесных потенциалов, значение X составляет приблизительно 18 ат.% [46]; в то время как для Ag-Au, где равновесные потенциалы компонентов относительно близки, значение X намного выше – 60 ат.% [47]. Во-вторых, для образования пористой структуры необходимо использовать такую электрохимическую среду, в которой скорость растворения A значительно превышает скорость растворения B , либо B полностью электрохимически стабилен. Иными словами, реализуется процесс истинно селективного растворения.

Принципиальным фактором формирования морфологически развитой структуры при СР является химическая природа компонентов, входящих в состав сплава. В [48] исследовались поляризационные характеристики сплавов Pd-M ($M = Fe, Co, Ni$) в сернокислом растворе для получения нанопористого палладия путем селективного растворения. Если для сплава Co₂₀Pd ($X_{Pd}=20$ ат.%) сила тока монотонно возрастала с увеличением потенциала, то для систем Fe₂₀Pd и Ni₂₀Pd наблюдались области пассивации при потенциалах выше +0,5 В, хотя стандартные электродные потенциалы для Fe, Co, Ni близки. Авторы полагают, что поверхностная диффузия и агрегация ад-атомов Pd на границе раздела электрод/электролит в случае Pd₂₀Fe и Pd₂₀Ni замедлены, а потому фазовое превращение палладия сильно ингибируется. После начального растворения Fe и Ni из поверхностных слоев атомы Pd накапливаются на поверхности и

препятствуют взаимодействию электролита с атомами Fe и Ni, лежащими во внутренних слоях. В результате во время селективного растворения сплавов Pd20Fe и Pd20Ni нанопористая структура не образуется. На сплаве Co20Pd, напротив, ад-атомы Pd легко объединяются в островки на границе электрод/электролит, освобождая тем самым доступ электролита к нижележащим атомам Co. Таким образом, нанопористый палладий с размером пор 15-20 нм был получен только при поляризации сплава Co20Pd. Степень развития поверхности, оцениваемая по заряду восстановления адсорбированного кислорода, составила 300. В работе [49] показано, что нанопористый палладий, полученный селективным растворением сплава Co20Pd, способен эффективно абсорбировать водород. Растворимость водорода в α -фазе нанопористого палладия близка к массивному Pd. СЭМ-исследования высокого разрешения показывают, что разупорядочивание параметров решетки в ходе СР ответственно за растворение водорода в α -фазе нанопористого палладия, полученного селективным растворением сплава Co20Pd.

Важную роль играет и способ реализации избирательного перехода активного компонента сплава с раствор: травление в бестоковых условиях (за счет селективной коррозии) или растворение при анодной поляризации. Наиболее изученным здесь является получение нанопористого золота (НП Au), проявляющего повышенную каталитическую активность в отношении окисления CO [50], метанола [51], глюкозы [52] и других веществ [53-55]. Химическое травление Ag,Au-сплава в азотной кислоте требует длительного времени и не позволяет контролировать пористость золота [56 - 59]. В то время как анодное селективное растворение такого сплава при варьируемых параметрах (электродный потенциал, пропущенный электрический заряд), напротив, позволяет получать нанопористое золото с контролируемым размером пор, который к тому же оказывается меньшим по сравнению с коррозионным способом. Действительно, травлением сплава Ag50Au в концентрированной азотной кислоте получено НП золото со средним размером пор 35 нм [52], тогда

как при электрохимическом селективном растворении сплава достигнут размер пор, в среднем равный 12 нм.

Существенным фактором при анодном способе формирования структуры и морфологии нанопористых металлов является значение электродного потенциала. В работе [60] на примере процесса растворения сплава Ag_{25}Au (25 ат.% золота) в водном растворе хлорной кислоты найдено, что зависимость размера пор от E может быть описана линейными уравнениями в области потенциалов 0,8-1,3 В, обеспечивающими в дальнейшем возможность предсказывать морфологию поверхности.

Свойства нанопористых металлов, получаемых селективным растворением сплавов, зависят и от режима анодной поляризации. Так, СР серебра из сплава Au-Ag проведено в [61] тремя способами: потенциостатически в азотной кислоте (5 М) при постоянном потенциале 60 мВ, в режиме ступенчатого изменения потенциала в хлорной кислоте (1 М); результаты сравнивали с химическим травлением сплава в азотной кислоте (7,25 М) при 65°C в течение 24 ч. Обнаружено, что по сравнению с компактным золотом все полученные образцы НП Au демонстрируют повышенную электрокаталитическую активность в отношении анодного окисления метанола CH_3OH . При этом образцы, полученные вторым и третьим способами, проявили более высокую активность в отношении электроокисления метанола. Следует отметить, что нанопористое золото, полученное первым способом, обладает наибольшей площадью поверхности за счет наименьшего размера пор и лигаментов. В связи с этим полагают, что в первом образце происходит насыщение внутренних пор метанолом менее эффективно, что объясняет менее высокую активность. Во всех образцах зафиксировано остаточное количество Ag в НП Au в виде кластеров, богатых серебром и оксидом Ag_2O , которые также могут вносить дополнительный вклад в увеличение каталитической активности исследованного материала за счет взаимного влияния металлических составляющих.

В [62] нанопористый Pd получали электрохимическим селективным растворением сплава Cu₁₅Pd в водном сернокислом растворе. Размер пор варьировался от 80 до 270 нм.

Высокопористые и стабильные электрокатализаторы могут быть получены селективным растворением не только гомогенных, но и аморфных сплавов. Так, в работе [63] проведено анодное СР циркония Zr из металлических аморфных сплавов состава PtZr₄ и PdZr₃ в водном растворе H₂SO₄. Удалось синтезировать материалы с повышенной каталитической активностью в отношении реакции выделения водорода (РВВ).

В [64, 65] нанопористый материал изготовлен путем электрохимического растворения трехкомпонентных металлических стекол общего состава Pd_{80-x}Ni_xP₂₀ в растворе серной кислоты. Поскольку стандартный электродный потенциал фосфора более отрицателен, чем у никеля, Р растворялся быстрее, чем Ni, что привело к нанокристаллизации металлических элементов с образованием нанокристаллического твердого раствора PdNi. При дальнейшем электрохимическом растворении сплава остаточный Ni селективно растворялся из нанокристаллического PdNi, что привело к образованию небольших вторичных нанопор. Таким образом, за счет использования различных скоростей растворения Р и Ni в тройном сплаве была сформирована иерархическая нанопористая структура. В [64] показано, что полученный таким образом нанопористый материал проявляет повышенную электрокаталитическую активность в реакции электроокисления муравьиной кислоты в сравнении с активностью коммерческого катализатора Pd/C.

В [66] получен нанопористый биметаллический сплав Pt-Au путем двухстадийного электрохимического растворения трехкомпонентного сплава состава Al₇₅Pt₁₅Au₁₀ в водном растворе хлорида натрия. На первой стадии при потенциале -0,4 В относительно Ag/AgCl происходит частичное растворение Al и исчезновение вакансий в решетке, в результате формируется стехиометричный Al₂(Pt, Au). На второй стадии при 0,6 В относительно Ag/AgCl происходит полное растворение остаточного Al, сопровождающееся поверхностной диффузией

атомов и их агломерация. В результате образуется нанопористая структура с атомным соотношением Pt:Au как 60:40. Полученный нанопористый биметаллический Pt-Au сплав показал повышенную электрокаталитическую активность в отношении процесса электроокисления муравьиной кислоты в кислой среде по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C.

Пористый золото-никелевый сплав получен в [67] электрохимическим растворением исходного сплава Au₁₈Ni в азотной кислоте (концентрация 8,75 мас.%). Полученный сплав имеет неоднородную по химическому составу пористую структуру, в которой лиганды обогащены золотом, а стенки пор – никелем. Проведенные сравнительные исследования полученного пористого сплава Au-Ni и исходного объемного Au₁₈Ni-сплава показывают, что пористый электрод более эффективен при электрохимическом каталитическом окислении сахарозы, чем исходная сплавная система. При этом на пористом сплаве Au-Ni механизм электроокисления сахарозы не меняется.

1.3. Развитие поверхности при селективном растворении и электрокаталитическая активность

При закритическом селективном растворении существенно возрастает площадь поверхности электрода. Очевидно, что расчет скорости протекающего на ней электрохимического процесса на видимую площадь не позволяет корректно установить относительные вклады в наблюдаемое после СР увеличение силы тока, обусловленные сугубо геометрическим фактором (развитием поверхности) и собственно электрокаталитическим эффектом (ускорением процесса вследствие совокупности химических, фазовых и морфологических изменений в поверхностном слое сплава). Поэтому особый интерес представляет выявление электрокаталитической активности сплава до и после СР, а также входящих в его состав индивидуальных металлов, с учетом нормировки на истинную площадь электрода и/или электрохимически активную площадь поверхности. К примеру, в работе [63] Pd-электрокатализатор, полученный селективным растворением PdZr₃, показал семикратный рост силы тока в реакции выделения водорода по

сравнению с нанопористой платиной, синтезированной из PtZr_4 . Однако удельная активность, отнесенная к электрохимически активной площади поверхности, для палладия оказалась в два раза выше, чем у платины. Такое различие в данных объясняют тем, что если в случае СР сплава PdZr_3 цирконий практически полностью переходит в раствор, то PtZr_4 даже после длительного растворения характеризуется остаточным количеством Zr, вероятно, из-за более высокой энтальпии смешения Pt и Zr. При этом удельная активность для PtZr_4 и PdZr_3 , подвергнутых селективному растворению, соответственно в три и восемь раз выше, чем для исходных сплавов PtZr_4 и PdZr_3 . Следовательно, рост силы тока связан не только с увеличением электрохимически активной площади поверхности катализатора, иначе совпадали бы удельные скорости на сплавах до и после СР.

Причины повышения электрокаталитической активности могут быть различными и зависят от природы компонентов сплава, электрохимической реакции и иных факторов. Так, в случае рассмотренных выше сплавов систем Pt-Zr и Pd-Zr полагают [63], что именно растворение Zr повышает активность полученного пористого материала за счет более оптимизированной координации благородного металла, сформированной в результате СР циркония. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что атомы Pt и Pd при селективном растворении приобретают частичный отрицательный заряд, что приводит к ускорению взаимодействия с H^+ и, следовательно, к повышению активности в отношении реакции выделения водорода.

В [68] рассмотрено селективное растворение серии сплавов: $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$, $\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{50}$ и $\text{Pt}_{75}\text{Cu}_{25}$ – с применением циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурных исследований, а также DFT-расчетов потенциалов растворения Cu со ступенчатой и искривленной поверхности монокристалла Pt. Показано, что электродный материал, полученный частичным растворением Cu из сплава $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$, демонстрирует 4-кратное увеличение удельной активности в реакции восстановления кислорода.

В [69] исследовали влияние параметров циклической вольтамперометрии на каталитическую активность при электрохимическом растворении, используя наночастицы сплава $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ и PVB в качестве модельной реакции. Авторы полагали, что электрохимическое растворение как инструмент пост-обработки синтезированных наночастиц весьма эффективен для увеличения каталитической активности, что объясняется дополнительным ростом пористости наночастиц и незначительным изменением поверхностного состава компонентов. При этом наиболее высокую каталитическую активность наблюдали около 100 цикла, дальнейшее циклирование снижало каталитическую активность. Отмечается, что агрегация частиц, происходящая наряду с поробразованием при циклировании, приводит к потере электрокаталитической активности. Таким образом, для создания наноэлектрокатализатора необходимо учитывать совокупность свойств материала, включая размер пор, структурную целостность, локальный состав катализатора.

В [70] отмечают, что различные участки поверхности могут демонстрировать значительно отличающиеся адсорбционные свойства и, соответственно, различную электрокаталитическую активность. Эти различия в свойствах поверхности, которые также связаны с электронными свойствами твердого электрода, проявляются в различном диапазоне емкостей двухслойных материалов, например, для графита от 3 до 70 Ф/см^2 [71, 72].

Нанопористые электрокатализаторы, полученные селективным растворением, характеризуются кратным увеличением площади поверхности в сравнении с исходной. Соответственно, существенно возрастают и фактор шероховатости, и количество активных центров, что отражается на механизме и кинетике, протекающей на электроде гетерогенной электрохимической реакции. Отмечается [73], что проблема определения роли фактора шероховатости, пористости, химической гетерогенности остается одной из важнейших в кинетике электрокаталитических реакций. Дело в том, что кинетические параметры электрохимического процесса пропорциональны площади поверхности электрода и должны быть соответствующим образом нормированы. Это особенно актуально

для твердофазных электродов, поскольку их поверхность всегда шероховатая [74]. Роль площади поверхности в оценке активности катализатора наглядно продемонстрирована в работе [75]. Для серии порошков шпинели Co_3O_4 с частицами различного размера определены: геометрическая площадь поверхности; площадь, измеренная методом БЭТ; а также электрохимически активная площадь поверхности по емкости двойного электрического слоя. Показано, что в зависимости от используемой при расчетах площади поверхности оценка активности одного и того же материала может приводить к различным выводам. Так, каталитическая активность Co_3O_4 в отношении восстановления кислорода при использовании геометрической площади поверхности оказалась искусственно завышенной. При расчетах же с использованием площади, полученной методом БЭТ и электрохимически активной площади поверхности, Co_3O_4 оказывается даже менее активным в реакции восстановления кислорода относительно эталона (IrO_2).

Для твердофазного электрода общая площадь всех неровностей поверхности определяет значение его истинной площади $S_{\text{ист}}$. В свою очередь, геометрическая площадь $S_{\text{геом}}$ равна площади проекции поверхности электрода, перпендикулярной нормали к ней. Отношение данных геометрических параметров электрода

$$f_r = S_{\text{ист}} / S_{\text{геом}} \quad (1.7)$$

называется фактором шероховатости. В отличие от жидких электродов, когда $S_{\text{ист}} = S_{\text{геом}}$, поверхность твердых электродов не является идеально гладкой, поэтому $f_r > 1$.

Для нанопористых материалов, полученных селективным растворением сплавов, актуальной является проблема выбора метода определения площади поверхности. Такие методы определения S , как сорбционный или осаждение при недонапряжении, общепринятые для гладких объемных электродов, могут не подходить для определения площади поверхности нанопористых материалов, прежде всего, по следующим причинам: 1) возможные модификации структуры поверхности, искажающие результаты измерения; 2) недоступность внутренних

пор. При этом получение корректной информации о значении истинной площади поверхности селективно растворяемых сплавов возможно с применением нестационарных электрохимических методов [74, 76 - 78]. К примеру, вольтамперометрическое определение истинной поверхности заключается в наложении на электрод изменяющегося во времени по некоторому закону потенциала и измерении возникающего в цепи тока. Регистрацию вольтамперограмм проводят в узком интервале потенциалов, отвечающем только процессу заряда/разряда двойного электрического слоя. Определяют интегральную ёмкость двойного электрического слоя C , которая в области заряжения ДЭС линейно зависит от площади электрода. Параметр C находят по поляризационным I, E -кривым, полученным при разных скоростях развертки потенциала [79]:

$$C = \frac{dI}{dv}; \quad v = \frac{dE}{dt}. \quad (1.8)$$

Величины $S_{ист}$, $S_{геом}$ и f_r являются интегральными параметрами и не несут информации о локальных характеристиках поверхности, которые важны при изучении адсорбции и в электрокатализе. Для определения топографии поверхности используют методы оптической или электронной микроскопии. Их разрешающая способность зависит от аппаратуры и меняется от макроскопических до атомных размеров неровностей. Так, порядком величины в оптической микроскопии является миллиметр, в сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – микрометр, а в методе АСМ – нанометр [79].

В [80] разработана специальная система параметров для локальной характеристики поверхности твердых электродов микроскопическими методами. Для электрохимических исследований характеристическими параметрами являются среднеквадратичная шероховатость R_q и радиальная длина волны L_a . Первый параметр по ГОСТ 25142-82 определяется как «стандартный одномерный параметр, равный среднему значению отклонений (r_j) всех N точек профиля шероховатости от средней линии $\bar{r}_j = 0$ » [80]:

$$R_q = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2 \right)^{1/2}. \quad (1.9)$$

По величине среднеквадратичной шероховатости R_q можно судить, насколько велика средняя высота неровностей. В свою очередь, радиальная длина волны L_a количественно описывает периодические свойства поверхностной геометрии и равна среднему расстоянию между соседними неровностями.

Фактор шероховатости определенным образом связан с R_q и L_a , поэтому математически моделируя поверхность электрода, можно рассчитать f_r . Необходимо иметь в виду, что результат определения R_q методом атомно-силовой микроскопии не является полностью однозначным, поскольку определяется размерами области сканирования L_{xy} [80 - 83]. Так, если среднеквадратичная шероховатость велика настолько, что $R_q \geq L_{xy}$, то измеряемый параметр R_q по степенному закону увеличивается с ростом L_{xy} [84]. Только при условии $R_q \ll L_{xy}$ среднеквадратичная шероховатость принимает постоянное значение независимо от размера области сканирования.

Очевидно, что наиболее полную информацию о морфологии поверхности электрода можно получить, рассматривая совокупность как интегральных ($S_{ист}$, $S_{геом}$, f_r), так и локальных (R_q , L_a) параметров геометрического профиля.

1.4. Анодная деструкция муравьиной кислоты

Муравьиная (метановая) кислота НСООН – первый представитель в ряду насыщенных одноосновных карбоновых кислот; при комнатной температуре это бесцветная жидкость с резким запахом.

Реакция электроокисления (ЭО) муравьиной кислоты относится к числу важнейших электрокаталитических процессов. Она используется в практике электрохимической энергоконверсии в низкотемпературных топливных элементах прямого окисления органических соединений, а также применяется в качестве модельного процесса при выявлении роли модификации поверхностного

слоя электродных материалов в повышении их электрокаталитической активности [85 - 87].

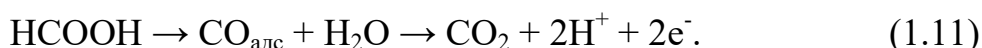
В качестве электрокатализаторов процесса ЭО НСООН используются металлы платиновой группы. Наиболее подходящими материалами для ускорения процесса анодной деструкции муравьиной кислоты являются Pt и Pd. Наибольшее количество работ выполнено с использованием платины в качестве катализатора и различных ее комбинаций с другими элементами [88 - 91]. В то же время экспериментально подтверждено, что Pt в сравнении с палладием менее каталитически активна в процессе анодного окисления муравьиной кислоты [92 - 94]. Кроме того, серьезной проблемой является отравление поверхности Pt-катализаторов интермедиатами процесса ЭО, что значительно снижает эффективность работы топливного элемента или приводит к полной потере его работоспособности.

Молекула НСООН проста по структуре, в электрохимическом процессе ее анодного окисления участвуют два электрона. Однако механизм деструкции кислоты достаточно сложен. Предполагается, что на платине НСООН может подвергаться окислению по двум маршрутам [95 - 96]:

1) прямой маршрут - дегидрирование молекулы кислоты:



2) СО-маршрут - дегидратация молекулы кислоты:



Молекула СО – интермедиат, образующийся при реализации дегидратационного маршрута. В отличие от «активного интермедиата», образующегося при реализации прямого маршрута, СО прочно связывается с поверхностью электрода и замедляет анодное окисление муравьиной кислоты при относительно низких потенциалах. Предлагаются и иные гипотезы об альтернативных маршрутах, в которых возможными промежуточными частицами выступают –ОН, (СООН)_{адс} и другие.

На платине уже при небольшом перенапряжении происходит разрыв связей С-О и С-Н, поэтому преимущественно реализуется медленная реакция окисления

НСООН через формирование $\text{CO}_{\text{адс}}$ по «непрямому маршруту». Именно это приводит к заметному отравлению электродной поверхности и уменьшению анодного тока ЭО. На палладии, напротив, дегидратационный механизм (1.11) практически не реализуется или весьма заторможен, поскольку на поверхности палладия разрывается, прежде всего, химическая связь в группе О-Н, причем в широком интервале электродных потенциалов. Наблюдаемое различие платины и палладия в электрохимическом поведении в растворах муравьиной кислоты можно объяснить различиями в строении их электронных оболочек: *d*-орбитали платины расположены дальше от ядра, нежели у Pd. Однако снижение активности возможно и в случае палладия из-за постепенного, хоть и весьма замедленного, накопления $\text{CO}_{\text{адс}}$ или других устойчивых интермедиатов.

Различные методы спектроскопии *in situ* в сочетании с электрохимическими методами широко используются для обнаружения адсорбированных частиц, образующихся в ходе анодного окисления муравьиной кислоты с целью установления механизма реакции. ЭО НСООН изучается в рамках решения задач по выявлению природы активного интермедиата, установлению возможности варьирования эффективности непрямого механизма электроокисления и природы процессов формирования $\text{CO}_{\text{адс}}$, а также определению роли кислотности среды в скорости и механизме процесса.

Первоначально считалось, что промежуточной частицей скорость-определяющей стадии прямого маршрута ЭО является формил $-\text{COOH}$, адсорбированный через атом углерода [97, 98]. Однако методом поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения ATR-SEIRAS подтверждена адсорбция формиата НСОО как на платине [99], так и на палладии [100]. В предположении, что НСОО является активной промежуточной частицей, образующейся при реализации маршрута дегидрирования и адсорбирующей на Pt в мостиковой форме, скорость процесса ЭО НСООН описана в [101 - 103] уравнением, связывающим силу тока и степень заполнения поверхности формиатом $\theta_{\text{НСОО}}$, поскольку вероятность продолжения процесса определяется наличием вакантных мест для разрыва связи С-Н.

Обнаружено [104, 105], что НСОО образуется в ходе электроокисления муравьиной кислоты по обоим механизмам и является промежуточной частицей бимолекулярного распада соседствующих адсорбированных молекул НСООН . Учитывая, что такой механизм не предполагает обязательного наличия соседних вакантных мест, можно заключить, что сила тока ЭО НСООН прямо пропорциональна степени заполнения поверхности формиатом.

В то же время в работах [106 - 109] получены результаты в пользу того, что НСОО , скорее всего, не является активным интермедиатом. Подтверждением тому стал анализ интенсивности полосы поглощения формиата в зависимости от силы тока ЭО НСООН , проведенный в [110]. С применением DFT-расчетов также найдено, что НСОО электрохимически весьма стабилен [111]. В [112] аналогичные расчеты выполнены при исследовании разложения НСООН на поверхности Pd (111) через промежуточные соединения НСОО (формиат-интермедиат) и СООН (карбоксил-интермедиат). Возможные элементарные стадии реакции были изучены как на чистой поверхности, так и в присутствии совместно адсорбированных частиц, таких как O , OH и CO . Результаты DFT-расчетов показывают, что образование НСОО легче, чем образование СООН , но разложение НСОО сложнее, чем разложение СООН . Определено, что в зависимости от условий реакции образование как НСОО , так и СООН может способствовать разложению НСООН . Образование CO_2 , как правило, предпочтительнее образования CO , причем последнее происходит в основном за счёт разложения СООН на немодифицированной поверхности. Совместно адсорбированные O и OH способствуют образованию CO_2 из СООН ; и напротив, эти совместно адсорбированные частицы затрудняют образование CO_2 из НСОО . Сравнение результатов микрокинетического моделирования, полученных с помощью DFT-метода, и кинетических исследований способствует раскрытию механизма реакции разложения НСООН , хотя вопрос об идентификации реакционноспособного интермедиата остается до сих пор дискуссионным.

Наряду с двухмаршрутным, в [107 - 113] описан механизм анодного окисления НСООН с тремя альтернативными параллельными путями реализации.

В качестве активного интермедиата рассматриваются слабо адсорбированные молекулы муравьиной кислоты (Рисунок 1.2).

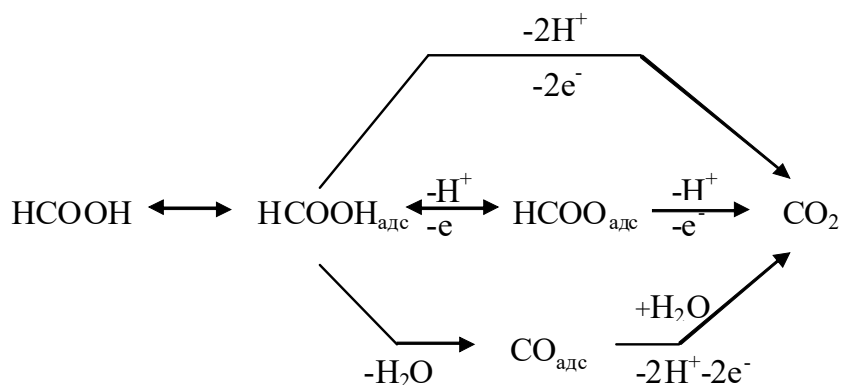


Рисунок 1.2 - Схема электроокисления муравьиной кислоты, включающая три возможных маршрута: «прямой» с непосредственным превращением до продуктов реакции; через формирование адсорбированной формиат-частицы; «непрямой» с образованием $\text{CO}_{\text{адс}}$ в качестве промежуточной частицы [107].

Поскольку высокую активность палладия связывают с отсутствием (либо малым вкладом в общий процесс) СО-маршрута (1.11), выяснение причин дезактивации поверхности палладия в процессе анодной деструкции HCOOH стало объектом изучения в работах [114 - 116].

Гипотеза о том, что на Pd не реализуется механизм с образованием блокирующего поверхность интермедиата, высказанная в [117], подтверждена спектроскопически [118]. Теоретический DFT-анализ альтернативных маршрутов анодного окисления HCOOH [112, 119] позволил объяснить замедление процесса, протекающего по дегидратационному маршруту. Накопление $\text{CO}_{\text{адс}}$, по данным электрохимических измерений является основной причиной снижения электрокаталитической активности Pd со временем.

При помощи ATR-SEIRAS-исследований в [120] обнаружено, что как в обесточенном состоянии, так и под током СО накапливается на поверхности Pd по причине взаимодействия молекул углекислого газа, образованных в ходе ЭО HCOOH по «прямому» механизму, с водородом, сорбированным палладием (Рисунок 1.3). Для дисперсного Pd подтверждено подобное «самоотравление

палладиевого катализатора вследствие последующей реакции с продуктами реакции» [121, 122].

На Рисунке 1.4 представлена наиболее полная схема превращения муравьиной кислоты.

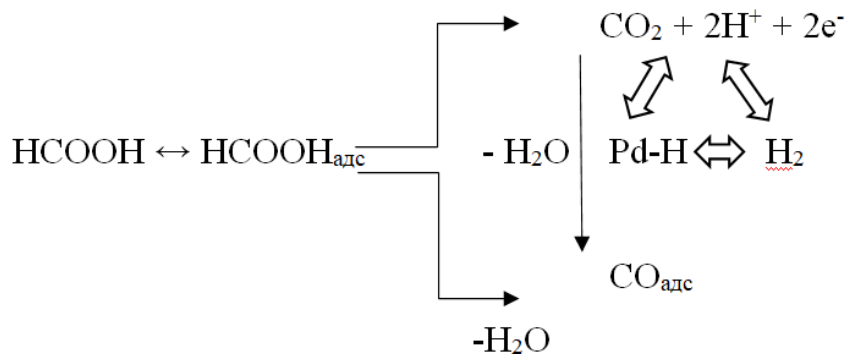


Рисунок 1.3 - Формирование адсорбированного $\text{CO}_{\text{адс}}$ в результате восстановления CO_2 , образующегося по механизму дегидрирования в ходе электроокисления HCOOH [120].

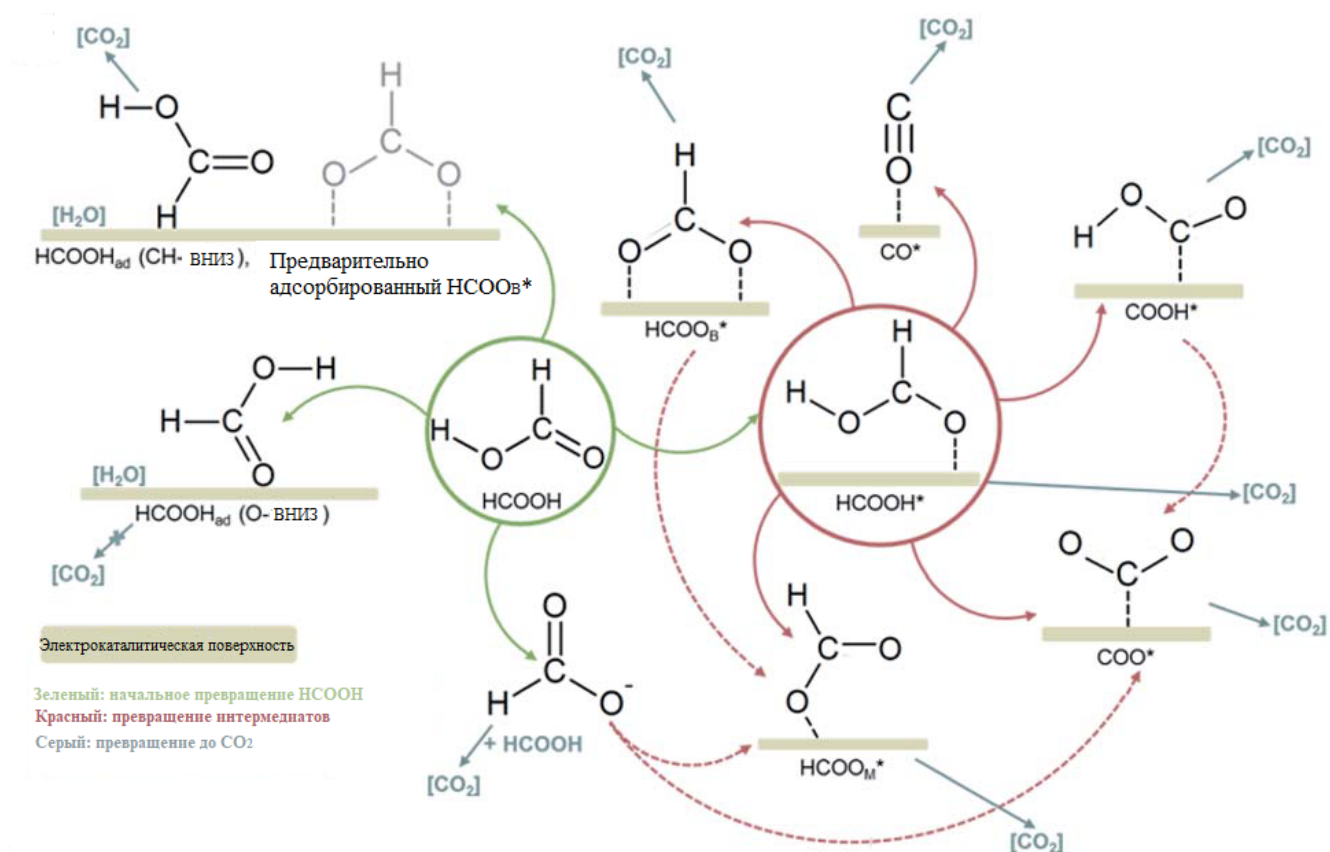


Рисунок 1.4 - Предполагаемые механизмы электроокисления HCOOH (зеленый: первая трансформация HCOOH , красный: трансформация промежуточных продуктов, серый: трансформация в CO_2) [128].

Электроокисление муравьиной кислоты, как уже отмечалось, является удобной модельной реакцией для определения роли размерных и структурных (например, типа монокристаллической грани [123 - 125]) эффектов в электрокатализе. Проведенные в [126] исследования на грани Pt(100) и моноатомных (111) ступенях позволяют сделать вывод, что независимо от маршрута процесса плотность ступеней и террас не влияет на скорость и константу скорости ЭО НСООН. Молекулы СО образуются лишь в узком диапазоне значений E . Следовательно, на бездефектной монокристаллической грани Pt(111) процесс электроокисления муравьиной кислоты протекает по механизму дегидрирования.

Размерный фактор исследовали при выявлении роли размера наночастиц металлов в формировании их электрокаталитической активности. Так, в [127] обнаружено замедление анодного процесса с участием CH_3OH , если радиус наночастиц Pt составлял менее 2 нм. В случае же НСООН скорость процесса увеличивалась при снижении радиуса наночастиц от 4,5 до 1 нм. Наблюдаемый эффект в [127] обоснован с точки зрения особенности механизма электроокисления спирта, который, в отличие от НСООН, включает участие О-содержащей частицы.

Влияние структурного и размерного эффектов в кинетике ЭО НСООН на Pd достаточно подробно изучено в работах [129 - 134]. Отмечается, что их исследование при электроокислении на палладии осложняется процессами наводороживания и коррозионного окисления. Заметная роль структуры палладия выявляется при изучении процесса электроокисления на низко- и высокоиндексных гранях [130, 131].

Скорость анодного окисления муравьиной кислоты сильно зависит от дисперсности палладиевого электрокатализатора. Наночастицы Pd, нанесенные на углеродный материал (обычно используется Vulcan XC-72) с высокой проводимостью и обеспечивающий высокую дисперсность, демонстрируют повышенную каталитическую активность.

В [135] пришли к выводу, что Pd/C с размером частицы 6,1 нм проявляют наибольшую активность в отношении окисления муравьиной кислоты. Повышенная активность наночастиц малого размера объясняется особенностями их электронных свойств [132].

В [129, 133] обнаружено, что, помимо размера наночастиц, на величину активности влияет и их поверхностная структура. Дисперсный палладий также получен на углеродных нанотрубках [136, 137], графене [138], оксидах металлов [139, 140] и некоторых других материалов [141, 142]. Работы направлены на достижение высокой электрохимически активной площади поверхности и эффективное использование палладиевого катализатора.

Исследование анодного окисления HCOOH на электролитически осажденных пленочных Pd-электродах нанометровой толщины [143] с применением метода вольтамперометрии показало, что если толщина покрытия равна 15 нм, то анодные токи близки к регистрируемым на компактном палладиевом электроде. При уменьшении толщины Pd-покрытия сила тока электроокисления снижается, а максимум на вольтамперограмме разблагораживается. Вероятной причиной наблюдаемого эффекта на покрытиях малой толщины рассматривается значительная «доля ступеней и низкокоординированных атомов, проявляющих высокую активность для восстановления CO₂» [143] образующегося при ЭО HCOOH.

Интенсивно исследуется процесс электроокисления муравьиной кислоты на биметаллических катализаторах [144 - 146]. Предполагается, что сплавление палладия с другими металлами изменяет поверхностное энергетическое состояние, создавая эффект ансамбля. К примеру, модификация адсорбированными атомами Pd поверхности монокристаллической грани платины (100) позволила существенно сузить диапазон потенциалов анодного окисления муравьиной кислоты [147]. Кроме того, удалось исключить и эффект «самоотравления».

В [148] электрод PdSn/C показал повышенную активность в отношении окисления муравьиной кислоты и лучшую каталитическую стабильность в

сравнении с Pd/C. Кроме того, наблюдался сдвиг потенциала пика в сторону отрицательных значений. Определено, что добавление олова Sn к палладию увеличивает параметр решетки Pd. Повышенную каталитическую активность объясняют влиянием атомов Sn на электронную структуру, приводящую к уменьшению сил адсорбции с отравляющими катализатор интермедиатами.

К подобному выводу пришли и в работе [149], где дополнительным металлом был рутений. Анодный пик адсорбции CO обнаруживался в области потенциалов 0,71 – 0,73 В для PdRu/C, что отрицательнее адсорбционного пика для Pd/C (0,76 В). Добавление рутения, вероятно, способствует ослаблению силы адсорбции CO на Pd, и одновременно ускоряет окисление муравьиной кислоты, протекающее по прямому пути дегидрирования. Однако если содержание Ru в PdRu/C электроде становится слишком высоким, то электрокаталитическая активность падает, так как сам рутений не проявляет активности в отношении окисления муравьиной кислоты.

Достаточно подробно изучено влияние сплавления с палладием других металлов, таких как Ni [150], Au [151], Ir [152], на процесс анодной деструкции HCOOH. Наблюдаемое ускорение процесса окисления муравьиной кислоты, выражающееся в увеличении силы тока и сдвига потенциала пика ЭО в отрицательную сторону, объясняется ансамбль-эффектом и изменением электронной структуры поверхности.

В [153] установлено, что адсорбция CO невозможна на поверхностных атомах Ag. Отмечается, что прочность связывания молекулы CO с Pd центрами уменьшается при повышении концентрации Ag в материале. На основании данных сканирующей туннельной микроскопии, показывающей распределение атомов Pd и Ag в поверхностном слое, предположено, что наблюдаемый эффект обусловлен геометрическим (или ансамблевым) расположением активных центров. Обнаружено, что активные центры нуклеарностью Pd₃, предпочтительные для адсорбции CO на палладиевом катализаторе, недоступны на сплавах с высоким содержанием Ag. Следовательно, структура центров адсорбции CO изменяется с увеличением содержания Ag от тримеров Pd₃ и

димеров Pd_2 до мономеров Pd_1 , что сопровождается последовательным ослаблением энергии адсорбции CO .

В [154] исследован механизм образования CO_2 и CO при диссоциации HCOOH на Cu -катализаторах, декорированных палладием, с различным поверхностным атомным соотношением Pd/Cu . Исследование проводилось с использованием расчетов DFT, целью которых являлось понимание роли поверхностного ансамбля Pd в определение активности и селективной диссоциации HCOOH . Результаты показывают, что распределение Pd по поверхности влияет на оптимальный путь и каталитические характеристики диссоциации HCOOH на биметаллических Cu -катализаторах, декорированных Pd . Это связано со структурой их поверхности и соответствующими электронными свойствами. Биметаллические катализаторы Cu , декорированные Pd , с атомом Pd , изолированным на поверхности, преимущественно катализируют диссоциацию HCOOH с образованием CO через промежуточное соединение $-\text{COOH}$. Разность плотности заряда показывает, что между атомом H адсорбированных $-\text{COOH}$ частиц и поверхностью катализатора происходит слабый перенос заряда, что неблагоприятно для его дегидрирования. Биметаллические катализаторы, у которых атом Pd не изолирован, а находится в виде поверхностного ансамбля нескольких атомов Pd , в основном образуют CO_2 через промежуточное соединение $-\text{COOH}$ и эффективно ингибируют образование CO . Происходит сильный перенос заряда между атомом H адсорбированного промежуточного соединения транс- COOH и поверхностью катализатора, что способствует его дегидрированию до CO_2 . Кроме того, средний заряд атомов Pd влияет на каталитическую эффективность диссоциации HCOOH . Катализаторы Cu , декорированные Pd , с поверхностным ансамблем атомов Pd имеют меньший отрицательный заряд каждого поверхностного атома Pd , который с высокими активностью и селективностью катализирует диссоциацию HCOOH с образованием CO_2 .

Каталитические характеристики могут быть улучшены за счет взаимодействия между металлом и подходящим субстратом. В [155]

электрокатализатор окисления муравьиной кислоты со сверхнизким содержанием палладия создан методом ионного обмена с использованием кислотных функциональных групп на оксиде графена. После одновременного восстановления обменного Pd^{2+} и остаточных функциональных групп на поверхности оксида графена получен палладиевый катализатор, нанесенный на восстановленный оксид графена. Данный материал показал трехкратное повышение массовой активности окисления муравьиной кислоты по сравнению с обычным синтезированным катализатором Pd/C. При этом окисление муравьиной кислоты на таком катализаторе оказалось значительно интенсифицировано благодаря синергетическому эффекту иммобилизованных наночастиц Pd и атомов азота, легированных *in situ* на оксид графена.

Выводы к главе 1

1. Результатом избирательного растворения однофазных металлических А,В-систем при закритической анодной поляризации ($E > E_{\text{кр}}$, $q > q_{\text{кр}}$) является формирование высокоразвитого дефектного поверхностного слоя, обогащенного благородным компонентом В. При полном вытравливании компонента А возможно получение новой фазы нанопористого металла В, которая представляет собой непрерывную систему взаимосвязанных пор и связок (лигаментов) и характеризуется большой площадью поверхности, высокой электрической проводимостью, эффективным массопереносом и повышенной каталитической активностью.

2. Интенсивность протекания гетерогенных электрокаталитических процессов на поверхности сплавов, подвергнутых селективному растворению, определяется как его химическим составом, так и морфологическим состоянием поверхностного слоя. Электрохимические и микроскопические методы являются основными инструментами при выявлении роли геометрического и размерного факторов в скорости процесса на границе раздела фаз электрод/электролит.

3. Электроокисление муравьиной кислоты является модельной реакцией для изучения каталитических и сорбционных свойств различных электродных

материалов, синтезированных методом селективного растворения сплавов, в том числе разрабатываемых для низкотемпературных топливных элементов. Наиболее перспективным катализатором данного процесса является палладий, который в сравнении с платиной в меньшей степени подвержен отравлению поверхности устойчивыми интермедиатами.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы, реактивы, ячейка

Объектами исследования являются поликристаллические металлы - Ag (99,99% масс.) и Pd (99,9% масс.), а также их сплавы с объемной концентрацией палладия 4, 8, 15, 30 и 80 ат. %. Ag,Pd-сплавы получены непосредственным сплавлением металлов в тиглях в заполненной аргоном вольфрамовой печи. После выдержки металлического расплава при 1450°C температуру снижали со скоростью 327 °C/ч до 1100 °C и заканчивали процесс изготовления сплавов закалкой в воду.

На Рисунке 2.1 представлена фазовая диаграмма для биметаллической системы Ag-Pd. Установлено, что такие системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) [156].

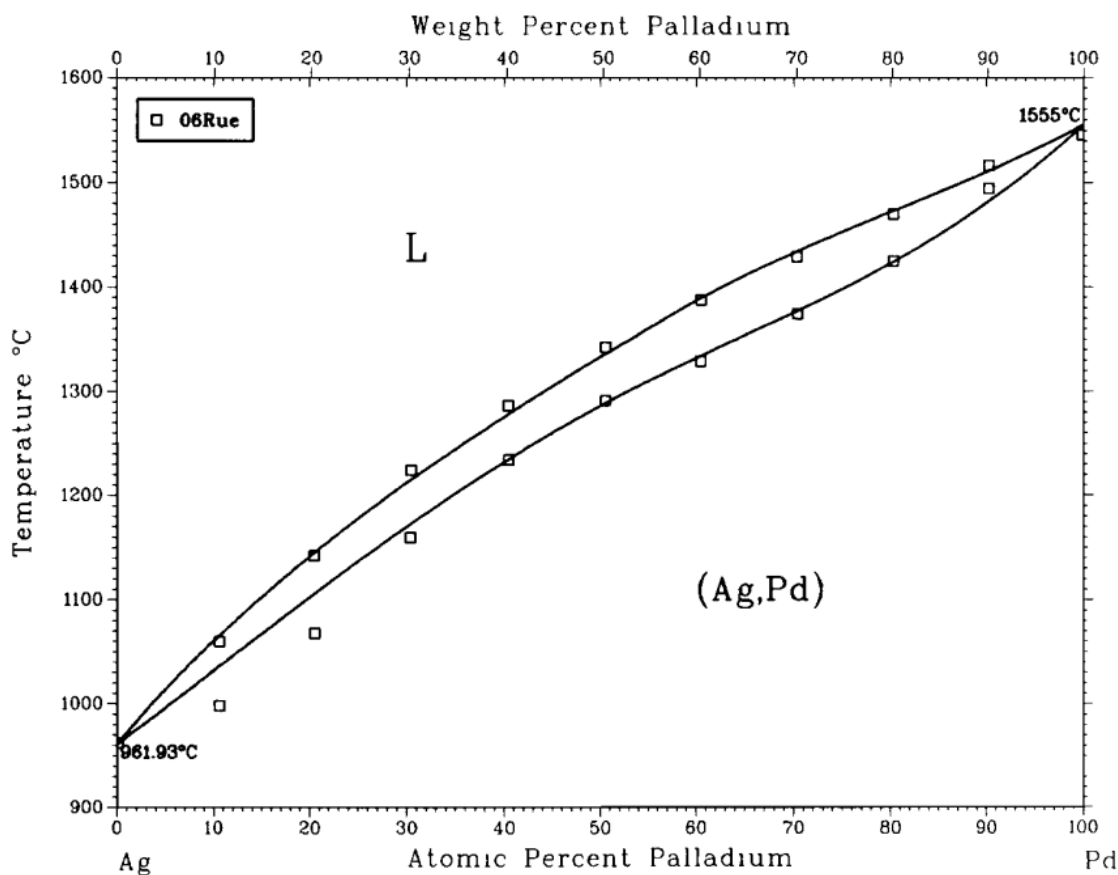


Рисунок 2.1 - Фазовая диаграмма сплавов Ag-Pd согласно [158].

Для изготовления рабочих электродов образцы серебра, палладия и Ag,Pd-сплавов разрезали, шлифовали, помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы, оставляя рабочую поверхность открытой. Токоотвод в виде медной проволоки припаивался с противоположной от рабочей поверхности стороны и частично армировался в эпоксидную смолу, а частично помещался в термоусадочную защиту. Рабочая поверхность электродов подготавливалась к электрохимическим измерениям по следующему алгоритму:

- шлифовка на абразивной бумаге с уменьшающейся зернистостью;
- полировка на замше с водной суспензией MgO со средним размером зерна ~50 мкм до зеркального блеска;
- промывка дистиллированной водой;
- обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом с последующей промывкой дважды дистиллированной водой (бидистиллятом);
- сушка фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы состава $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ (для анодной поляризации металлов и сплавов) и $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ (для электроокисления муравьиной кислоты) готовили на бидистилляте из «ЧДА» и «ХЧ» реактивов, а также фиксальных растворов серной и азотной кислот.

Электрохимические измерения проведены в стеклянных трёхэлектродных ячейках без разделения пространств рабочего и вспомогательного электродов.

Вспомогательный электрод — платина. Электрод сравнения — хлоридсеребряный (насыщенный), который находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком (заполненным насыщенным раствором нитрата аммония) с капилляром Лuggина. Потенциал электрода сравнения периодически контролировали по хингидронному электроду.

Деаэрация рабочих растворов проводилась химически чистым аргоном непосредственно в ячейке не менее 2 ч. Кислород удалялся через водный гидрозатвор, препятствующий повторному попаданию газа из воздуха в рабочую область. Все эксперименты проведены в перемешиваемых растворах.

Все значения электродных потенциалов приведены в работе относительно стандартного водородного электрода (ст.в.э.).

Факторы шероховатости исходной поверхности электродов, определенные адсорбционно-электрохимическим методом [158], приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Факторы шероховатости $f_{r,0}$ исходной поверхности электродов

Материал электрода	Фактор шероховатости
Ag	1,71
Pd	1,79
Ag4Pd	1,71
Ag8Pd	1,71
Ag15Pd	1,7
Ag30Pd	1,93
Ag80Pd	1,66

2.2. Нестационарные электрохимические измерения

Изменение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризационных кривых производили при помощи универсального компьютеризованного потенциостатического комплекса IPC-Pro-L.

Подготовленный к опыту электрод помещали в ячейку, заполненную деаэрированным рабочим раствором, и выдерживали некоторое время до установления квазистационарного значения бестокового потенциала $E(0)$.

При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала $v = \frac{dE(t)}{dt}$ и регистрировали I, E -зависимость. Для получения циклических вольтамперограмм помимо скорости сканирования потенциала указывали потенциал реверса $E_{\text{рев}}$. В хроноамперометрических измерениях для регистрации I, t -кривых спада тока потенциал поддерживали постоянным $E = \text{const}$.

Определение критического потенциала $E_{\text{кр}}$ методом касательных [145] обычно даёт завышенный результат, поэтому для получения корректных величин $E_{\text{кр}}$ использовали хроноамперометрический метод [37]. Получали серию

потенциостатических I, t -кривых для каждого рассматриваемого сплава при разных анодных потенциалах $E = E_{кр} + \Delta E_{кр}$, где $\Delta E_{кр}$ – превышение анодного потенциала над критическим, определенным предварительно методом касательных. На всех хроноамперограммах, перестроенных в двойных логарифмических координатах, можно выделить протяженные линейные участки, отвечающие контролю СР серебряной компоненты из сплава. Начиная с некоторого момента времени, спад тока становится менее выраженным, и на билигарифмической кривой наблюдается отклонение от линейности, но только по достижении определенного анодного потенциала, который и принимали за критический (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Критические параметры развития поверхности Ag,Pd-сплавов в растворе $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$

$X_{Pd}, \text{ ат.}\%$	$E_{кр}, \text{ мВ}$	$q_{кр}, \text{ мКл/см}^2$
4	703 ± 7	$0,5 \pm 0,05$
8	717 ± 9	$0,8 \pm 0,04$
15	783 ± 11	$4 \pm 0,06$
30	1337 ± 12	$9,3 \pm 0,07$

Критический заряд $q_{кр}$ находили, интегрируя вольтамперограмму сплава от $E = E(0)$ до $E = E_{кр}$. Значения $q_{кр}$ приведены в Таблице 2.2 и отнесены к геометрической площади поверхности электрода S_{geom} с учетом исходного фактора шероховатости $f_{r,0}$. Таким образом, критический заряд нормирован на единицу истинной площади исходной поверхности электрода $S_{ист,0} = S_{geom} \cdot f_{r,0}$.

Видно, что с ростом атомной доли палладия в сплаве оба критических параметра заметно увеличиваются. Появление $E_{кр}$ и $q_{кр}$ может быть связано как с началом развития поверхности сплава, так и с протеканием какого-либо иного, помимо растворения, электрохимического процесса (например, анодного выделения O_2). Поэтому дополнительно проводили определение степени развития поверхности исследуемых систем вольтамперометрически в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

согласно [74] по отношению интегральных емкостей двойного электрического слоя ($C_{дэс}$) на морфологически развитом и исходном электродах. Вольтамперометрические кривые регистрировали в относительно нешироком интервале потенциалов (несколько десятков мВ) при различных скоростях сканирования. Затем ток в середине этого интервала потенциалов строили как функцию φ ; полученная таким образом прямолинейная зависимость подтверждала, что зарядение двойного слоя является единственным процессом в исследуемом интервале потенциалов. По ее наклону определяли дифференциальную емкость поверхности раздела, а по отношению емкостей на модифицированном и немодифицированном сплаве рассчитывали степень развития его поверхности $R_f(\tau) = C_{дэс}(\text{модиф.}) / C_{дэс}(\text{исх.}) \equiv S_{uct}(\tau) / S_{uct,0}$ для разной продолжительности τ селективного растворения.

Альтернативным для измерения R_f являлся метод катодной хроноамперометрии, при реализации которого потенциостатически осаждали серебро из раствора $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ на исходный и анодно-модифицированный электрод, регистрируя кривые спада тока $I_0(t)$ и $I(t)$ соответственно. Условия процесса восстановления ионов Ag^+ выбирали так, чтобы он протекал в предельном диффузионном режиме. Степень развития поверхности $R_f(\tau)$ рассчитывали по отношению предельных токов $I(t)/I_0(t)$, фиксируемых к одному и тому же моменту времени, учитывая, что факторы шероховатости исходных поверхностей различных Ag,Pd-электродов близки.

Плотность тока, полученного при регистрации опытных I, E - и I, t -зависимостей, рассчитывали на единицу истинной (если не указано иное) площади S_{uct} поверхности электрода, которая представляет собой произведение геометрической площади $S_{геом}$ на исходный фактор шероховатости $f_{r,0}$ и степень развития поверхности $R_f(\tau)$:

$$i = \frac{I}{S_{ист}(\tau)} = \frac{I}{S_{геом} \cdot f_{r,0} \cdot R_f(\tau)} \quad (2.1)$$

Статистическая обработка результатов заключалась в определении среднего значения величины и расчета доверительного интервала с привлечением критерия Стьюдента на уровне надежности 0,95.

2.3. Микроскопические методы исследования

Определение локальных геометрических характеристик поверхности проводили с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), поскольку данные *ex situ* методы являются наиболее мощными и информативными инструментами в исследованиях поверхности различных материалов.

Данные о микрорельефе поверхности Ag,Pd-сплавов получены на электронном микроскопе JSM-6510LV (JEOL Ltd) и на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (кантилевер NSG20, изготовлен из кремния и покрыт золотом) в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования образца.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рентгеноспектральный микроанализ), реализованный на приборе Bruker XFlash 5010, использовался для элементного анализа поверхностного слоя исследуемых сплавов.

АСМ-исследование поверхности изучаемых образцов проведено в пяти различных точках зоны сканирования (L_{xy}) мезоскопических (65×65 мкм², 10×10 мкм²) и микроскопических (2×2 мкм², 1×1 мкм²) размеров. Локальные параметры микрорельефа поверхности (средняя арифметическая шероховатость R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q и радиальная длина волны L_a) найдены по данным цифровой и статистической обработки полученных АСМ-изображений в программе Gwyddion 2.30. Они позволяют достаточно полно охарактеризовать микрорельеф поверхности твердого сплава. Параметр R_a определяется как среднее отклонение всех точек АСМ-изображения от средней плоскости, R_q – как среднее значение измеренных отклонений от средней плоскости. Параметр L_a равен среднему расстоянию между соседними неровностями [80].

2.4. Компьютерное моделирование электродного процесса

Основной задачей моделирования являлось определение условий, при которых необходимо учитывать шероховатость поверхности электрода при изучении кинетики исследуемого процесса анодного окисления НСООН вольтамперометрическим методом.

В качестве модельной реакции рассматривали необратимую электрохимическую реакцию первого порядка, которая схематично может быть представлена следующим образом:



Здесь *Red* – восстановленная форма вещества; *Ox* – окисленная форма вещества; *n* – количество электронов, участвующих в процессе; $\vec{k}$ и $\bar{k}$ – гетерогенные константы скорости анодной и катодной реакций соответственно, которые зависят от потенциала электрода [159], причем $\vec{k} \gg \bar{k}$. Это справедливо при достаточно высоких перенапряжениях $\eta \gg RT/F \approx 25$ мВ, а также в случаях, когда окисленная форма *Ox* обладает достаточно высокой диффузионной подвижностью в растворе.

Принимали, что диффузия является линейной, а в случае идеально гладкого плоского электрода – одномерной, т.е. концентрация вещества *Red* меняется только вдоль оси *z*, направленной перпендикулярно плоскости электрода в объём раствора [160]. В таком случае зависимость концентрации *c* вещества *Red* от времени и расстояния до границы раздела электрод/раствор описывается уравнением второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (2.3)$$

где *D* – коэффициент диффузии, *t* – время.

Влияние шероховатости твердого электрода на вольтамперометрический отклик необратимого электрохимического процесса (2.2) определяли, моделируя поверхность электрода несколькими различными гармоническими функциями, что позволило рассмотреть пять гофрированных поверхностных профилей: синусоидальный, сглаженный пилообразный, сглаженный трапецеидальный,

псевдослучайный и систему одиночных выступов. При этом решали двумерное уравнение второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (2.4)$$

Начальные и граничные условия для решения диффузионно-кинетической задачи формулировали следующим образом. В начальный момент времени ($t = 0$) концентрация *Red* принималась одинаковой во всех точках системы и равной объемному значению c^0 :

$$c|_{t=0} = c^0. \quad (2.5)$$

При этом окисленная форма в начальный момент времени в растворе отсутствует, т.е. концентрация *Ox* равна нулю.

Сформулируем первое граничное условие исходя из условий, что объем рабочего раствора достаточно большой и расходом реагирующего вещества при проведении эксперимента можно пренебречь. Тогда при удалении от поверхности электрода в объем раствора ($z \rightarrow \infty$) концентрация вещества *Red* приближается к исходному объемному значению c^0 :

$$c|_{z \rightarrow \infty} = c^0. \quad (2.6)$$

Второе граничное условие связывает диффузионный поток вещества к поверхности электрода вдоль вектора нормали $\vec{n}$ и скорость его расходования в ходе электродной реакции:

$$D \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s = \vec{k}c, \quad (2.7a)$$

которое для идеально гладкого плоского электрода принимает вид:

$$D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0} = \vec{k}c. \quad (2.7b)$$

Константа скорости $\vec{k}$ экспоненциально зависит от перенапряжения $\eta = vt$, которое в потенциодинамическом режиме поляризации линейно меняется во времени со скоростью, равной скорости сканирования потенциала $v = dE/dt$:

$$\vec{k} = \frac{i^0}{nFc^0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} vt\right), \quad (2.8)$$

где i^0 - плотность тока обмена, α - коэффициент переноса заряда.

Вольтамперограмму процесса рассчитывали как зависимость плотности тока i от перенапряжения η , принимая во внимание первый закон Фика в следующей форме:

$$I = nFD \left. \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \right|_s. \quad (2.9)$$

Систему уравнений (2.2) - (2.9) решали численным методом конечных элементов в программе Comsol Multiphysics. Перенапряжение, силу тока и скорость сканирования потенциала предварительно переводили в безразмерный вид: для безразмерного перенапряжения $H = nF\eta/RT$; для безразмерной силы тока $Y = I\lambda/nFc^0D$; для безразмерной скорости сканирования потенциала $v = \frac{nF\lambda^2}{RTD} v$, где λ - это расстояние между соседними неровностями.

В Таблице 2.3 приведены значения входных расчетных параметров, которые выбирали так, чтобы они отвечали необратимому протеканию стадии переноса заряда на электроде, осложненному нестационарным диффузионным массопереносом вещества *Red* в растворе электролита.

Для проверки адекватности выбора значений входных параметров, а также численного решения в целом на первом этапе работы сравнили результаты, полученные в Comsol Multiphysics для идеально гладкого электрода с плоской поверхностью, с аналитическим решением, известным из литературы [161]. Как и следовало ожидать, высота пика $Y_{\max}$ на расчетных кривых пропорциональна корню квадратному из безразмерной скорости сканирования $v^{1/2}$ (Рисунок 2.3 а), а перенапряжение максимума $H_{\max} = nF\eta_{\max}/RT$ в логарифмических $H, \lg v$ -координатах линейно увеличивается (Рисунок 2.3 б). При этом результаты численного и аналитического решений полностью совпали, что позволило использовать разработанный алгоритм применительно к шероховатой поверхности электрода.

Таблица 2.3 - Значения параметров численного расчета

Параметр	Обозначение	Значение	Единица измерения
Объемная концентрация диффузанта	c^0	1	моль/м ³
Плотность тока обмена	i^0	10^{-3}	А/м ²
Число электронов	n	1	-
Коэффициент переноса заряда	α	0,5	-
Число Фарадея	F	96485	Кл/моль
Универсальная газовая постоянная	R	8,314	Дж/К·моль
Температура	T	298	К
Коэффициент диффузии	D	10^{-9}	м ² /с
Фактор шероховатости	f_r	1 – 5	-
Расстояние между соседними неровностями	λ	0,5	мкм
Скорость сканирования потенциала	ν	$10^{-4} - 10^3$	В/с

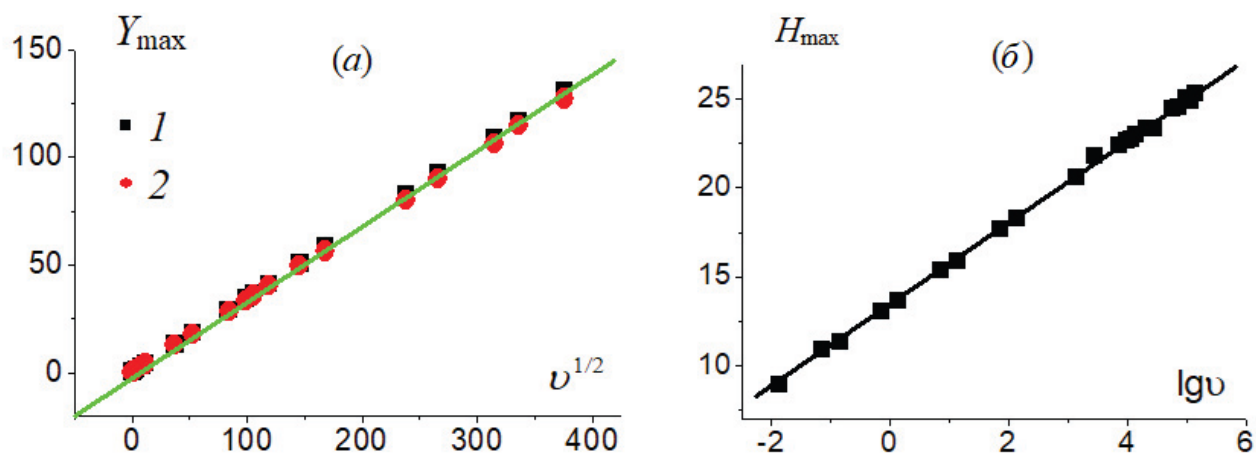


Рисунок 2.3 - Критериальные зависимости плотности тока (а) и перенапряжения (б) максимума вольтамперограммы необратимого электрохимического процесса, найденные по результатам аналитического (1) и численного (2) решений диффузионно-кинетической задачи и представленные в безразмерных координатах.

Выводы к главе 2

1. Описаны объекты исследования, процедура получения исследуемых Ag,Pd-электродов и их подготовка к опытам, составы рабочих растворов, применяемая электрохимическая ячейка. Рассмотрены алгоритмы и особенности реализации нестационарных электрохимических методов исследования, применяемых в работе (циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, хроноамперометрия). Выбор методов обусловлен возможностью получения данных, обработка которых в определенных критериальных координатах позволяет охарактеризовать кинетику изучаемых процессов достаточно полно.

2. Значения критического потенциала и критического заряда, предварительно оцениваемые графическим методом касательных на поляризационных кривых Ag,Pd-сплавов, корректировали по данным анодной хроноамперометрии. Для выявления эффекта развития поверхности использовали методы сканирующей и атомно-силовой микроскопии, а для определения элементного состава - энергодисперсионный анализ. Полученные данные позволяют определить различные локальные структурно-морфологические характеристики поверхностного слоя исследуемых образцов и оценить роль эффекта развития поверхности в электрохимическом отклике шероховатого электрода. Для определения таких интегральных параметров шероховатой поверхности электродов, как фактор шероховатости и степень развития поверхности, используются нестационарные электрохимические методы.

3. Для установления возможности теоретического определения влияния шероховатости поверхности твердого электрода на параметры необратимого диффузионно-контролируемого электрохимического процесса в условиях потенциодинамической поляризации с применением численного конечно-элементного моделирования проведена апробация и проверка адекватности решения уравнений второго закона Фика и соответствующего расчета вольтамперограммы в программе Comsol Multiphysics.

ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ Ag,Pd-СПЛАВОВ

Анодное поведение интерметаллических фаз изучается в связи с их широким использованием в качестве функциональных и конструкционных материалов. Реализация анодного процесса активного селективного растворения серебра из гомогенных Ag,Pd-сплавов при соблюдении ряда требований к составу сплава, а также к параметрам процесса приводит к получению микро- и нанопористого палладия. Перспективным представляется метод синтеза Pd-содержащих высокоразвитых электродных материалов на основе сплавов с относительно низким содержанием палладия, вероятная область применения которых - катализаторы для топливных элементов прямого окисления муравьиной кислоты. Оптимизация таких параметров анодного СР серебра из сплава, как электродный потенциал, анионный состав и рН раствора электролита, а также иных условий анодного процесса, позволяет получить материал с морфологически развитым поверхностным слоем, характеризующийся заданными шероховатостью и химическим составом.

В данной главе описывается получение высокоразвитых электродных материалов путем анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов и их характеристика электрохимическими и микроскопическими методами.

3.1. Электрохимическая модификация поверхности Ag,Pd-сплавов

Концентрация палладия в сплаве сильно влияет на характер анодного растворения гомогенных Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде. Уже начиная с 4 ат. % Pd, наблюдается заметное торможение процесса (Рисунок 3.1). При этом с повышением содержания палладия в сплаве стационарный (бестоковый) потенциал $E(0)$ облагораживается. На вольтамперограммах всех изучаемых сплавов, независимо от их состава, по достижении некоторого критического

потенциала $E_{кр}$ четко выявляется область резкого увеличения плотности анодного тока (Рисунок 3.1).

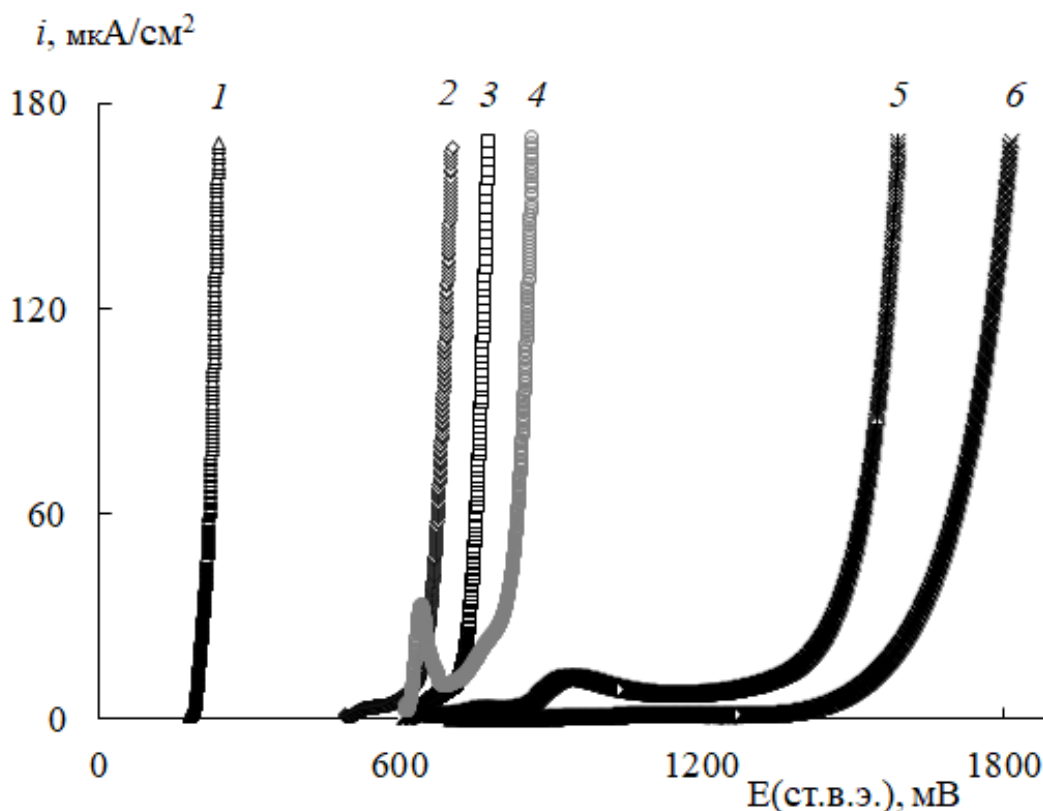


Рисунок 3.1 - Анодные поляризационные кривые серебра (1), палладия (6) и сплавов Ag4Pd (2), Ag8Pd (3), Ag15Pd (4) и Ag30Pd (5), полученные в растворе $0,1\text{M KNO}_3 + 10^{-3}\text{ M HNO}_3 + 10^{-3}\text{ M AgNO}_3$ (скорость сканирования 1 мВ/с). Плотность тока рассчитана на единицу истинной исходной площади поверхности электрода, т.е. без учета развития поверхности в ходе СР.

Природа данного повышения тока различна для изученных систем. Для палладия потенциал перегиба на поляризационной кривой отвечает началу анодного процесса выделения кислорода. Для сплава Ag30Pd по мере увеличения потенциала ускоряется растворение серебряной компоненты, однако при этом существенных морфологических изменений на поверхности электрода не наблюдается. Здесь рост тока отвечает, вероятно, как и в случае Pd, образованию O_2 . Иная ситуация наблюдается в случае сплавов с меньшим содержанием палладия (Ag4Pd, Ag8Pd и Ag15Pd).

Концентрация палладия в этих сплавах ниже концентрационной границы стойкости Таммана [162], поэтому повышение плотности анодного тока по достижению $E_{кр}$ связано уже с СР сплава. Процесс растворения сопровождается образованием неравновесного высокодефектного поверхностного слоя, обедненного растворяющейся серебряной компонентой. Атомы же электрохимически стабильного палладия переходят в метастабильное, энергонасыщенное состояние Pd^* , способного к дальнейшей необратимой фазовой перегруппировке в собственную устойчивую фазу: $Pd^* \rightarrow Pd^0$.

В работе [163] экспериментально установлены условия истинного СР Ag,Pd-сплавов с малым содержанием палладия в кислой нитратной среде и выявлены кинетические параметры стадии гетерогенной нуклеации палладия в закритической области потенциалов. Определено, что переход серебра из Ag,Pd-сплава в раствор электролита лимитируется объемно-диффузионным массопереносом в жидкой и твердой фазе.

Для выявления парциальной скорости ФП палладиевой компоненты применен формально-кинетический подход, подробно описанный в [42], в основу которого положена аддитивность потоков СР Ag и ФП Pd. Привлечение теоретической базы описания кинетики процессов 2D- и 3D- нуклеации, использующей систему диагностических критериев обработки токового транзientа позволило установить, что «формирование собственной фазы Pd^0 протекает в условиях мгновенной активации центров зародышеобразования и контролируется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов палладия к растущему 3D-зародышу. Кроме того, показано, что с ростом содержания палладия в сплаве парциальная скорость и эффективная константа скорости ФП снижаются, а при повышении анодного потенциала над критическим, напротив, увеличиваются» [164].

Опираясь на полученные данные о процессах, протекающих в закритической области анодных потенциалов Ag,Pd-сплавов, для формирования высокоразвитых электродных материалов были выбраны потенциостатические режимы анодной модификации, параметры которых приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Условия анодной модификации Ag,Pd-сплавов в растворе 0,1 М $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$ М $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$ М AgNO_3 (превышение потенциала над критическим $\Delta E_{\text{кр}}$, потенциал модификации $E_{\text{мод}}$, кратность превышения заряда над критическим $q_{\text{мод}}/q_{\text{кр}}$, заряд модификации $q_{\text{мод}}$)

Сплав	$\Delta E_{\text{кр}}$, мВ	$E_{\text{мод}}$, мВ	$q_{\text{мод}}/q_{\text{кр}}$	$q_{\text{мод}}$, мКл/см ²
Ag4Pd	185	888	96	48
			192	96
			290	145
			386	193
			482	241
Ag8Pd	186	902	520	416
			1040	832
	156	873	405	324
	106	823	125	100
	56	773	35	28
Ag15Pd	47	830	-	-
	57	840	-	-
	67	850	3,8	15
			6,3	25
			11,5	46
Ag30Pd	236	1573	30	283
			61	566

Для сплавов Ag4Pd, Ag15Pd и Ag30Pd это режим, когда при фиксированном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{кр}} = \text{const}$ через электрод пропусклось разное количество заряда $q_{\text{мод}} \gg q_{\text{кр}}$. В случае же сплавов Ag8Pd и Ag15Pd варьировались как значения $\Delta E_{\text{кр}}$, так и количество пропущенного заряда $q_{\text{мод}} \gg q_{\text{кр}}$.

В неравновесном поверхностном слое анодно-модифицированного сплава согласно [13] термодинамическая активность $a_{Pd}^S > 1$. Как следствие, палладий может подвергаться анодному окислению в изучаемой области закритических потенциалов $E > E_{кр}$, несмотря на то, что равновесному процессу с участием палладия отвечает более высокое значение E . Что касается серебра, то по данным [165] при анодной поляризации Ag-содержащих сплавов в нитратной среде при $pH < 7$ образуются ионы Ag^+ , но не оксиды серебра. Анализ диаграммы Пурбэ показывает, что в системе $Pd-H_2O$ при $pH = 3$ возможно оксидообразование с участием Pd [166]. В растворах с меньшим pH палладий ионизируется до Pd^{2+} . Разблагораживание потенциала позволит получить собственную фазу палладия без оксидной составляющей, однако может снизить степень морфологического развития поверхностного слоя сплава.

Таким образом, при выбранных режимах в закритической области потенциалов протекают следующие сопряженные процессы: растворение серебра, лимитируемое диффузионным массопереносом в фазе сплава или раствора; ФП палладия в условиях мгновенной активации центров гетерогенного зародышеобразования, которое лимитируется поверхностной диффузией адсорбированных на поверхности атомов Pd к местам роста 3D-фазы. Нельзя исключать и частичное окисление палладиевой компоненты, обусловленное повышенной термодинамической активностью Pd .

3.2. Локальные параметры шероховатости поверхности модифицированных Ag,Pd-сплавов

На Рисунке 3.2 представлены СЭМ-изображения поверхности Ag,Pd-сплавов, подвергнутых анодной модификации, при разном увеличении и различных размерах площадок сканирования. Изображения исходной поверхности сплавов при изменяющемся увеличении (от $\times 200$ до $\times 5000$) демонстрируют лишь текстуру, сформированную при подготовке образцов.

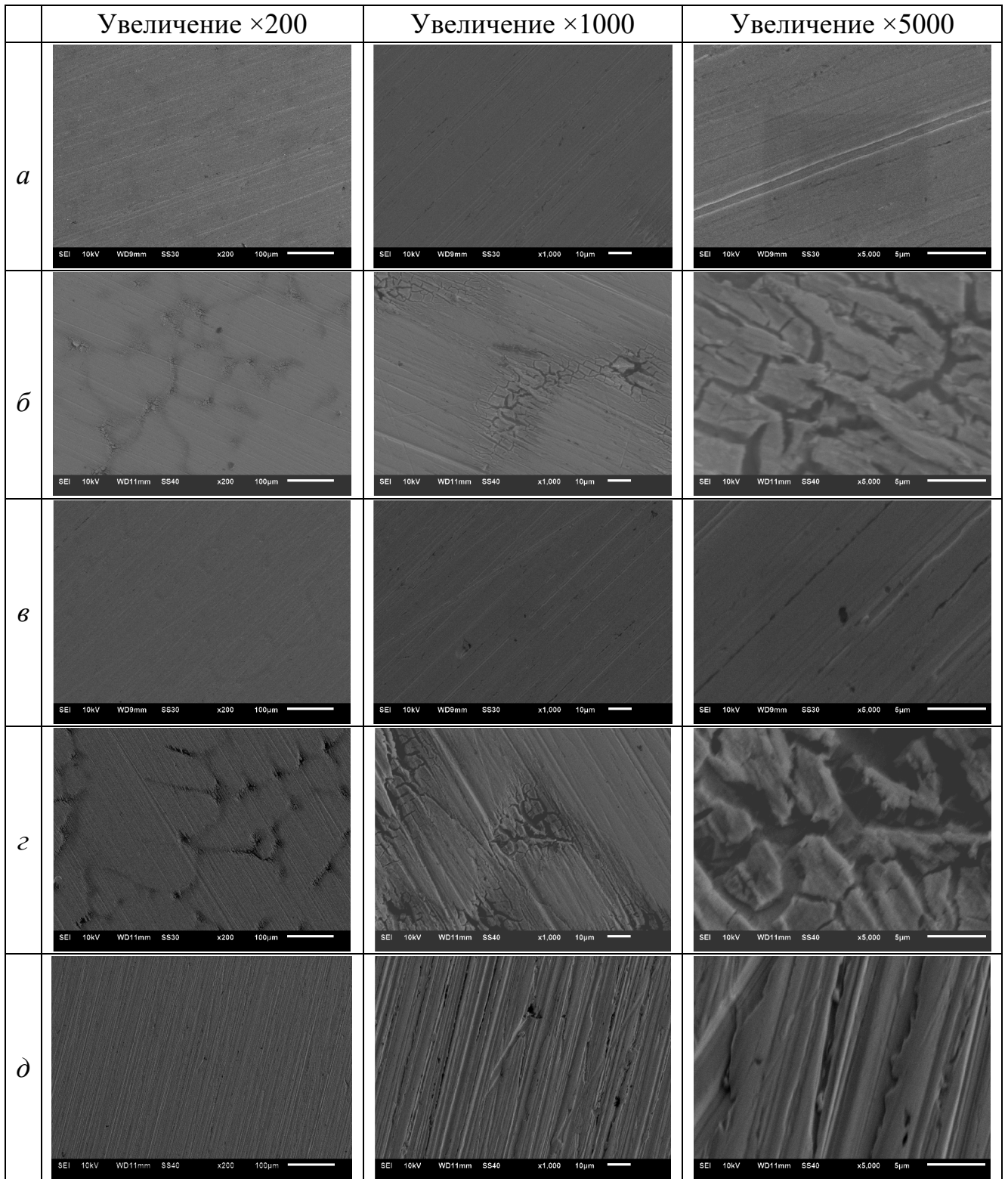


Рисунок 3.2 - СЭМ-изображения поверхности сплавов Ag4Pd (*а,б*), Ag8Pd (*в,г*) и Ag30Pd (*д*) в исходном состоянии (*а,в*) и после анодной модификации (*б,г,д*) при разных увеличении и размерах областей сканирования. Режимы модификации: раствор 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃; для сплавов Ag4Pd и Ag8Pd потенциал модификации $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 186$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} \cong 500q_{\text{кр}}$; для сплава Ag30Pd $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 236$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 61q_{\text{кр}}$.

Модификация сплава Ag30Pd привела к незначительным морфологическим изменениям, проявившимся лишь в небольшом углублении уже существующих каналов (Рисунок 3.2, строка *д*). Напротив, анодное растворение сплавов Ag4Pd и Ag8Pd при режимах с максимальным превышением $E_{кр}$ и $q_{кр}$ приводит к наиболее существенным изменениям в поверхностном слое. На изображениях при увеличении $\times 200$, помимо исходной текстуры, наблюдаются трещины и каналы по границам кристаллитов. При дальнейшем СЭМ-увеличении до $\times 5000$ выявляются трещины и выступы нано- и микрометрового размера, отсутствующие на исходной поверхности сплава.

Рентгеноспектральный микроанализ поверхностного слоя сплавов после селективного растворения свидетельствует об обогащении поверхностного слоя палладием, при этом содержание Pd зависит от локализации области сканирования. Так, для морфологически развитого сплава Ag4Pd (Рисунок 3.3) концентрация палладия на поверхности в среднем увеличивается в ходе СР в 3 раза (до $12 \pm 0,5$ ат.%). При этом на границах кристаллитов обогащение палладиевой компонентой максимально (до $15 \pm 0,6$ ат.%), а на плато, напротив, минимально (до $10 \pm 0,4$ ат.%). Энергодисперсионным анализом выявлено и наличие кислорода; максимальное его количество (до $20 \pm 0,5$ ат.%) фиксируется на выступах и трещинах, где палладий в результате ФП, скорее всего, находится в особой энергонасыщенной форме Pd*.

Аналогичная картина наблюдается и на морфологически развитом сплаве Ag8Pd (Рисунок 3.4). Действительно, в среднем концентрация палладия на поверхности увеличивается более чем в 2 раза (до $18 \pm 0,7$ ат.%). На границах кристаллитов обогащение палладиевой компонентой максимально (до $25 \pm 1,2$ ат.%), на плато атомная доля Pd примерно вдвое выше относительно исходного значения (до $17 \pm 0,7$ ат.%).

Наконец, рентгеноспектральный микроанализ поверхности анодно-модифицированного сплава Ag30Pd показывает, что морфологические изменения фактически отсутствуют, а содержание палладиевой компоненты повышено до $36 \pm 1,3$ ат.% (Рисунок 3.5).

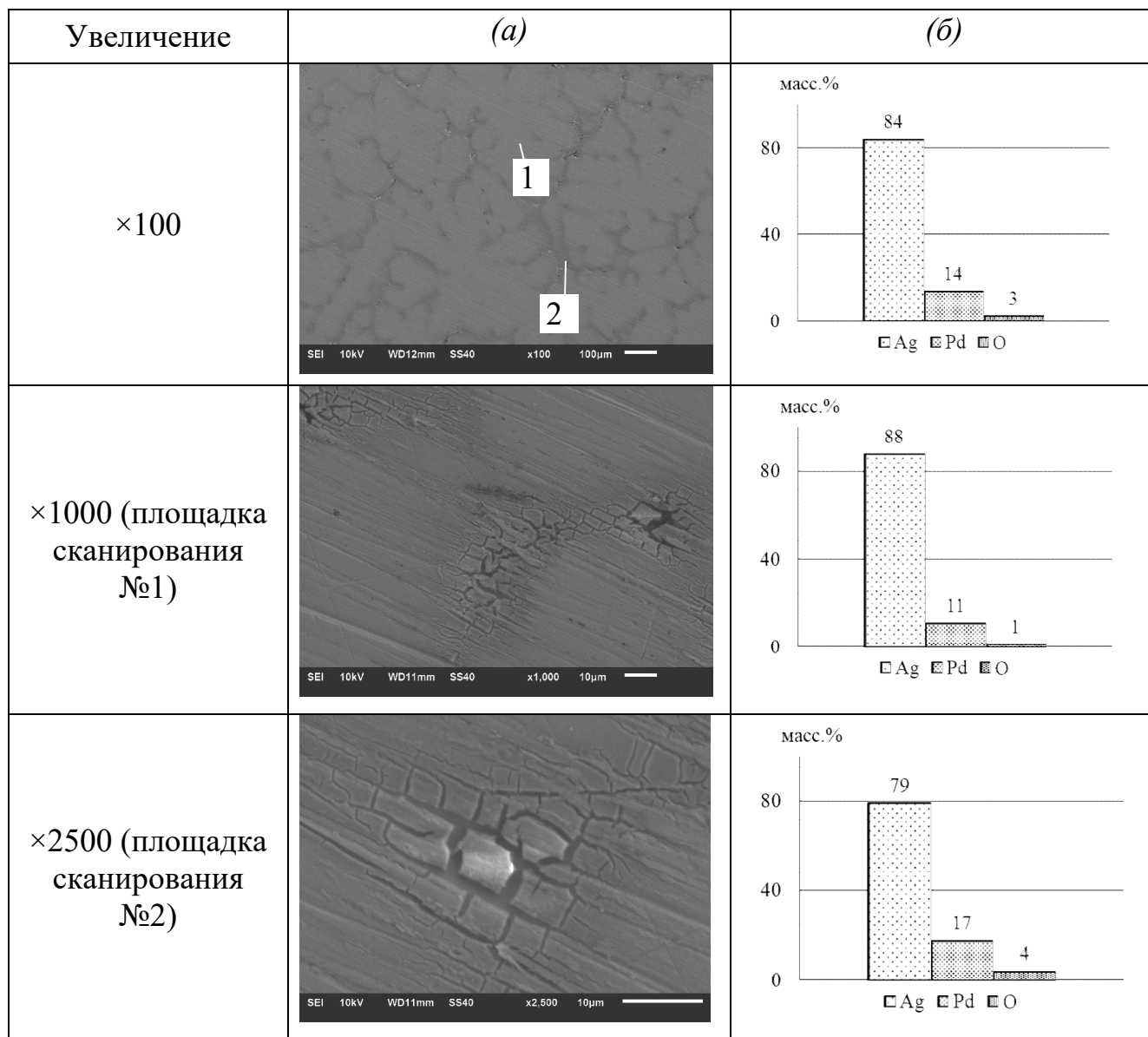


Рисунок 3.3 - СЭМ-изображения при разном увеличении и локализации площадки сканирования (a), а также результаты рентгеноспектрального микроанализа (б) поверхности сплава Ag₄Pd после анодной модификации. Режим модификации: раствор 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃; потенциал модификации $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 185 \text{ мВ}$, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} \cong 500q_{\text{кр}}$.

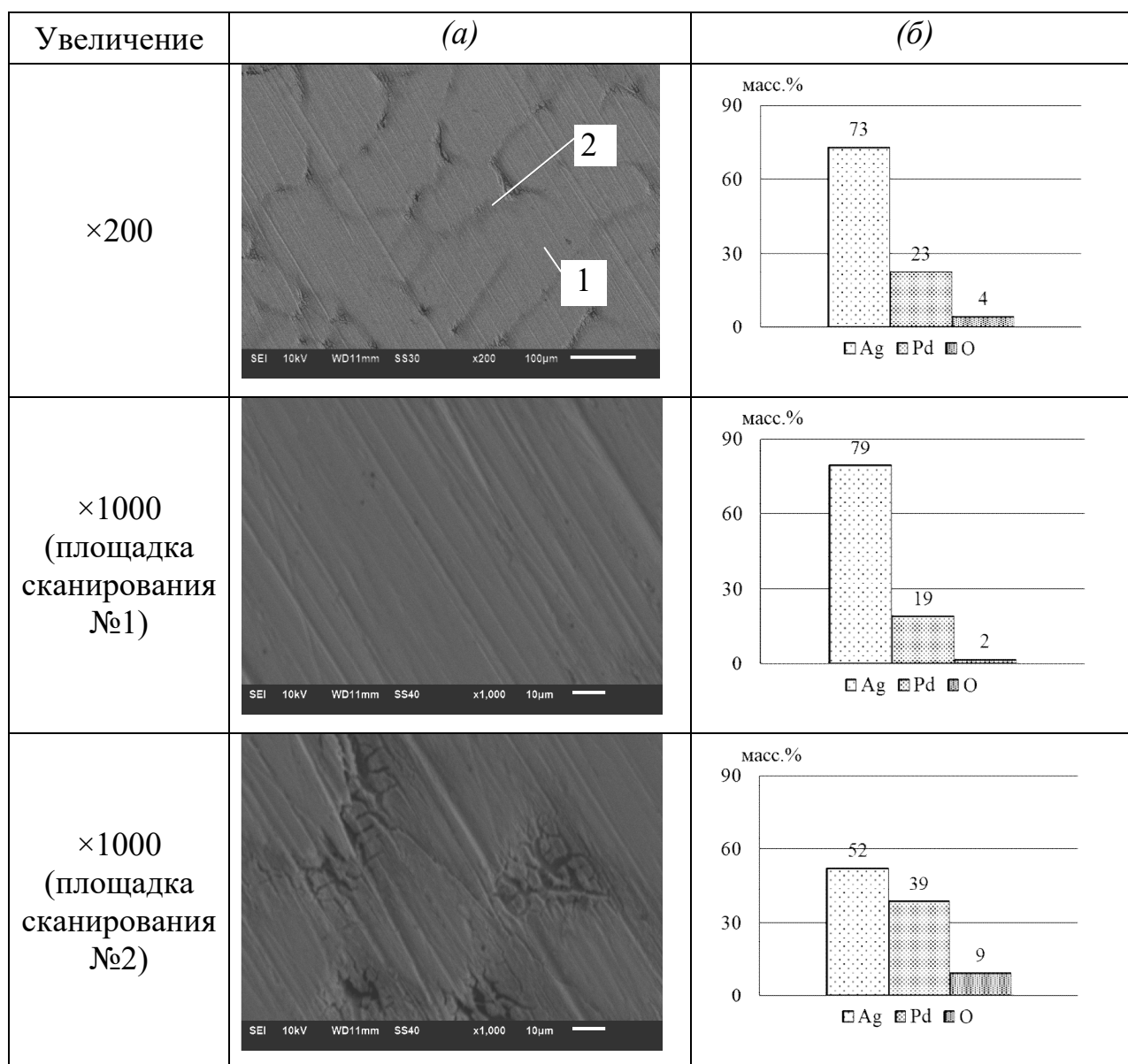


Рисунок 3.4 - СЭМ-изображения при разных увеличениях и локализации площадки сканирования (a), а также результаты рентгеноспектрального микроанализа (б) поверхности сплава Ag8Pd после анодной модификации. Режим модификации: раствор 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ + 0,001 М AgNO₃; потенциал модификации $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 186$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} \cong 500q_{\text{кр}}$.

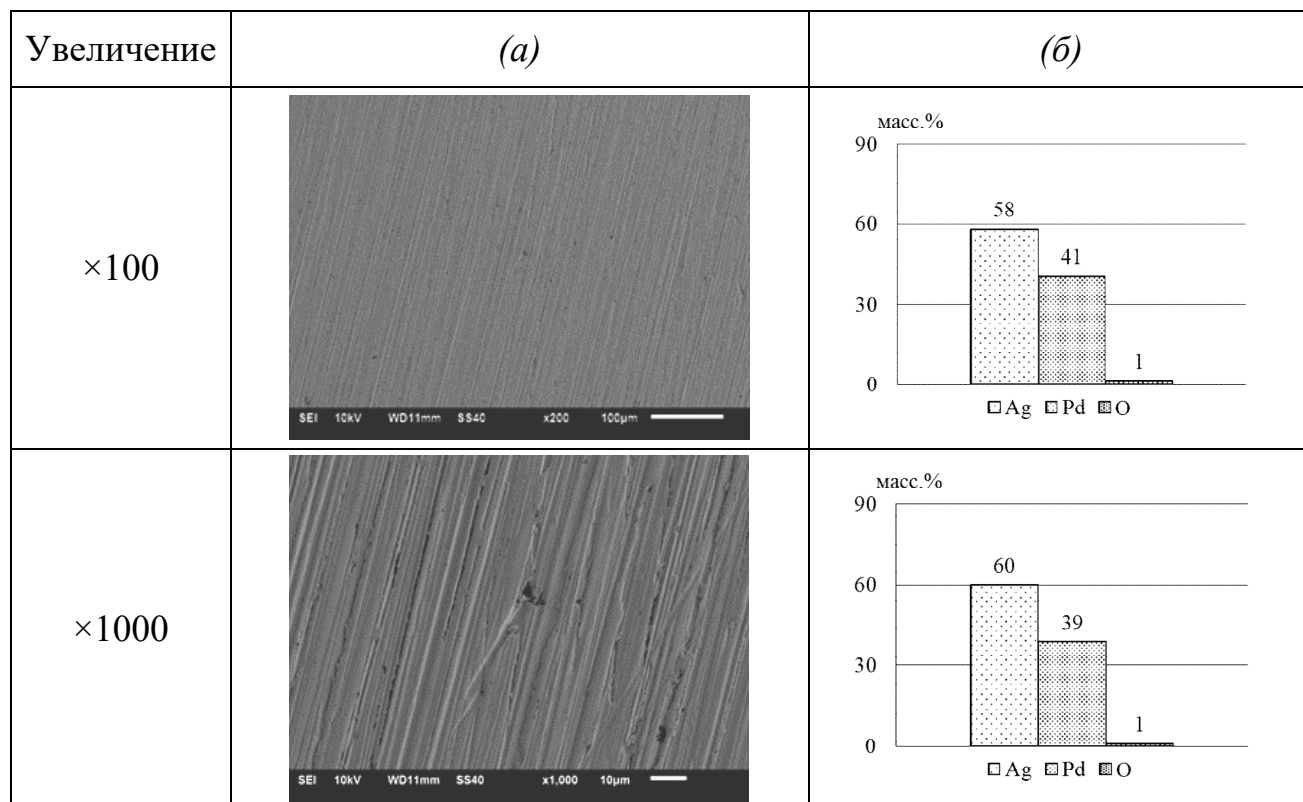


Рисунок 3.5 - СЭМ-изображения при разном увеличении (a) и результаты рентгеноспектрального микроанализа (б) поверхности сплава Ag₃₀Pd после анодной модификации. Режим модификации: раствор 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ + 0,001 М AgNO₃; потенциал модификации $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 236$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 61q_{\text{кр}}$.

Изображения поверхностного слоя электродов, полученные методом атомно-силовой микроскопии, представлены на Рисунках 3.6 и 3.7. Локальную морфологию поверхности образцов изучали, регистрируя АСМ-данные при разных размерах области сканирования $L_{xy} = 1; 2; 10; 65$ мкм в пяти различных локализациях.

Условия модификации	L_{xy} , мкм			
	1	2	10	65
$E_{\text{мод}}=888 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=241 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=888 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=193 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=888 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=145 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=888 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=96 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=888 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=48 \text{ мКл/см}^2$				

Рисунок 3.6 - АСМ-изображения, полученные на сплаве Ag4Pd после его анодной модификации в водном растворе 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ + 0,001 М AgNO₃.

Условия модификации	L_{xy} , МКМ			
	1	2	10	65
$E_{\text{мод}}=903 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=832 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=903 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=416 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=873 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=324 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=823 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=100 \text{ мКл/см}^2$				
$E_{\text{мод}}=773 \text{ мВ}$ $q_{\text{мод}}=28 \text{ мКл/см}^2$				

Рисунок 3.7 - АСМ-изображения, полученные на сплаве Ag8Pd после его анодной модификации в водном растворе $0,1 \text{ М KNO}_3 + 0,001 \text{ М HNO}_3 + 0,001 \text{ М AgNO}_3$.

На Рисунках 3.8 и 3.9 показаны примеры АСМ-изображений и микропрофилей поверхностей исследуемых Ag,Pd-электродов. Наряду с характерной гармонической текстурой, обусловленной подготовкой образцов к эксперименту, наблюдаются дополнительные углубления, образовавшиеся непосредственно во время процесса электрохимического растворения серебра из Ag,Pd-сплава.

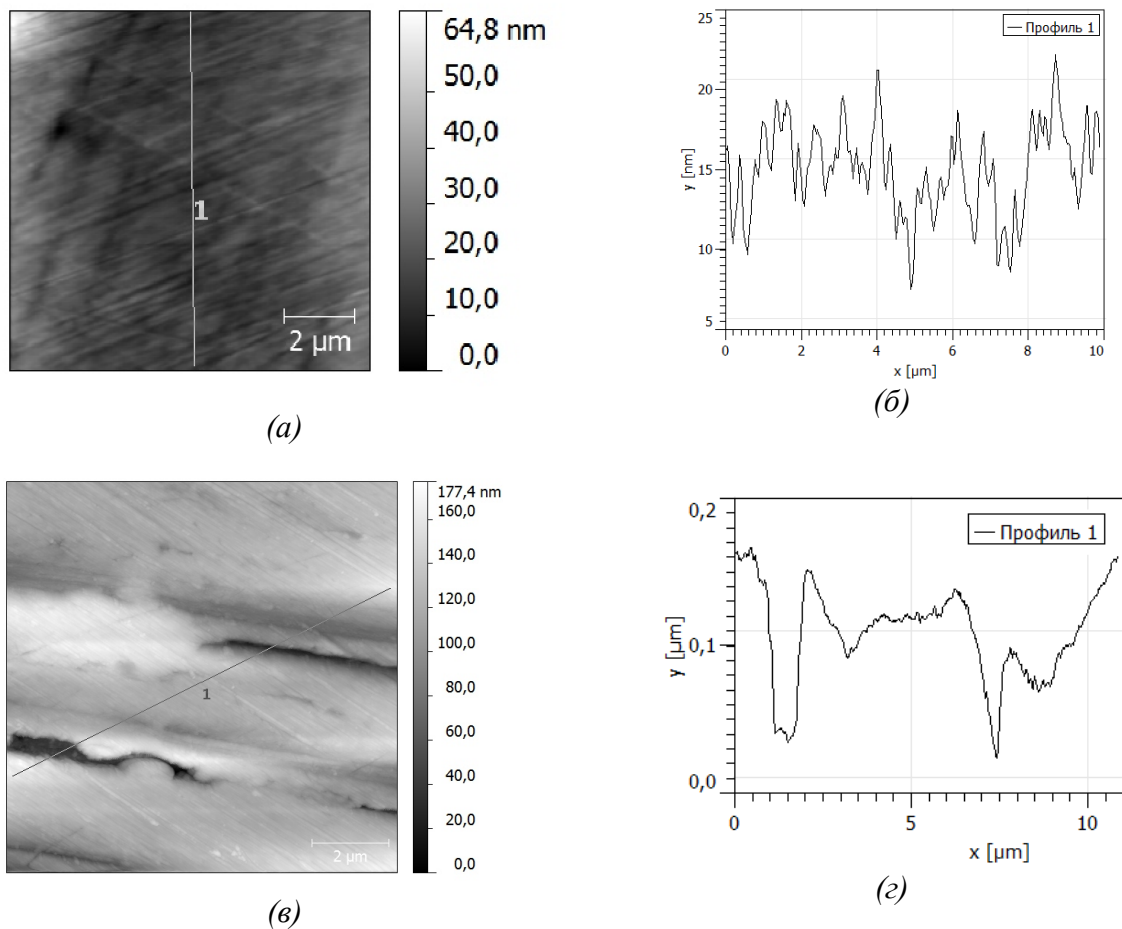


Рисунок 3.8 - Топографические АСМ-изображения ($L_{xy}=10\text{мкм}$) и микроскопические профили поверхностей анодно-модифицированного сплава Ag4Pd в исходном состоянии (а, б) и после анодной модификации (в, г). Режим модификации: $E_{\text{мод}} = 888 \text{ мВ}$, $q_{\text{мод}} = 241 \text{ мКл/см}^2$.

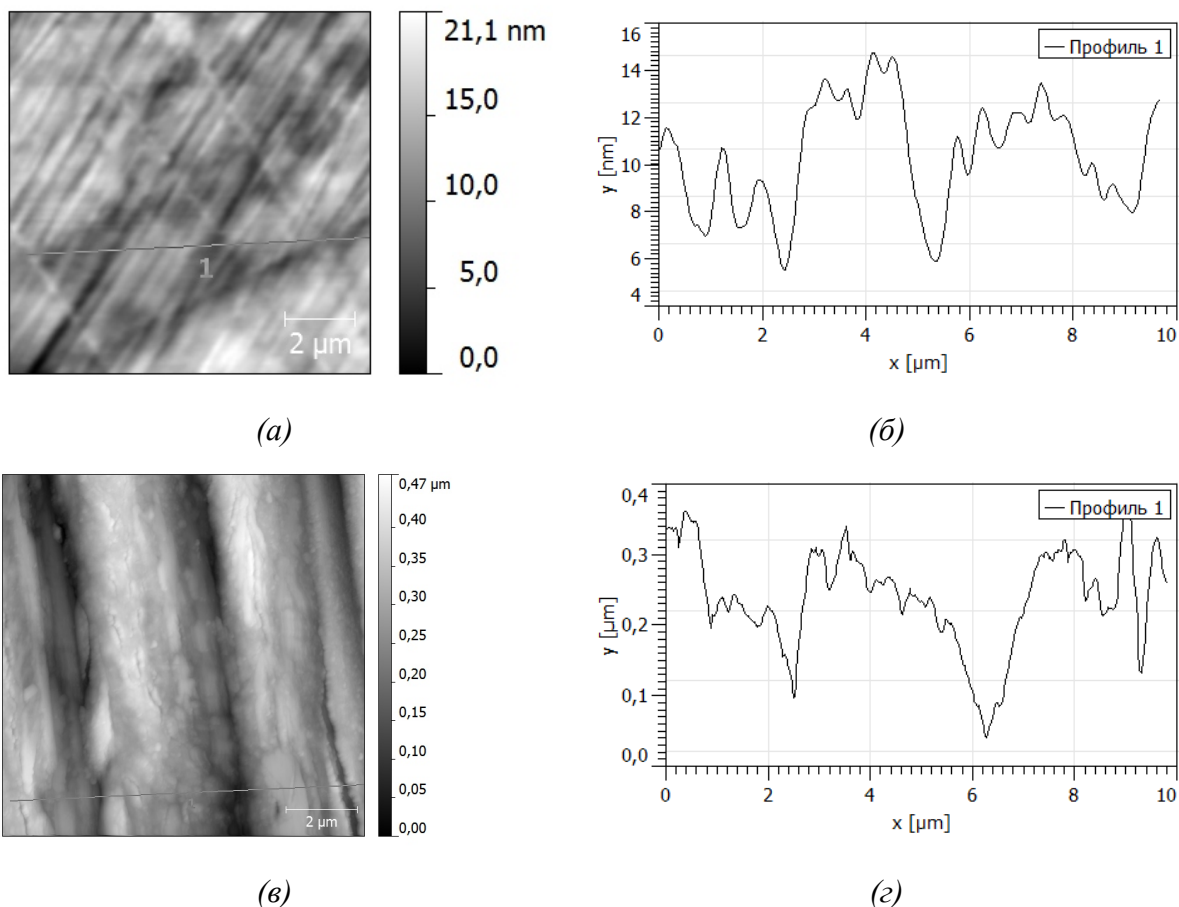


Рисунок 3.9 - Топографические АСМ-изображения ($L_{xy}=10\mu\text{м}$) и микроскопические профили поверхностей анодно-модифицированного сплава Ag8Pd в исходном состоянии (а, б) и после анодной модификации (в, г). Режим модификации: $E_{\text{мод}} = 903 \text{ мВ}$, $q_{\text{мод}} = 416 \text{ мКл/см}^2$.

Преимуществом АСМ-метода по сравнению со сканирующей электронной микроскопией является возможность определить численные значения локальных характеристик шероховатости поверхности анодно-модифицированных сплавов. Так, анализ показал, что коэффициент асимметрии, характеризующий скошенность распределения микропрофиля, принимает, в основном, отрицательные значения для обоих сплавов. Это свидетельствует о том, что на поверхности анодно-модифицированного материала преобладают не выступы, а впадины, формируемые, вероятно, в ходе селективного растворения серебра и рекристаллизации палладия.

Следует отметить, что результаты микроскопических измерений, характеризующие морфологические параметры поверхности электрода, могут неоднозначно интерпретироваться, если характеристичный размер области сканирования L_{xy} меньше среднего размера неровностей исследуемой поверхности [80-82]. Действительно, полученные АСМ-данные позволяют заключить, что микроскопически регистрируемая среднеквадратичная шероховатость R_q увеличивается с ростом размера зоны сканирования при условии $R_q > L_{xy}$. Однако при условии $L_{xy} > 50$ мкм данный параметр принимает в среднем постоянное значение (Рисунок 3.10). При этом независимо от значения L_{xy} для обоих исследуемых сплавов Ag4Pd и Ag8Pd наблюдается увеличение нанометровой шероховатости с ростом величины пропущенного заряда $q_{\text{мод}}$ (Рисунок 3.11).

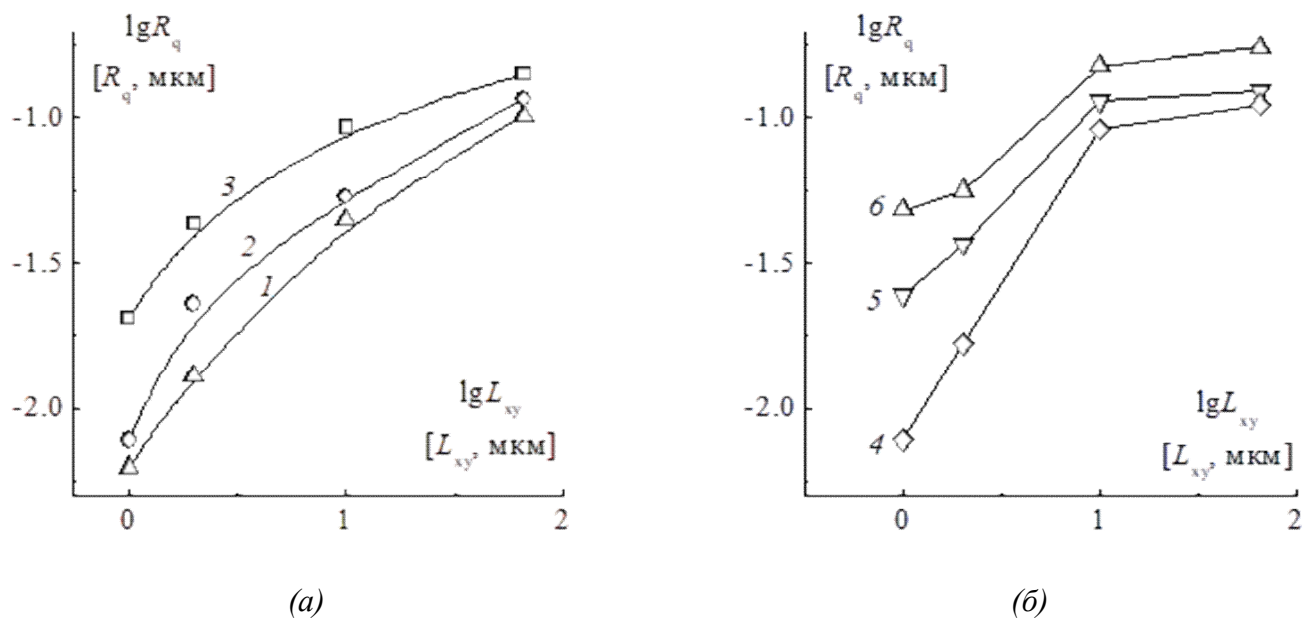


Рисунок 3.10 - Зависимость среднеквадратичной шероховатости от размера области АСМ-сканирования для анодно-модифицированных сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б). Режимы модификации: (1) – $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 48$ мКл/см², (2) – $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 96$ мКл/см², (3) – $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 145$ мКл/см², (4) – $E_{\text{мод}} = 773$ мВ, $q_{\text{мод}} = 28$ мКл/см², (5) – $E_{\text{мод}} = 823$ мВ, $q_{\text{мод}} = 100$ мКл/см², (6) – $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см².

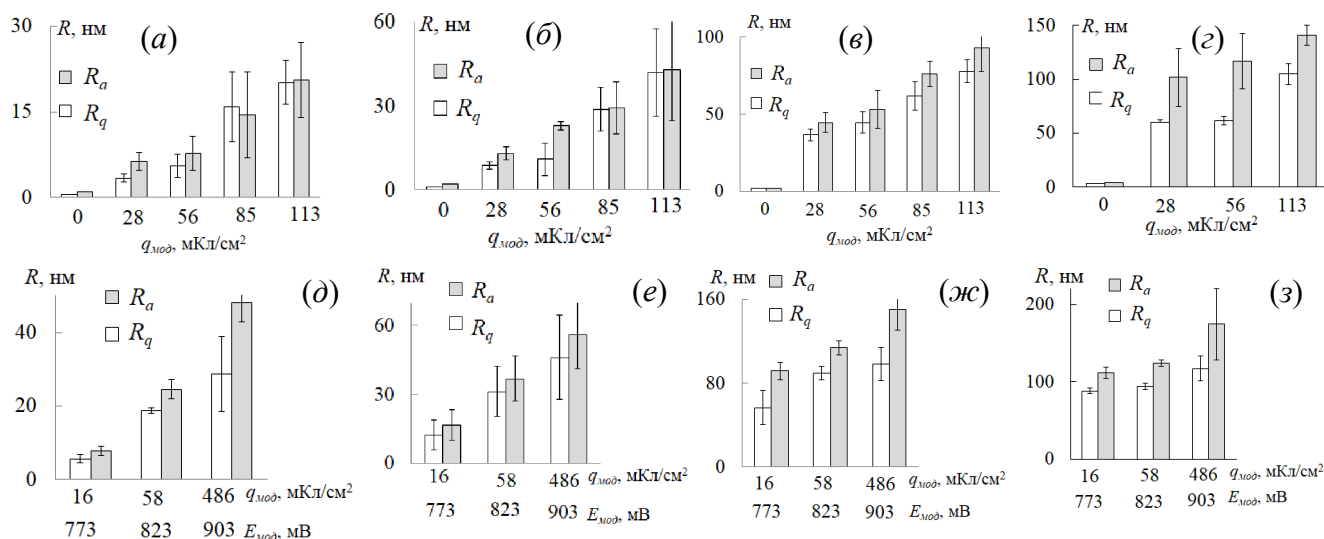


Рисунок 3.11 - Средняя арифметическая (R_a) и среднеквадратичная (R_q) шероховатость поверхности сплавов Ag4Pd (а, б, в, г) и Ag8Pd (д, е, ж, з) в зависимости от условий анодной поляризации при различных размерах зоны АСМ-сканирования: 1х1 мкм (а, д); 2х2 мкм (б, е); 10х10 мкм (в, ж); 65х65 мкм (г, з).

На примере системы Ag8Pd также установлено, что параметры R_a и R_q увеличиваются и с ростом превышения потенциала $E_{\text{мод}}$ анодной модификации над критическим значением $E_{\text{кр}}$. Наблюдаемый эффект можно объяснить заметным ростом скорости процесса СР при $E > E_{\text{кр}}$, $q > q_{\text{кр}}$ и, как следствие, формированием более глубоких протяженных дефектов структуры, каналов и трещин нано- и микрометрового масштаба, отсутствующих до начала анодной поляризации.

Таким образом, электрохимический синтез электродных материалов с заданной степенью развития поверхности методом селективного растворения сплавов требует точного подбора величин потенциала анодной модификации $E_{\text{мод}}$ и пропущенного через систему заряда $q_{\text{мод}}$. Наблюдаемый эффект характерен для сплавов с низкой исходной концентрацией электроположительного компонента, таких как Ag4Pd и Ag8Pd. В случае электродов с относительно более высоким содержанием палладия, такого как Ag30Pd, морфологическое развитие поверхности при поляризации в закритической области потенциалов не

происходит. Однако в результате СР Ag повышается дефектность кристаллической поверхности электродного материала, что также может положительно влиять на уровень электрокаталитической активности анодно-модифицированного сплава.

3.3. Морфологическое развитие поверхности Ag,Pd-сплавов: интегральные параметры

Исследуя поверхностный слой Ag,Pd-сплавов микроскопическими методами, удалось подтвердить его морфологическое развитие после анодной поляризации в закритической области потенциалов ($E > E_{кр}$, $q > q_{кр}$). По мере растворения серебра из сплава и фазовой перегруппировки Pd поверхность обогащается электроположительным компонентом, что подтверждают данные энергодисперсионного анализа. Кроме того, с повышением $E_{мод}$ и $q_{мод}$ увеличивается шероховатость и истинная площадь поверхности электрода.

Для количественной оценки изменения интегральной характеристики морфологии – фактора шероховатости f_r – использовали результаты электрохимических измерений. Вольтамперометрически определили интегральную емкость $C_{дэс} - \frac{dI_{дэс}}{dv}$ по зависимости тока заряжения $I_{дэс}$ от скорости развертки потенциала v (Рисунок 3.12) для сплава в модифицированном и исходном состоянии. Степень развития поверхности $R_f(\tau)$ рассчитали по отношению определенных емкостей на модифицированном и исходном сплавах. Анализ показал, что $C_{дэс}$ снижается с уменьшением количества электричества, пропущенного в ходе анодной модификации сплава (Рисунок 3.13).

Альтернативным методом определения $R_f(\tau)$ являлся хроноамперометрический, когда фактор шероховатости находили по отношению токов восстановления Ag^+ в предельном диффузионном режиме, регистрируемых на Ag,Pd-сплавах до и после селективного растворения. На Рисунке 3.14 представлены транзиенты $R_f(\tau)$ для сплава Ag8Pd, найденные двумя независимыми электрохимическими способами.

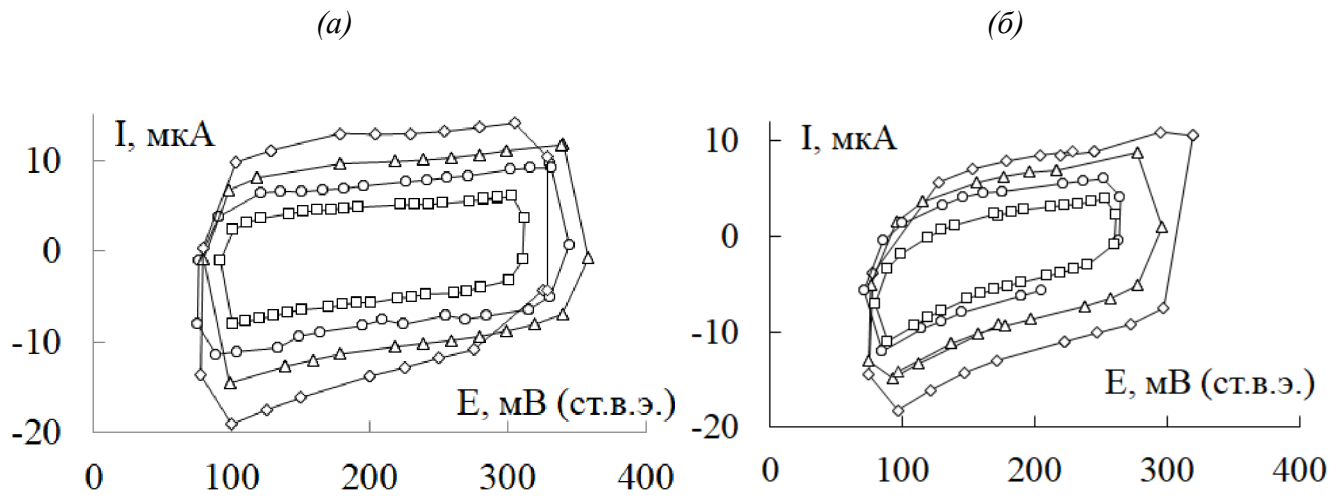


Рисунок 3.12 - Циклические вольтамперограммы сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) в 0,5 М H_2SO_4 , снятые в области заряда-разряда ДЭС при $v = 200$ ($\square$), 300 ($\circ$), 400 ($\triangle$) и 500 ($\diamond$) мВ/с.

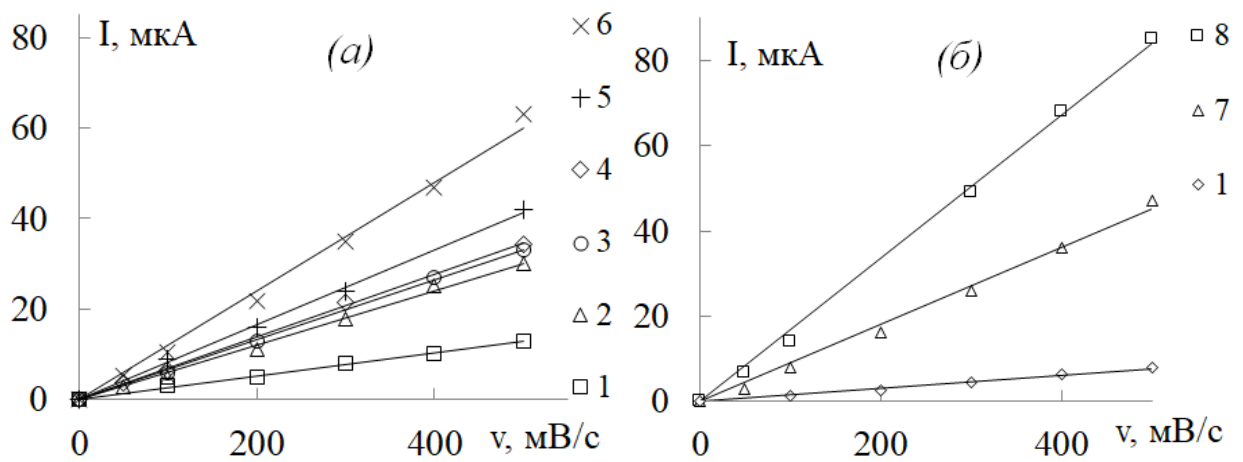


Рисунок 3.13 - Зависимости токов заряжения ДЭС от скорости развертки потенциала, полученные при $E = 200$ мВ, для исходного (1) и анодно-модифицированных сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б). Режимы модификации: пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 48$ (2), 96 (3), 145 (4), 193 (5), 241 (6), 416 (7), 832 (8) мКл/см²; $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 186$, мВ.

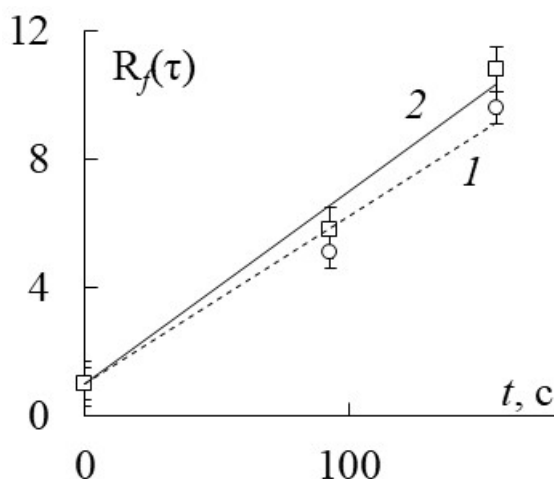


Рисунок 3.14 - Транзиенты степени развития поверхности $R_f(\tau)$ сплава Ag8Pd (модифицирован при $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $\Delta E_{\text{кр}} = 186$ мВ), определенные хроноамперометрическим (1) и емкостным (2) методами.

Анализ показывает близость величин $R_f(\tau)$, найденных разными способами, при этом зависимость фактора шероховатости от времени описывается линейной функцией:

$$R_f(\tau) = I + \text{const} \cdot t. \quad (3.1)$$

Здесь $\text{const} = \frac{dR_f(\tau)}{f_{r,0} dt} \equiv \frac{dS(t)}{S(0) dt}$ – удельная скорость развития поверхности в ходе селективного растворения.

На Рисунке 3.15 представлены аналогичные зависимости для $R_f(\tau)$, полученные при модификации сплава Ag4Pd. Значение превышения потенциала над критическим $\Delta E_{\text{кр}}$ в данном случае одинаково для обоих сплавов.

Оказалось, что при временах $t < 170$ с повышение степени развития поверхности в ходе модификации сплава Ag4Pd тоже описывается линейным уравнением (3.1). Величина const для изученных Ag,Pd-сплавов с 4 и 8 ат.% палладия соответственно равна $0,012 \pm 0,001 \text{ с}^{-1}$ и $0,052 \pm 0,004 \text{ с}^{-1}$. Очевидно, поверхностный слой при СР Ag4Pd развивается значительно медленнее в сравнении с Ag8Pd. Наблюдаемое явление можно объяснить замедленностью анодного брутто-процесса на Ag4Pd из-за меньшего вклада быстрых стадий (к примеру, массопереноса в растворе электролита) в кинетику процесса.

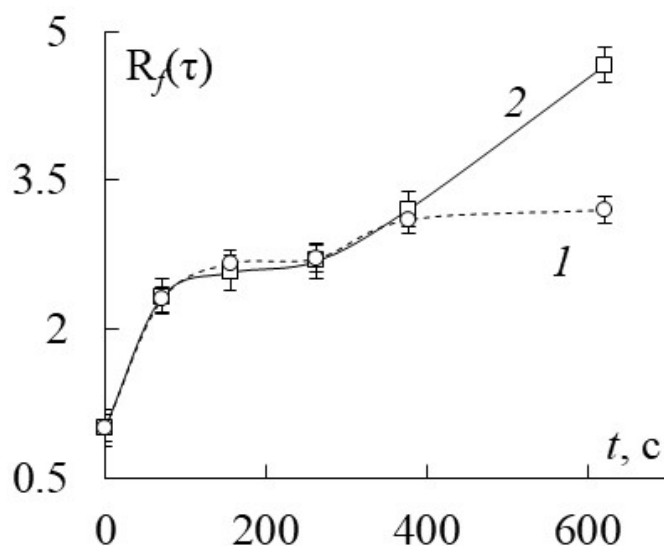


Рисунок 3.15 - Транзиенты степени развития поверхности $R_f(\tau)$ сплава Ag4Pd (модифицирован при потенциале $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $\Delta E_{\text{кр}} = 185$ мВ), определенные хроноамперометрическим (1) и емкостным (2) методами.

В интервале $170 < t < 300$ с на кривой (Рисунок 3.15) наблюдается плато, выявленное как методом хроноамперометрии, так и вольтамперометрически. Можно предположить, что при таких временах происходит перестроение поверхностного слоя с «залечиванием» дефектов структуры, сформированных ранее, поэтому механизм развития поверхности меняется.

При больших временах модификации сплава Ag4Pd значения степени развития поверхности, полученные альтернативными методами, различаются. Так, транзистент $R_f(\tau)$, найденный хроноамперометрически, выходит на плато. Объясняется это тем, что данным методом можно определять факторы шероховатости с размерами неровностей поверхности макро- и миллиметрового масштаба. На высокоразвитой же поверхности метод нечувствителен к неровностям, размеры которых меньше толщины диффузионной зоны. Видимо, в рассматриваемых системах это область $f_r > 3$. Значения, найденные вольтамперометрическим методом, т.е. на основании данных о емкости ДЭС, намного более чувствительны к поверхностной шероховатости нанометрового масштаба.

Данные о морфологических изменениях поверхности Ag,Pd-электродов при их анодной модификации в закритическом режиме поляризации могут быть получены и по АСМ-данным путем сопоставления интегральных (f_r) и локальных (R_a) характеристик поверхностного слоя. При выводе уравнения для транзientа степени развития поверхности были сделаны следующие допущения. Так, поверхность электрода представляется в среднем как гофрированный (синусоидальный) профиль, количественно описываемый опытными значениями средней арифметической шероховатости (высоты микронеровности) R_a и длины волны (расстояния между соседними выступами) L_a . Предполагается, что данные величины подчиняются нормальному (гауссовому) распределению с усредненными значениями. Учитывали, что согласно [167] степень развития можно описать следующим соотношением:

$$R_f(\tau) = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \left[1 + \left(\frac{d\varepsilon(x)}{dx} \right)^2 \right]^{1/2} dx, \quad (3.2)$$

где $\varepsilon(x)$ – гармоническая функция, описывающая профиль электродной поверхности. Для синусоидальной поверхности и при условии, что $R_a \ll L_a$ выражение (3.2) упрощается [163]:

$$R_f(\tau) \approx 1 + \frac{2\pi^2 \cdot R_a^2(t)}{L_a^2}. \quad (3.3)$$

Согласно полученным данным средняя высота неровностей увеличивается со временем анодного растворения (Рисунки 3.16 и 3.17) по квадратичному закону:

$$R_a(t) \approx \text{const}' \cdot \sqrt{t}. \quad (3.4)$$

С учетом (3.4) выражение (3.3) преобразуется в линейную зависимость фактора шероховатости от времени:

$$R_f(\tau) = 1 + \text{const} \cdot t. \quad (3.5)$$

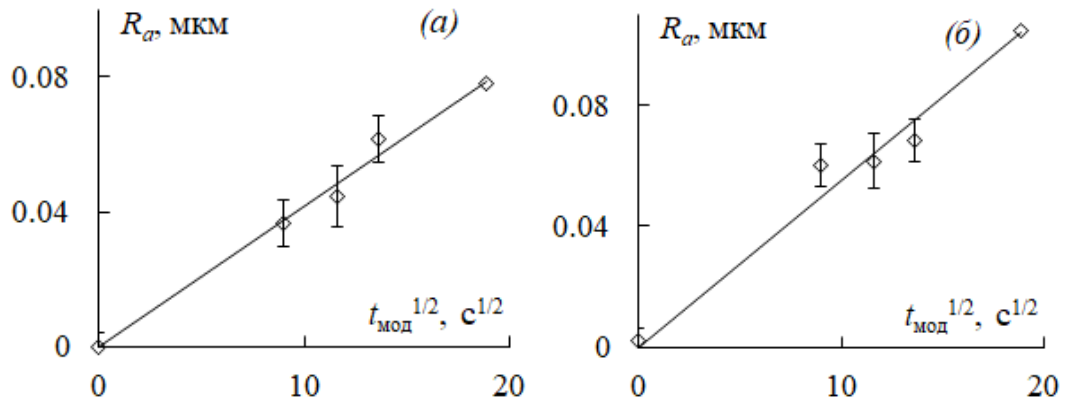


Рисунок 3.16 - Зависимость среднеарифметической шероховатости R_a поверхности сплава Ag4Pd (a и $\bar{b}$) от времени анодной модификации при $E_{\text{мод}} = 888 \text{ мВ}$ ($\Delta E_{\text{кр}} = 185 \text{ мВ}$) и различных размерах зоны АСМ-сканирования: $10 \times 10 \text{ мкм}$ (a); $65 \times 65 \text{ мкм}$ ($\bar{b}$).

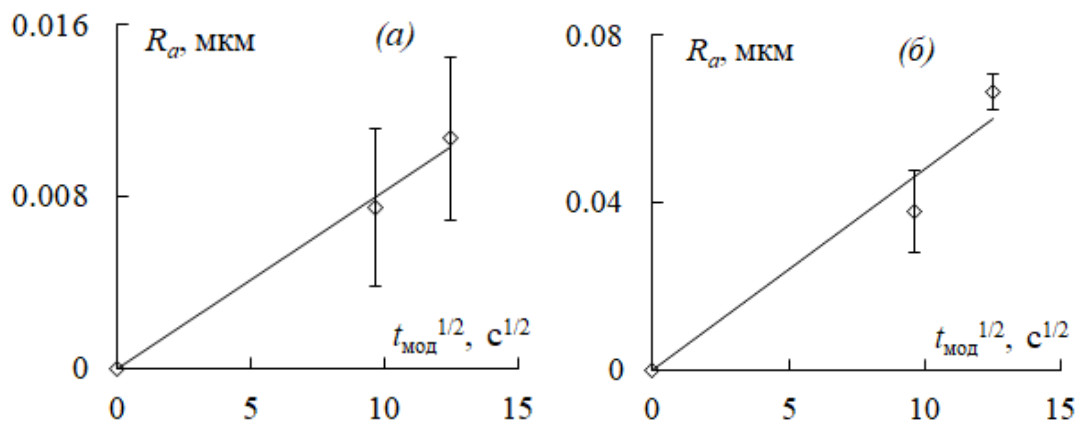


Рисунок 3.17 - Критериальная зависимость среднеарифметической шероховатости поверхности сплава Ag8Pd от времени его анодной модификации при потенциале $E_{\text{мод}} = 903 \text{ мВ}$ ($\Delta E_{\text{кр}} = 186 \text{ мВ}$) и $L_{xy} = 10$ (a) и 65 ($\bar{b}$) мкм.

Соотношение (3.4) косвенно подтверждает заключение о диффузионных ограничениях процесса селективного растворения Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде, полученные ранее нестационарными электрохимическими методами, для которых также характерна квадратичная зависимость толщины модифицированного поверхностного слоя от времени. Отметим, что оно справедливо при постоянстве среднего расстояния между неровностями, и данное условие в работе выполняется. Действительно, согласно АСМ-данным величина L_a для модифицированных Ag,Pd-сплавов при изучаемых размерах сканирования

имеет вполне определенное значение $L_{xy} \approx \text{const}$. Так, для модифицированного сплава Ag4Pd при $L_{xy} = 10$ мкм длина профиля равна $0,44 \pm 0,02$ мкм, при $L_{xy} = 65$ мкм равна $2,28 \pm 0,2$ мкм. В случае модифицированного Ag8Pd L_a для $L_{xy} = 10$ мкм равнялась $0,34 \pm 0,07$ мкм, при $L_{xy} = 65$ мкм длина профиля равна $2,24 \pm 0,19$ мкм.

Выводы к главе 3

1. Методом анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов можно получать электродные материалы с различной регулируемой степенью развития поверхности, варьируя такие параметры системы и факторы электрохимического процесса, как концентрация палладиевой компоненты, анодный потенциал, пропущенный заряд, время модификации и состав рабочего раствора.

2. Микроскопическими методами охарактеризованы локальные параметры поверхностного слоя анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов. По данным СЭМ выявлен эффект морфологического развития поверхности сплавов, подвергнутых селективному растворению, выражающийся в углублении существующих и появлении новых протяженных каналов, в образовании трещин и питтингов. АСМ-данные также демонстрируют развитие поверхности, причем независимо от размера области сканирования. При этом с облагораживанием потенциала модификации и ростом пропущенного через электрод заряда увеличивается как степень развития поверхности, так и высота неровностей.

3. Рентгеноспектральный микроанализ модифицированных Ag,Pd-сплавов показал обогащение поверхностного слоя палладиевой компонентой. Распределение Pd по морфологически развитой поверхности является неравномерным: если на относительно плоских участках содержание Pd возрастает примерно в 2,5 раза, то по границам кристаллитов – уже в 3-3,5 раза. Обнаружено содержание кислорода в поверхностном слое, что можно объяснить частичным окислением палладиевой компоненты, характеризующейся повышенной термодинамической активностью, обусловленной селективным растворением сплава.

4. Проведена оценка транзientа степени развития поверхности $R_f(\tau)$ модифицированных Ag,Pd-сплавов с помощью независимых электрохимических и микроскопических методов. Оказалось, что при относительно небольших временах поляризации электрода R_f τ -зависимость является линейной.

ГЛАВА 4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НЕОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ЭЛЕКТРОДАХ С ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Морфологическая неоднородность поверхности твердого электрода играет принципиально важную роль в условиях диффузионной и смешанной кинетики электрохимической реакции, включая исследуемую в работе модельную реакцию электроокисления муравьиной кислоты. Получение основных кинетических соотношений нестационарных электрохимических методов, включая вольтамперометрию, основано на установлении концентрационного профиля диффузанта вблизи шероховатой межфазной границы. В данной главе оно проведено методом численного моделирования электрохимического процесса.

4.1. Численное решение диффузионно-кинетической задачи

Вольтамперограммы для необратимого электрохимического процесса, полученные для электродов с синусоидальным распределением микронеровностей решением системы уравнений (2.2) - (2.9), представлены на Рисунке 4.1 в безразмерных координатах. Поляризационные кривые рассчитаны для двух значений безразмерных скоростей сканирования потенциала v , различающихся в 10^7 раз. Достижение пиковых значений тока и формирование характерного вольтамперометрического максимума характерно для обоих случаев. Однако при относительно небольшой скорости сканирования потенциала высота максимума не зависит от фактора шероховатости (Рисунок 4.1 а), тогда как при большой скорости сканирования, напротив, выявляется четкая зависимость высоты пика от f_r (Рисунок 4.1 б).

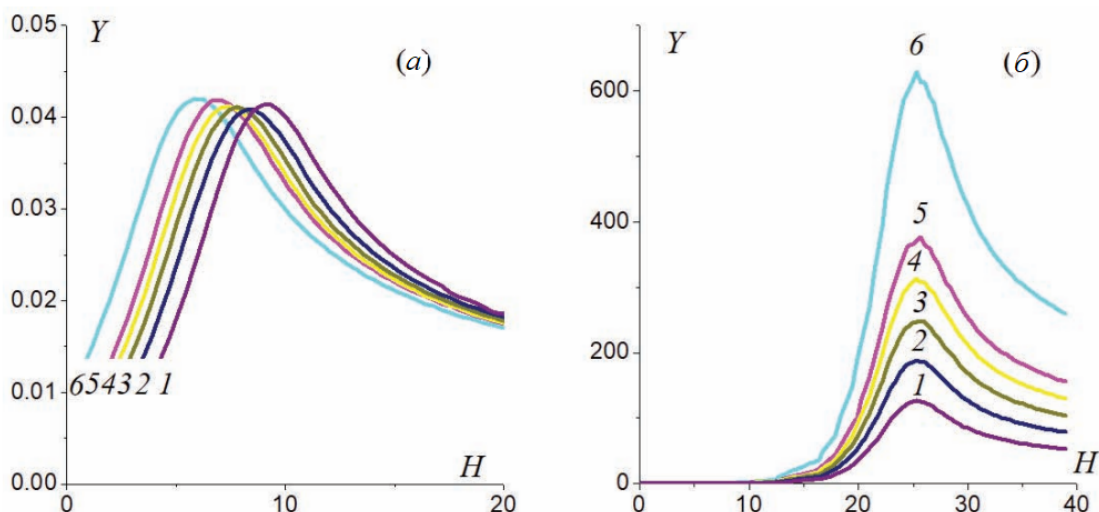


Рисунок 4.1 - Вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, протекающего на поверхности электрода с фактором шероховатости $f_r = 1$ (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5), 5 (6), рассчитанные для гофрированного электрода с синусоидальной формой микронеровностей при безразмерной скорости сканирования потенциала $v = 0,0141$ (а) и 141000 (б).

Наблюдаемое различие в потенциодинамическом поведении рассматриваемой системы можно объяснить, анализируя концентрационное поле диффузанта вблизи поверхности электрода. На Рисунке 4.2 представлены кривые распределения концентрации электрохимически активного диффузанта, рассчитанные для «медленного» ($v \ll 1$) и «быстрого» ($v \gg 1$) сканирования потенциала вблизи шероховатой поверхности разного типа (синусоидальной, сглаженной пилообразной, сглаженной трапецеидальной и псевдослучайной) с высотой неровности ε . Видно, что при малых v к моменту достижения вольтамперометрического максимума формируется плоский диффузионный слой с толщиной, намного превышающей высоту неровностей (Рисунок 4.2 а). Как следствие, сила тока не зависит от фактора шероховатости поверхности. При достаточно большой скорости сканирования потенциала формируется диффузионный слой, повторяющий профиль шероховатой поверхности, а высота неровностей значительно больше толщины диффузионного слоя (Рисунок 4.2 б).

Именно поэтому диффузионный поток электрохимически активного вещества, скорость электрохимической реакции и сила тока пропорциональны фактору шероховатости.

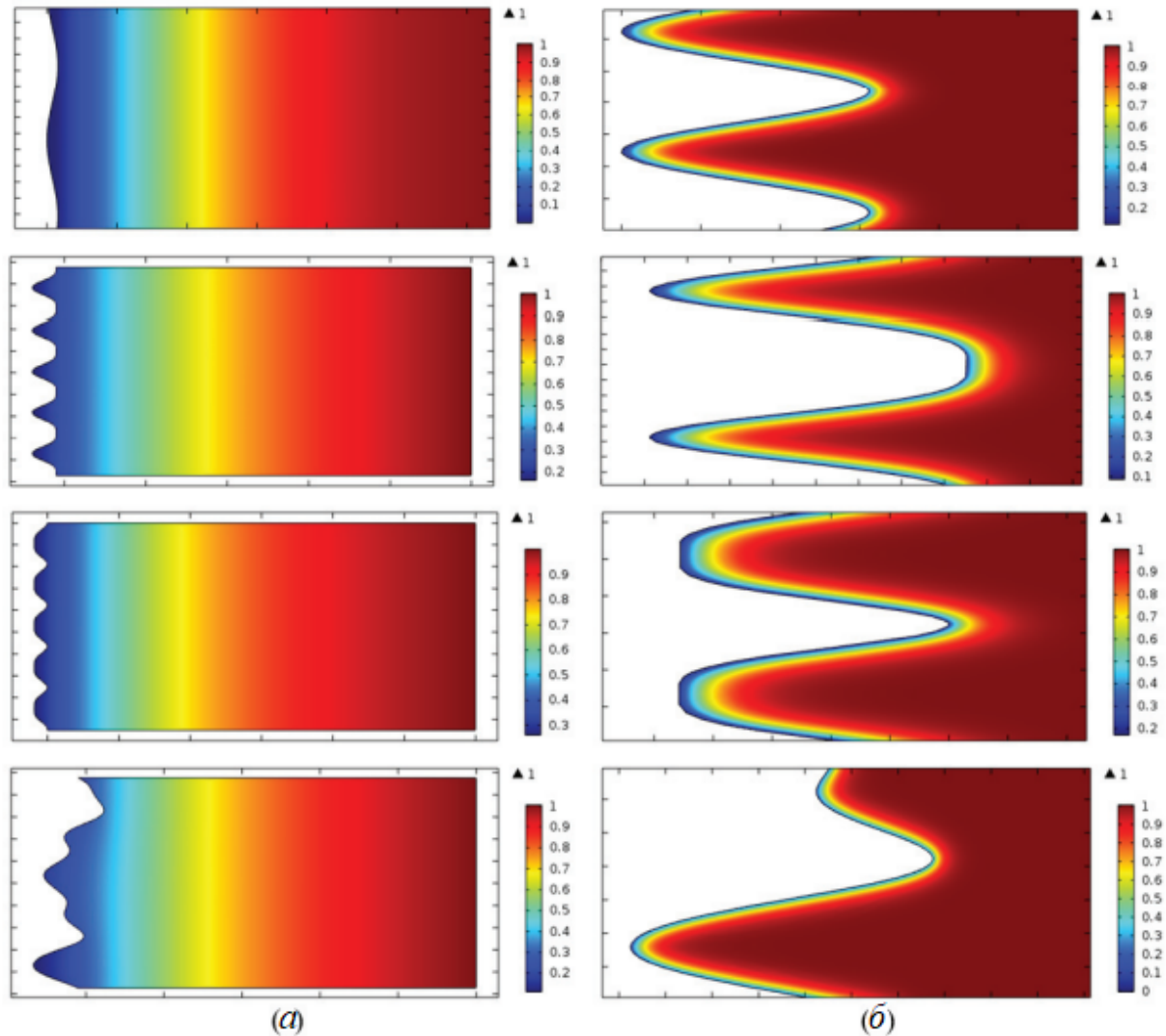


Рисунок 4.2 - Концентрационное поле диффузанта (в безразмерных единицах c/c^0) в растворе вблизи шероховатой поверхности различного гармонического типа к моменту достижения максимума тока при $f_r = 2$ и $v = 0,0141$ (а) и 141000 (б).

Зависимости силы тока максимума и перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости сканирования, построенные в критериальных для вольтамперометрии $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ - и $H_{\max}, \lg \nu$ -координатах, представлены на Рисунке 4.3. Анализ показывает, что при $\nu \gg 1$ критериальные $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ -зависимости линеаризуются и экстраполируются в начало координат, при этом при $\nu < 1$

расчетные кривые совпадают. В свою очередь перенапряжение максимума $H_{\max}$ линейно зависит от логарифма скорости сканирования во всем интервале значений ν только в случае идеально гладкой плоской поверхности электрода. Если же процесс протекает на шероховатой поверхности, то зависимость $H_{\max}$ от $\lg \nu$ линейна лишь при $\lg \nu < 0$ и $\lg \nu > 3$, т.е. в области очень малых либо очень больших значений скорости сканирования потенциала. При этом если ν мала, то перенапряжение максимума уменьшается с ростом фактора шероховатости.

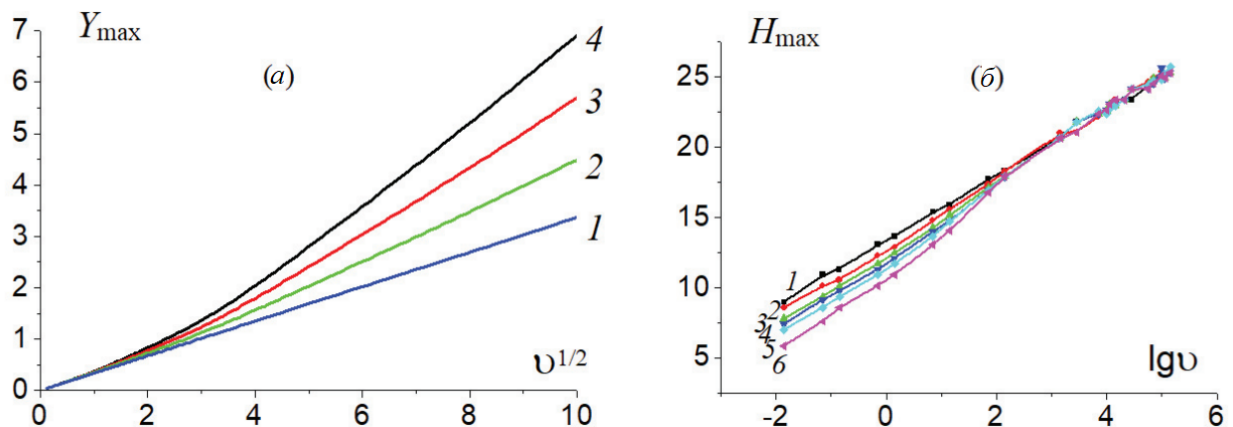


Рисунок 4.3 - Критериальные зависимости тока (а) и перенапряжения (б) максимума для идеально гладкой плоской (1) и синусоидальной (2)–(6) поверхности электрода при значениях фактора шероховатости $f_r = 1,5$ (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5), 5 (6).

На Рисунке 4.4 представлены расчетные кривые для функции шероховатости φ , определяемой как отношение токов на шероховатом и плоском электродах, от безразмерного времени достижения максимального тока $\tau_{\max} = Dt_{\max}/\lambda^2$, где λ - расстояние между соседними неровностями. Кривые рассчитаны для разных типов геометрического профиля поверхности электродов при варьировании величины фактора шероховатости f_r . Независимо от геометрической формы неровностей поверхности функция шероховатости φ при относительно малых временах ($\tau_{\max} < 10^{-2}$) равна фактору шероховатости $\varphi = f_r$. Эта ситуация отвечает высоким скоростям сканирования потенциала, когда

диффузионный слой повторяет профиль шероховатой поверхности, и высота неровностей значительно больше толщины диффузионного слоя. При небольших скоростях сканирования потенциала, которым отвечают значения $\tau_{\max} > 50$, функция шероховатости уже не зависит от f_r и равна единице.

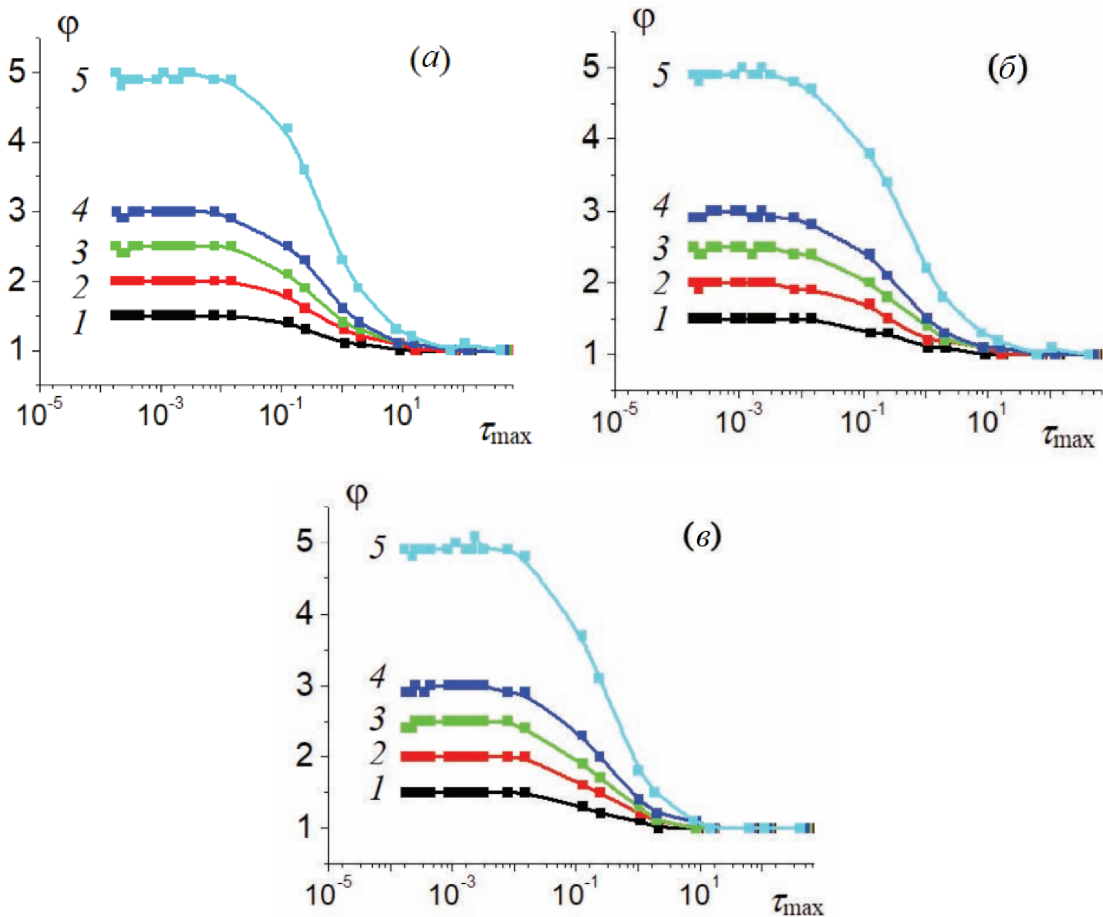


Рисунок 4.4 - Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидальной (а), пилообразной (б) и состоящей из одиночных выступов (в) поверхностей при значениях фактора шероховатости $f_r = 1,5$ (1), 2 (2), 2,5 (3), 3 (4), 5 (5).

Для выявления роли формы геометрического профиля поверхности электрода на вольтамперограмму при фиксированном факторе шероховатости рассчитаны транзиенты функции ϕ при $f_r = 3$ (Рисунок 4.5). Оказалось, что тип

профиля не оказывает существенного влияния на форму вольтамперограммы во всём диапазоне безразмерных времен $\tau_{\max}$.

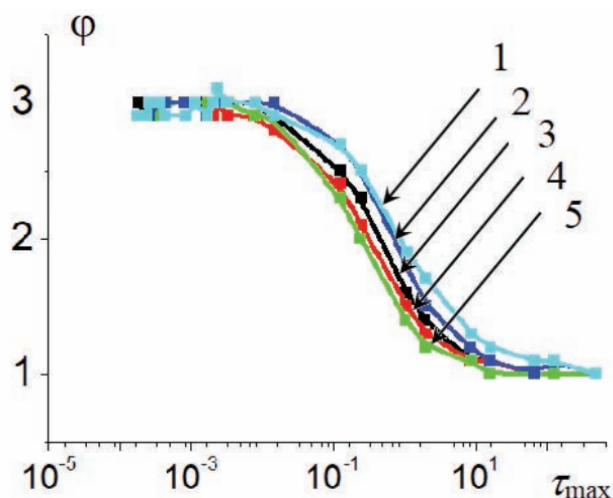


Рисунок 4.5 - Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для псевдослучайной (1), трапецеидальной (2), синусоидальной (3), пилообразной (4), состоящей из одиночных выступов (5) поверхностей при значении фактора шероховатости $f_r = 3$.

Отметим, что в реальных условиях при высоких скоростях сканирования потенциала электрохимические измерения могут быть осложнены протеканием через электрод нефарадеевского емкостного тока. Его возникновение вызвано зарядением двойного электрического слоя, емкость которого (особенно при высокоразвитой поверхности) может достигать очень больших величин. Например, если при $C_{\text{дэс}} = 1000 \text{ мкФ/см}^2$ и скорости сканирования $\nu = 1 \text{ мВ/с}$ плотность нефарадеевского тока будет равна лишь 1 мкА/см^2 , то при $\nu = 100 \text{ В/с}$ составит уже 100 мА/см^2 . Данный эффект не учитывался в настоящей работе, поскольку плотности токов заряжения для сплавов Ag4Pd и Ag8Pd, подвергнутых СР, при максимальной используемой в работе $\nu = 500 \text{ мВ/с}$ равны 11 мкА/см^2 и 10 мкА/см^2 соответственно.

Выводы к главе 4

1. Показано, что для необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным массопереносом, при анализе вольтамперограмм, регистрируемых при относительно высоких скоростях сканирования потенциала, необходимо вводить поправку тока максимума на фактор шероховатости поверхности электрода. При достижении максимального тока фронт диффузии распространяется в объем раствора на столь незначительное расстояние, что диффузионный фронт практически полностью повторяет профиль шероховатой поверхности, поэтому плотность потока диффузии, а значит и плотность тока должны быть нормированы на фактор шероховатости электрода.

2. Учет фактора шероховатости при расчете плотности тока пика не требуется при вольтамперометрии необратимого электрохимического процесса в условиях относительно «медленного» сканирования потенциала. В данных условиях плотность потока диффузии пропорциональна не истинной, а геометрической площади электрода, поскольку к моменту достижения пика тока фронт диффузии распространяется глубоко в раствор и полностью сглаживается.

3. Найдено, что вольтамперометрический отклик шероховатого электрода, на поверхности которого протекает необратимый электрохимический процесс, не зависит от геометрической формы неровности при данном значении фактора шероховатости и скорости сканирования потенциала.

ГЛАВА 5. АНОДНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-СПЛАВАХ

Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в сернокислом водном растворе на компактном палладии Pd и Ag,Pd-сплавах с различным содержанием электроотрицательного компонента (Ag) представлены на Рисунке 5.1.

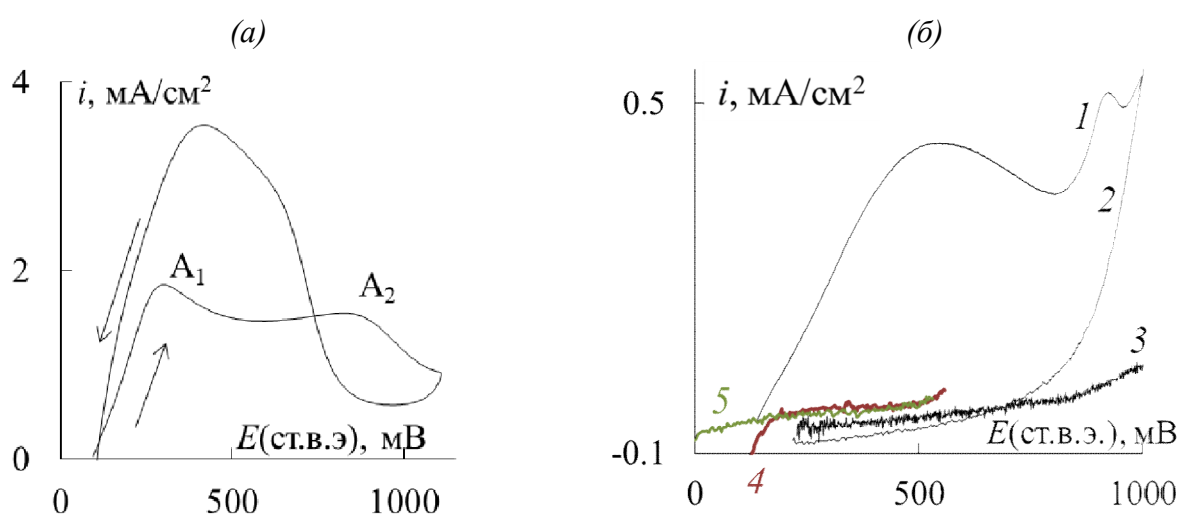


Рисунок 5.1 - (а) – Циклическая вольтамперограмма на Pd при $\nu = 100$ мВ/с и (б) – анодные вольтамперограммы на Ag80Pd (1), Ag50Pd (2), Ag30Pd (3), Ag8Pd (4) и Ag (5) при $\nu = 10$ мВ/с, полученные в 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH .

Токи, отвечающие ЭО HCOOH , регистрируются в области потенциалов 100÷800 мВ лишь на компактном палладии и на сплаве Ag80Pd. На электродах же с большим содержанием серебра, а также на Ag анодное окисление муравьиной кислоты не наблюдается. Рост анодного тока на таких материалах, вероятно, обусловлен СР серебра из сплавов, сопровождающимся развитием поверхности, или анодным выделением кислорода, либо обоими процессами.

5.1. Электроокисление муравьиной кислоты на компактном палладии

Циклическая вольтамперограмма окисления HCOOH на компактном палладии в кислом сульфатном растворе представлена на Рисунке 5.2. Известно, что электроокисление муравьиной кислоты на Pd в водных растворах начинается при 0,1 В, а на Pt - при 0,3 В [168]. На анодной ветви полученной нами циклограммы регистрируются два максимума – A_1 при 0,35 В и слабо выраженный A_2 в области потенциалов 0,7÷0,9 В. Первый максимум A_1 наблюдается при потенциале намного меньшем, чем потенциал пика окисления на платине, который равен 0,7 В. Его обычно связывают с прямым электроокислением муравьиной кислоты по уравнению (1.10).

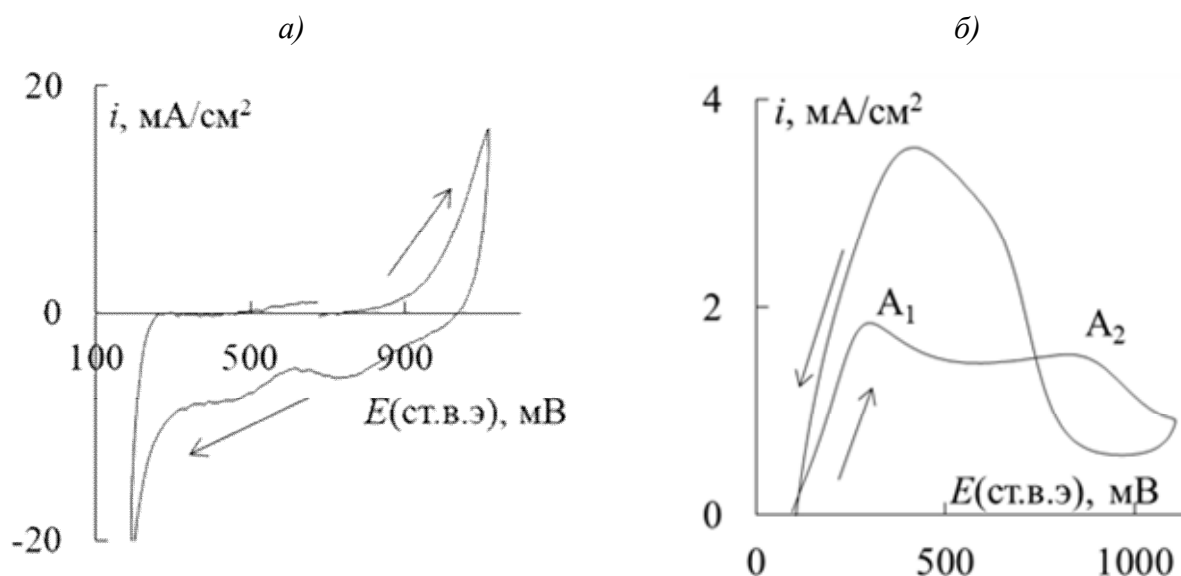


Рисунок 5.2 - Циклическая вольтамперограмма, полученная на компактном Pd в растворах 0,05 М H_2SO_4 (а) и 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH (б) при $\nu = 100$ мВ/с. Стрелками указано направление сканирования потенциала.

Анодному пику A_2 на платине отвечает окисление монооксида углерода CO [117]. Вероятно, в изучаемой нами системе в области пика A_2 тоже образуются стабильные промежуточные частицы типа CO , блокирующие поверхность рабочего электрода [169 - 171]. При дальнейшем облагораживании потенциала

палладий на поверхности окисляется. Полагают [172], что формирующийся пассивирующий оксид не проявляет каталитической активности в отношении деструкции муравьиной кислоты.

Достаточно резкий максимум, регистрируемый при реверсе циклической кривой в катодном направлении, начинает формироваться при потенциале 0,8 В, отвечающем удалению оксидного слоя. На обновленной после такого восстановления поверхности вновь становится возможным окисление муравьиной кислоты, а также интермедиатов, адсорбированных на поверхности электрода. Подтверждением тому может служить тот факт, что катодные токи при этом отсутствуют, в то время как на кривой, полученной в фоновом растворе (Рисунок 5.2 а), они четко фиксируются.

Способ подготовки электрода и рабочего раствора к эксперименту играет важную роль в изучении процессов электроокисления органических веществ на поверхности электрода. Для выявления роли механической подготовки поверхности Pd-электрода и для обоснования режимов электроокисления в дальнейшем на Ag,Pd-сплавах получены i, E -зависимости в процессе электроокисления HCOOH (Рисунок 5.3).

В области потенциалов $E = 0,08 \div 1,1$ В получены циклические вольтамперограммы. Скорость сканирования потенциала равна 10, 50 и 100 мВ/с (на Рисунке 5.3 представлены i, E -кривые при 100 мВ/с; форма кривых для 10 и 50 мВ/с аналогична).

Прежде всего, отметим, что смена раствора между отдельными опытами по электроокислению муравьиной кислоты не влияла на форму соответствующих вольтамперограмм. Следовательно, в объеме раствора практически не накапливаются в значимых количествах интермедиаты и продукты реакции, способные оказать какое-либо ощутимое воздействие на кинетику ЭО муравьиной кислоты.

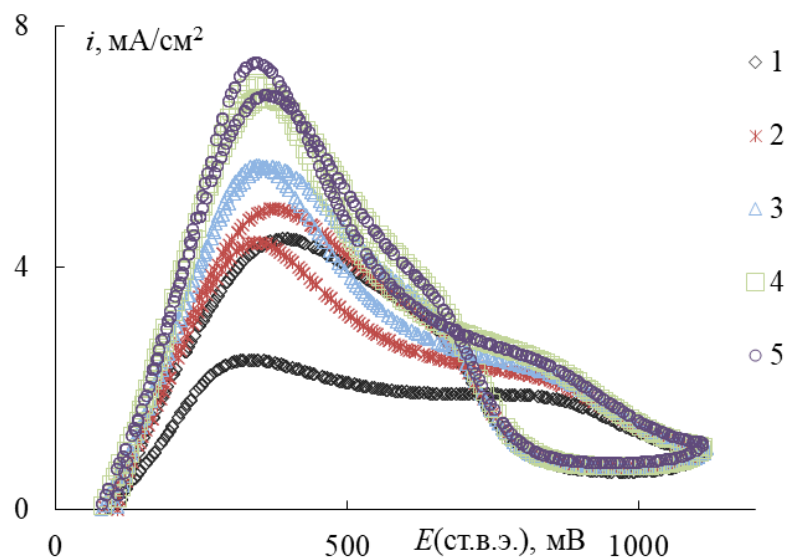


Рисунок 5.3 - Циклические вольтамперограммы, полученные на Pd после перезачистки (1) и без перезачистки (2, 3, 4, 5). Рабочий раствор 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH ; $\nu = 100$ мВ/с.

Напротив, механическая подготовка («перезачистка») поверхности рабочего электрода оказывает существенное влияние на форму вольтамперограмм. Если не проводить промежуточной зачистки поверхности электрода, то анодные токи ЭО HCOOH при потенциале пика A_1 ($E_{A1} \sim 0,35$ В) в ходе повторных опытов значительно возрастают, тогда как при потенциале пика A_2 такой рост не существен. К четвертому циклу электродная поверхность достигает максимальной активности за счет удаления (или, напротив накопления) тех или иных электроактивных частиц, так как кривая пятого и более цикла практически идентична предыдущей. При этом ток и форма пика A_1 на анодных и катодных ветвях становятся одинаковыми. Видимо, в четвертом цикле произошло ускорение тех стадий процесса ЭО муравьиной кислоты, которые протекают при условии $E < E_{A1}$. Подобное явление может происходить только под влиянием каких-то продуктов процесса, накапливающихся на поверхности электрода при снятии предыдущих циклов. Видимо, необходимо проводить промежуточные перезачистки поверхности электрода при проведении многоциклических исследований. Однако если изучаемая область потенциалов ограничена условием $E \leq E_{A1}$, то зачистку можно не производить, поскольку здесь роль механического

обновления поверхности не выявляется – все кривые совпадают в пределах ошибки опыта. Поэтому в дальнейших исследованиях электрохимическая активация поверхности Pd электрода не проводилась.

Вольтамперометрические зависимости для разных концентраций НСООН в 0,05 М Н₂SO₄ на палладии показаны на Рисунке 5.4.

При концентрации кислоты $c = 0,1$ М наблюдались более выраженные токи для пика А₂, отвечающего за образование ингибирующих интермедиатов. С ростом концентрации повышаются токи для первого пика А₁, увеличивая его амплитуду. Максимальные значения тока наблюдаются при концентрации НСООН 1 М, но при дальнейшем увеличении c скорость ЭО падает. Низкие токи при малых концентрациях кислоты можно объяснить конкурирующей адсорбцией на активных центрах поверхности между молекулой НСООН и ионом бисульфата, проявляющем достаточно высокую адсорбционную способность, что может приводить к подавлению электроокисления муравьиной кислоты в области заряжения ДЭС [172]. Возможно, при $c_{\text{НСООН}} = 1$ М достигается предельное насыщение поверхности адсорбированными активными частицами.

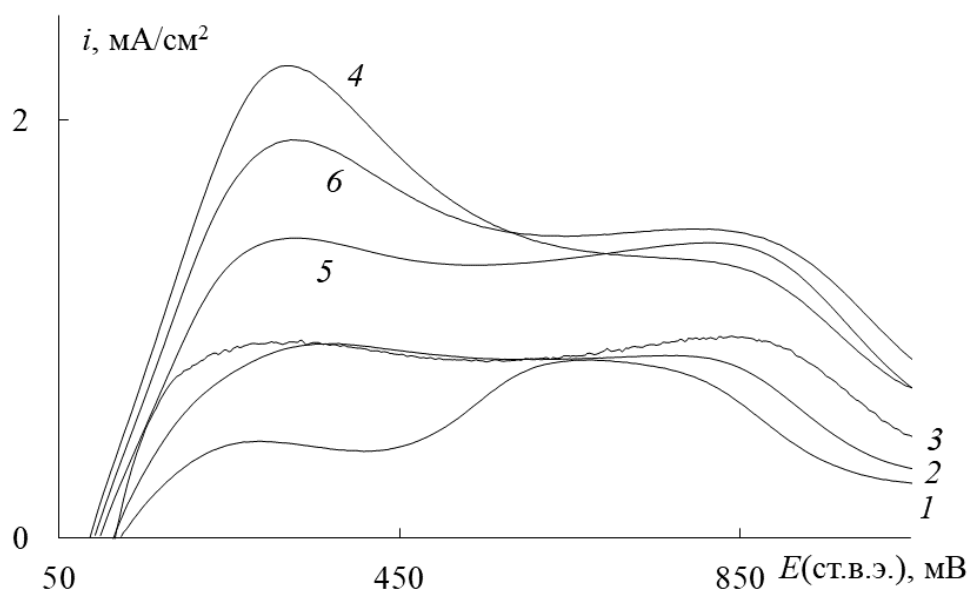


Рисунок 5.4 - Вольтамперограммы, полученные на Pd в водных растворах состава 0,05 М Н₂SO₄ + x М НСООН; $\nu = 50$ мВ/с. Значения x: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1 (4), 1,5 (5) и 2 (6) М.

На Рисунке 5.5 представлена зависимость тока пика от концентрации муравьиной кислоты в интервале от 0,1 до 1 М при потенциале 0,3 В.

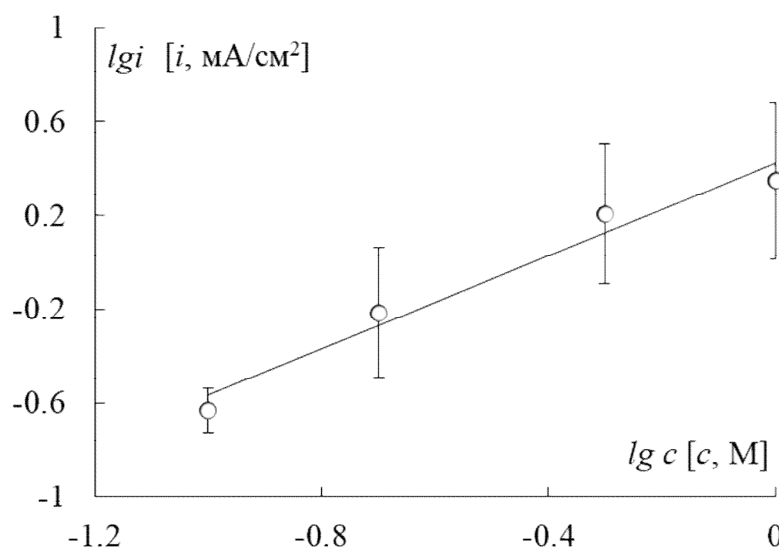


Рисунок 5.5 - Концентрационная зависимость тока анодного окисления НСООН от концентрации кислоты, полученные при потенциале 0,3 В, на компактном Pd на фоне 0,05 М Н₂SO₄.

Видно, что зависимость линеаризуется в двойных логарифмических координатах, причем наклон прямой равен $d\lg i/d\lg c = 0,99 \pm 0,03$. Следовательно, порядок реакции ЭО муравьиной кислоты на палладии равен 1, что согласуется с литературными данными [173].

5.2. Электроокисление муравьиной кислоты на модифицированных Ag,Pd-сплавах

5.2.1. Роль условий анодной модификации в скорости электроокисления муравьиной кислоты

Циклические вольтамперограммы ЭО НСООН на модифицированном Ag,Pd-сплаве показаны на Рисунке 5.6. На анодной ветви вольтамперограммы наблюдается только один максимум А, область потенциалов которого отвечает механизму прямого электроокисления НСООН. В Главе 1 показано, что присутствие второго металла приводит к изменению электронной плотности и

проявлению эффекта ансамбля, способствующего снижению адсорбционных сил с СО. При этом повышается скорость прямого пути окисления, поэтому и регистрируется только один максимум. В катодном направлении циклирования в зависимости от значения потенциала реверса $E_{\text{рев}}$ могут регистрироваться как анодные, так и катодные токи. Если потенциал реверса сканирования $E_{\text{рев}}$ не будет превышать 0,71 В, то, как и в случае чистого палладия, на катодной ветви регистрируются токи, отвечающие процессу окисления муравьиной кислоты и образовавшихся интермедиатов (Рисунок 5.6, кривая 2).

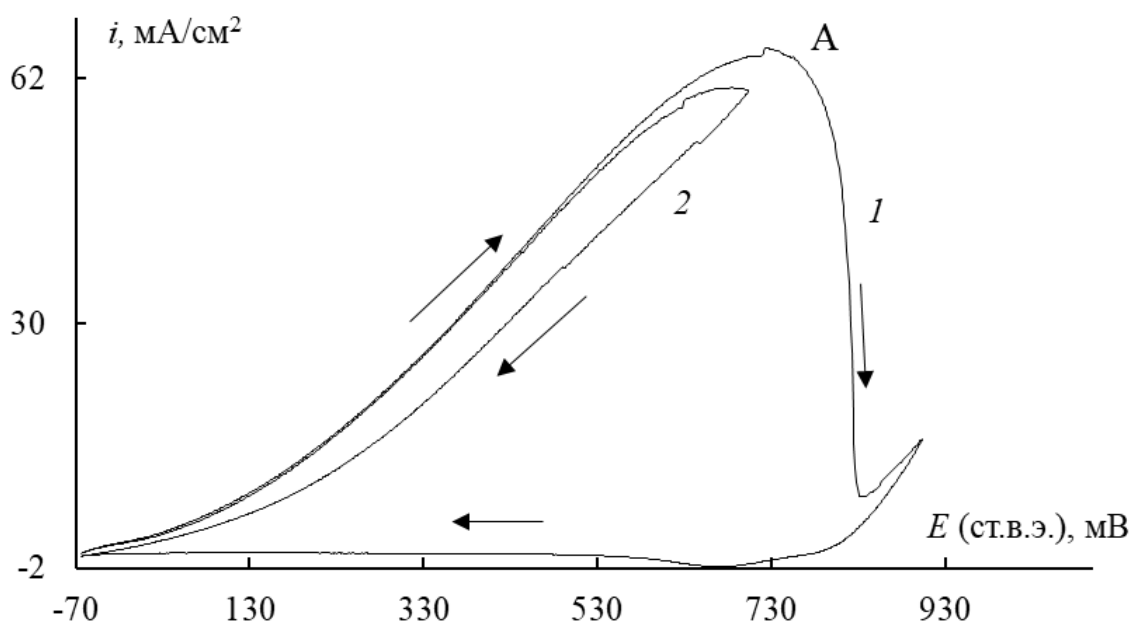


Рисунок 5.6 - Циклические вольтамперограммы, полученные на анодно-модифицированном сплаве Ag8Pd при $\nu = 10$ мВ/с в растворе 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М НСООН при разных потенциалах реверса сканирования $E_{\text{рев}} = 903$ мВ (1) и 703 мВ (2) Режим анодной модификации сплава: раствор 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,001$ М $\text{HNO}_3 + 0,001$ М AgNO_3 , потенциал $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см².

Для объяснения данного эффекта получены поляризационные кривые для исходных и подвергнутых модификации сплавов Ag4Pd и Ag8Pd в фоновом сернокислом растворе (Рисунок 5.7).

Видно, что при достижении потенциала, равного $\approx 0,71$ В на кривых наблюдается характерный, достаточно резкий рост плотности тока, отвечающий, скорее всего, селективному растворению серебра из сплавов в кислой сульфатной среде.

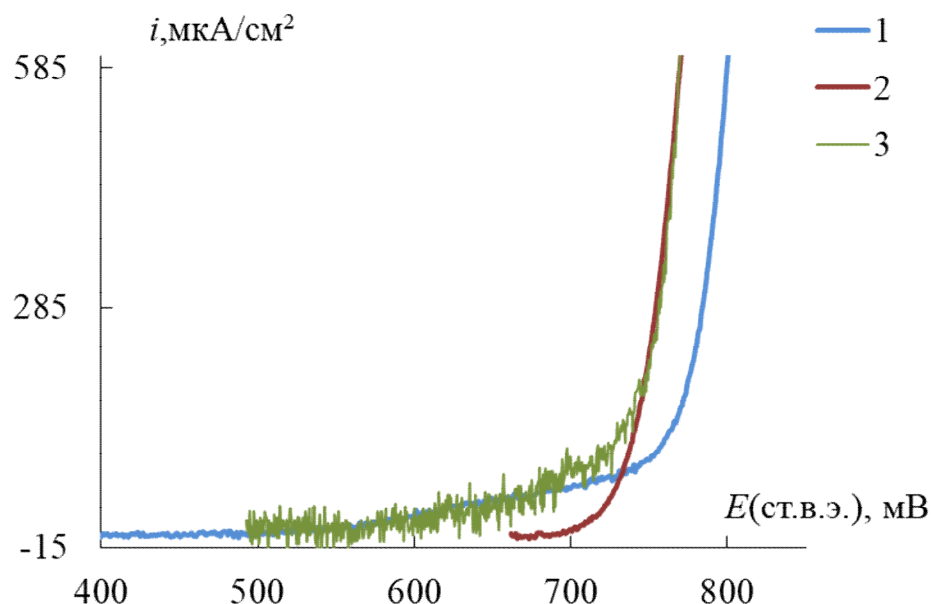


Рисунок 5.7 - Вольтамперограммы, полученные на исходном Ag₄Pd (1) и анодно-модифицированных сплавах Ag₄Pd (2) и Ag₈Pd (3) при $\nu = 10$ мВ/с в фоновом растворе 0,05 М H₂SO₄. Режим модификации: $\Delta E = E_{кр} + 186$ (мВ), $q_{мод} \approx 500 q_{кр}$.

Учитывая, что при $E_{рев} > 0,71$ В становится возможным ионизация серебра из модифицированного Ag₃Pd-сплава (что демонстрирует Рисунок 5.7), наблюдаемое на кривой 1 Рисунок 5.6 резкое падение анодного тока и регистрацию катодных токов при обратном сканировании E можно объяснить деактивацией поверхности электрода в результате химического восстановления образующихся при СР сплава ионов серебра муравьиной кислотой с образованием не обладающего электрохимической активностью в отношении НСООН поверхностного Ag-слоя.

Таким образом, контроль потенциала реверса $E_{рев}$ при циклических измерениях позволяет сохранять электрохимически активной поверхность

электродного Ag,Pd-материала по отношению к анодному окислению муравьиной кислоты HCOOH.

Вольтамперометрические кривые, полученные на модифицированных Ag,Pd-сплавах, демонстрируют более высокие токи электроокисления муравьиной кислоты в сравнении с компактным палладием (Рисунок 5.8).

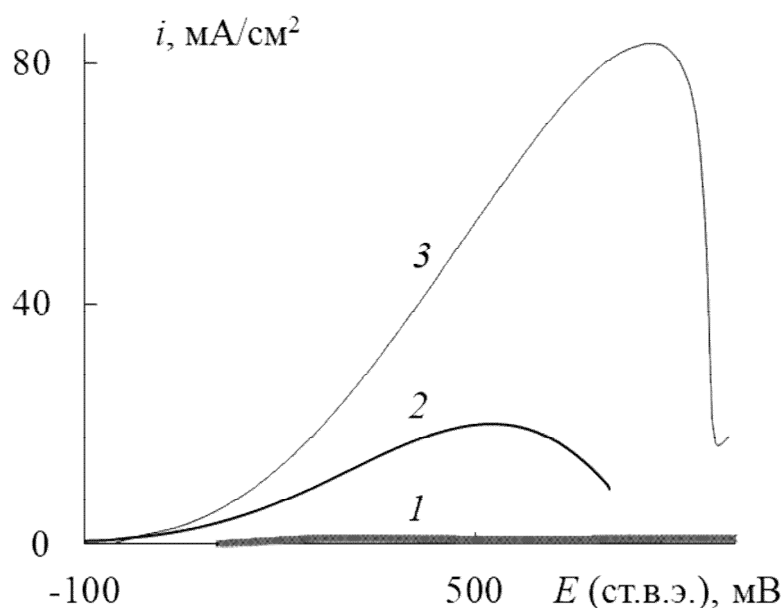


Рисунок 5.8 - Анодные вольтамперограммы Pd (1) и сплавов Ag₄Pd (2) и Ag₈Pd (3) в 0,05 М Н₂SO₄ + 1 М НСООН при $\nu=50$ мВ/с. Режимы модификации сплавов: $E_{\text{мод}}=888$ мВ, $q_{\text{мод}}=241$ мКл (Ag₄Pd); $E_{\text{мод}}=903$ мВ, $q_{\text{мод}}=416$ мКл (Ag₈Pd).

В Главе 4 показано, что если скорость сканирования потенциала относительно велика ($\nu \gg 1$), то диффузионный слой повторяет профиль шероховатой поверхности, а потому плотность тока в максимуме должна быть нормирована на фактор шероховатости электрода, т.е. отнесена к истинной площади поверхности электрода. Для оценки используемых в работе значений безразмерной скорости сканирования потенциала $\nu = \frac{nF\lambda^2}{RTD} \nu$ использовали коэффициент диффузии муравьиной кислоты $D = 1,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с в водном растворе при $T = 298$ К [174], среднее расстояние между неровностями, найденное по данным АСМ (Глава 3), $\lambda = 2,24$ мкм. Оказалось, что для скоростей сканирования,

используемых в работе ($\nu < 0,5$ В/с) параметр $\nu < 0,06$. Это означает, что в используемых нами условиях вольтамперометрического эксперимента ток максимума достигается к моменту, когда диффузионный слой простирается достаточно глубоко в объем раствора и является практически плоским. Как следствие, регистрируемая к моменту достижения максимума плотность тока на вольтамперограмме пропорциональна не истинной, а геометрической площади электрода. По этой причине поправку на фактор шероховатости и степень развития поверхности при построении вольтамперограмм, представленных в данном разделе на Рисунках 5.6-5.13, не вводили.

Немаловажную роль в анодном поведении Ag,Pd-сплава в водном растворе муравьиной кислоты играет электрический заряд $q_{\text{мод}}$, пропущенный через электрод при его предварительной модификации селективным растворением (Рисунки 5.9 и 5.10).

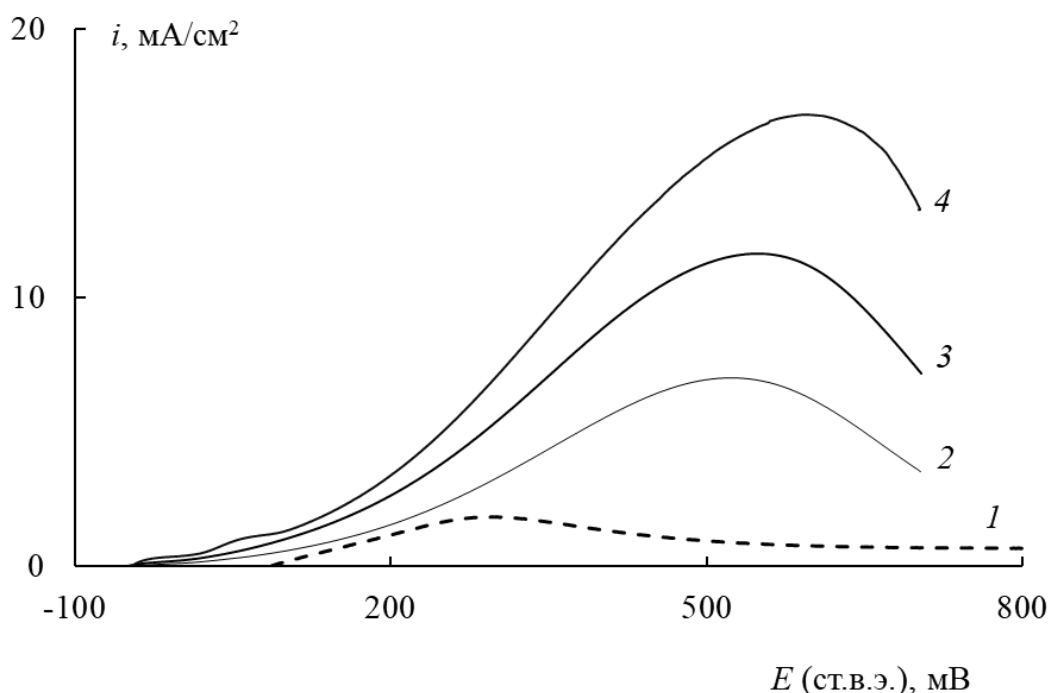


Рисунок 5.9 - Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0,5 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при $\nu = 10$ мВ/с на Pd (1) и сплаве Ag₄Pd, подвергнутом анодной модификации (2-4) в 0,1 М KNO_3 + 0,001 М HNO_3 + 0,001 М AgNO_3 при анодном потенциале $E_{\text{мод}} = 888$ мВ и разных пропущенных зарядах $q_{\text{мод}} = 96$ (2), 193 (3) и 241 мКл/см² (4).

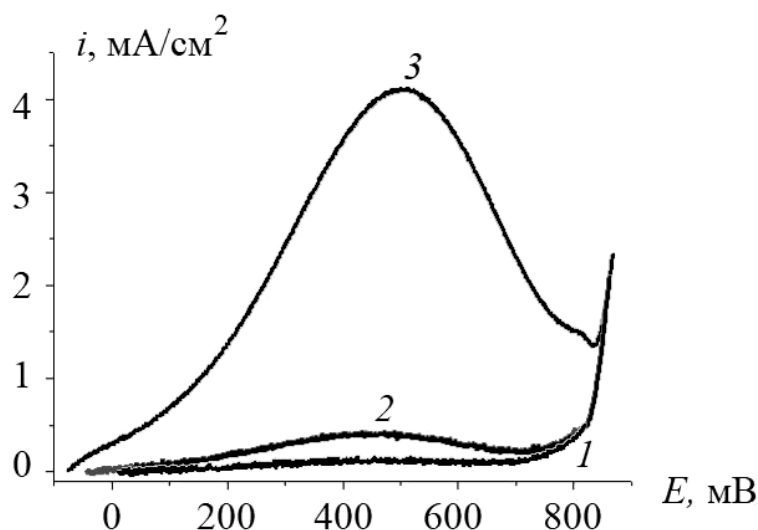


Рисунок 5.10 - Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0,5 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при $\nu = 10$ мВ/с на сплаве Ag_{15}Pd , подвергнутом анодной модификации. Режимы анодной модификации сплава: раствор 0,1 М KNO_3 + 0,001 М HNO_3 + 0,001 М AgNO_3 , анодный потенциал $E_{\text{мод}} = 850$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 15$ (1), 25 (2), 46 (3) мКл/см².

Как видно из рассмотрения Рисунков 5.9 и 5.10, при увеличении $q_{\text{мод}}$ скорость электроокисления муравьиной кислоты возрастает. Для выбранного в работе наиболее глубокого режима модификации сплава Ag_{15}Pd ($E_{\text{мод}} = 888$ мВ; $q_{\text{мод}} \cong 500q_{\text{кр}}$) вольтамперометрический пик более чем в девять раз выше, чем для палладия (Рисунок 5.9).

На скорость электроокисления HCOOH , помимо пропущенного через электрод заряда, сильно влияет потенциал предварительной анодной модификации Ag,Pd -сплава $E_{\text{мод}}$ (Рисунок 5.11).

Так, если выполняется условие $E_{\text{мод}} < E_{\text{кр}}$, то электроокисления кислоты на сплавах вообще не происходит, а на вольтамперограммах наблюдаемый рост тока отвечает только процессу СР серебра по достижению $E_{\text{кр}}$. Напротив, при условии $E_{\text{мод}} > E_{\text{кр}}$ в области потенциалов электроокисления муравьиной кислоты формируется характерный максимум токов ЭО кислоты. Так, для модифицированного сплава Ag_{15}Pd заметные скорости процесса окисления кислоты регистрируются только при $E_{\text{мод}} \geq 830$ мВ, а разница между

потенциалами лишь в 10 мВ приводит к повышению скорости процесса деградации муравьиной кислоты почти в 4 раза. Следовательно, для эффективного контроля модифицированной поверхности требуется точное определение потенциала предварительной анодной модификации сплавов.

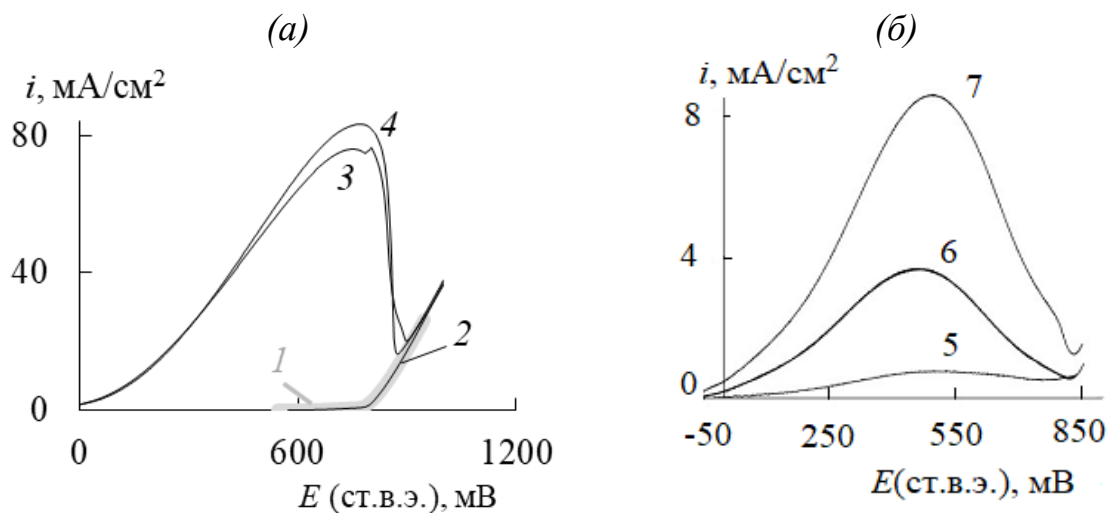


Рисунок 5.11 - Анодные вольтамперограммы, полученные в 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при $\nu = 50$ мВ/с на сплавах Ag_8Pd (а) и Ag_{15}Pd (б), подвергнутых 10-минутной анодной модификации в 0,1 М KNO_3 + 0,001 М HNO_3 + 0,001 М AgNO_3 при $E_{\text{мод}} = 673$ (1), 773 (2), 873 (3) и 903 мВ (4) для Ag_8Pd (а) и $E_{\text{мод}} = 830$ (5), 840 (6), 850 (7) для Ag_{15}Pd (б).

Таким образом, превышение обоих критических параметров ($E_{\text{кр}}$ и $q_{\text{кр}}$), отвечающих началу морфологического развития и фазовых превращений в поверхностном слое Ag_xPd -систем, является необходимым условием активации анодно-модифицированного сплава с малым содержанием палладия в отношении процесса электроокисления муравьиной кислоты.

Для сплава Ag_{30}Pd , по составу близкого к границе концентрационной стойкости серебряно-палладиевых систем, при поляризации в закритической области потенциалов не происходит значительного морфологического развития поверхности. Однако в результате ионизации серебра поверхностный слой, безусловно, изменяется: СР приводит к формированию дефектного

кристаллического поверхностного слоя с повышенной электрокаталитической активностью в отношении муравьиной кислоты.

Действительно, если на сплаве Ag30Pd в исходном состоянии HCOOH не окисляется (Рисунок 5.12 а), то после модификации регистрируются значительные токи электроокисления (Рисунок 5.12 б). По данным энергодисперсионного анализа поверхности Ag30Pd при выбранных режимах модификации содержание палладия возрастает лишь до $36 \pm 1,3$ ат.%, а потому объяснить наблюдаемый резкий рост тока ЭО HCOOH значительным обогащением поверхностного слоя палладием не представляется возможным.

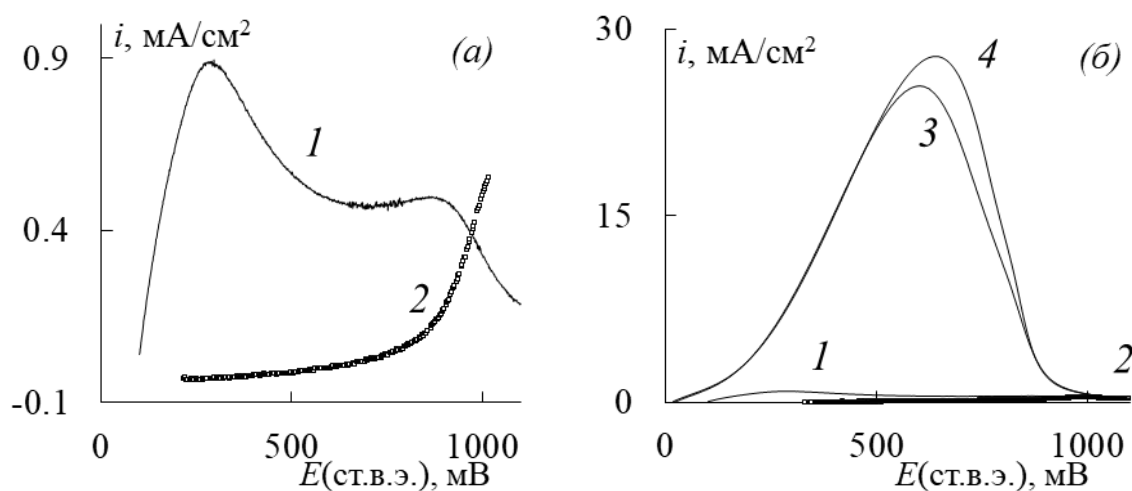


Рисунок 5.12 - Анодные вольтамперограммы, полученные в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ при $\nu = 10 \text{ мВ/с}$ на Pd (1) и сплаве Ag30Pd в исходном (2) и модифицированном состоянии (3, 4). Режимы модификации: раствор $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$, анодный потенциал $E_{\text{мод}} = 1573 \text{ мВ}$, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 283$ (3), 566 (4) мКл/см².

По-видимому, именно особое дефектное состояние поверхностного слоя электрода, вызванное селективным растворением серебра и насыщением поверхностного слоя сплава неравновесными дефектами, в том числе вакансиями [163], позволяет получать такие значительные токи окисления кислоты.

Ток электроокисления муравьиной кислоты повышается при увеличении скорости сканирования потенциала (Рисунок 5.13). Потенциал максимума $E_{\text{макс}}$ при этом смещается в положительную область (Рисунок 5.14), что указывает на то, что стадия переноса заряда является необратимой [159, 174 - 177].

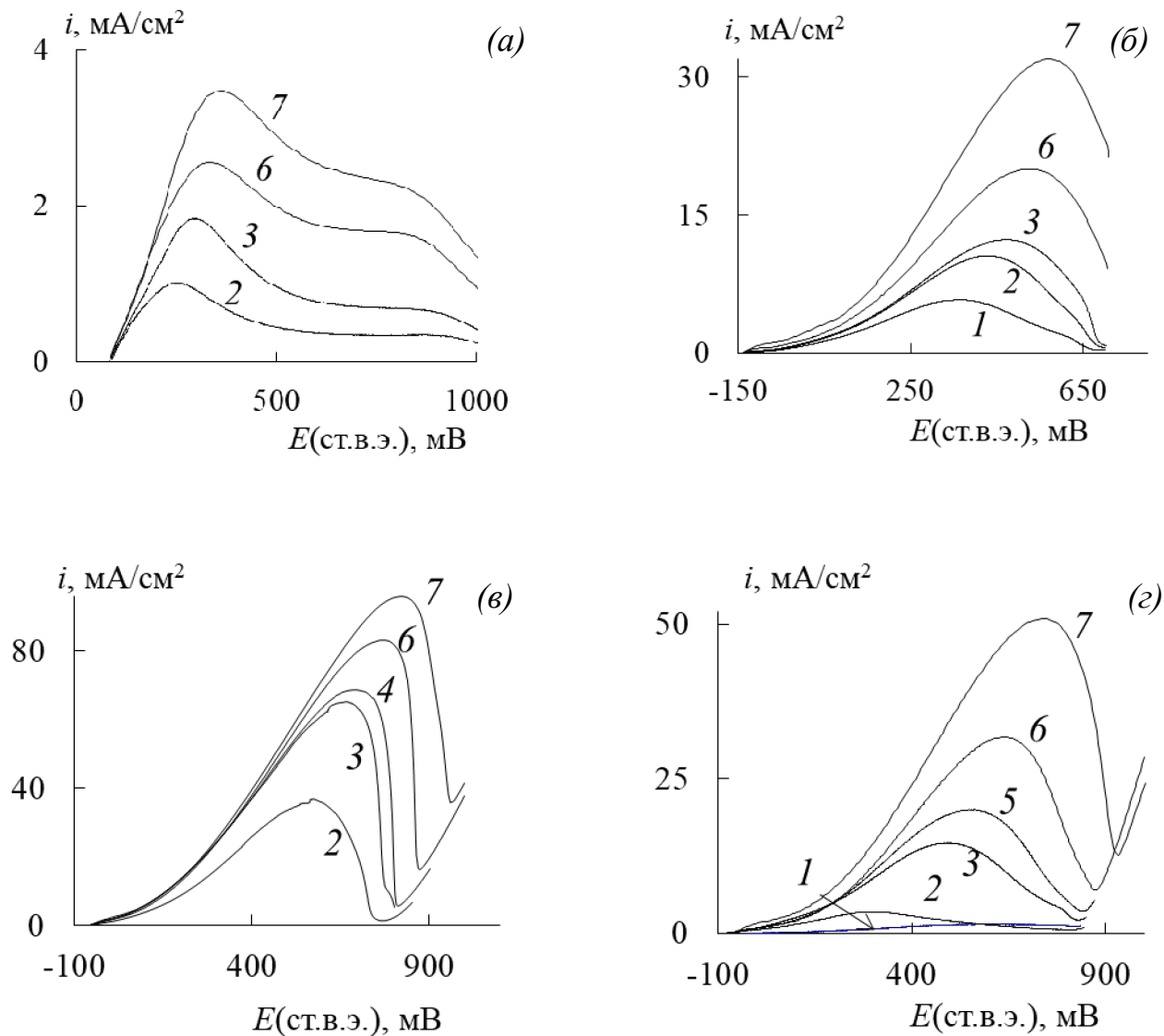


Рисунок 5.13 - Вольтамперограммы, полученные в растворе 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при скорости сканирования потенциала $\nu = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 25 (5), 50 (6), 100 (7), мВ/с на компактном Pd (а) и модифицированных сплавах Ag4Pd (б), Ag8Pd (в) и Ag15Pd (г). Режимы модификации: раствор 0,1 М KNO_3 + 0,001 М HNO_3 + 0,001 М AgNO_3 , анодный потенциал $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (Ag4Pd); $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (Ag8Pd); $E_{\text{мод}} = 850$ мВ, $q_{\text{мод}} = 46$ мКл/см² (Ag15Pd).

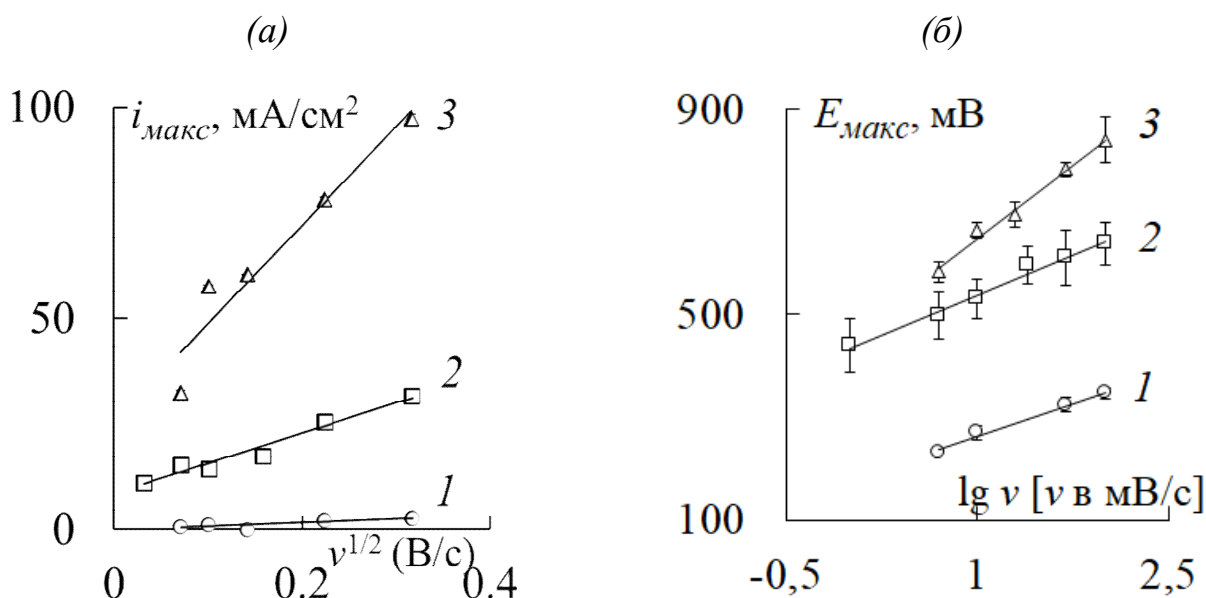


Рисунок 5.14 - Критериальные зависимости плотности тока (а) и потенциала (б) вольтамперометрического максимума для компактного Pd (1) и модифицированных сплавов Ag4Pd (2) и Ag8Pd (3). Режимы модификации: 0,1М KNO_3 + 0,001М HNO_3 + 0,001М AgNO_3 , $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (Ag4Pd); $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (Ag8Pd).

Зависимости Рендлса-Шевчика (плотности тока максимума i_{max} от квадратного корня из скорости сканирования потенциала) являются линейными (Рисунок 5.14), при этом $i_{\text{max}}, v^{1/2}$ -зависимость не экстраполируется в начало координат. Совокупность этих данных свидетельствует о реализации смешанно-кинетического режима процесса окисления кислоты при потенциодинамической поляризации.

Таким образом, общий сравнительный анализ данных вольтамперометрии ЭО HCOOH показывает, что скорость процесса на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах заметно выше, чем на компактном палладии. Наблюдаемый эффект, вообще говоря, может быть обусловлен несколькими факторами, среди которых для процесса, протекающего в смешанно-кинетическом режиме, следует отметить, прежде всего, морфологический – рост электрохимически активной площади модифицированных электродов (а значит и увеличение количества активных центров) и электрокаталитический – повышение активности электрода,

вызванной изменением энергетического состояния палладия в поверхностном слое модифицированных Ag,Pd-сплавов. Однако в реализуемых условиях потенциодинамической поляризации характеристический параметр метода – ток пика – регистрируется, когда поправка на фактор шероховатости и степень развития поверхности модифицированных сплавов уже не требуется, т.е. парциальный вклад морфологического фактора пренебрежимо мал, а потому наблюдаемый эффект роста тока пика можно объяснить, главным образом, повышением электрокаталитической активности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов. Кроме того, принимая во внимание, что скорость электроокисления муравьиной кислоты на исходных Ag,Pd-сплавах (на основе серебра) практически нулевая (Рисунок 5.1), логично предположить, что процесс протекает лишь на островках чистого Pd, формирующихся в результате фазового превращения в ходе закритического СР и занимающих относительно небольшую долю общей площади, но обладающих повышенной каталитической активностью.

5.2.2. Хроноамперометрия анодного окисления муравьиной кислоты

В отличие от вольтамперометрии, при построении хроноамперограмм электроокисления НСООН принимали во внимание как фактор шероховатости исходной поверхности сплава, так и степень ее морфологического развития, т.е. рассчитывали плотность тока на единицу истинной площади поверхности электрода. Основанием для такого подхода служит то, что основной задачей потенциостатических измерений являлось определение парциальной скорости кинетической стадии исследуемого процесса для выделения вклада электрокаталитического фактора наблюдаемого повышения тока ЭО НСООН при переходе от палладия к анодно-модифицированным сплавам. Очевидно, что скорость кинетической стадии всегда должна быть нормирована на истинную площадь поверхности электрода в отличие от реакции, протекающей в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, реализующемся при потенциодинамической поляризации в изучаемой системе.

Для установления кинетических закономерностей ЭО муравьиной кислоты на компактном Pd и модифицированных Ag,Pd-сплавах получена серия анодных хроноамперограмм процесса, снятых при разных потенциалах в области вольтамперометрического максимума (Рисунки 5.15 и 5.16).

Хроноамперограммы, построенные в коттрелевых координатах, характеризуются наличием выраженного протяженного начального участка слабого спада тока, сменяющегося резким падением практически до нуля. Такая форма кривых свидетельствует о нестационарности протекающего процесса и реализации смешанно-кинетического контроля, когда диффузионный массоперенос осложнён некоторой кинетической стадией (например, перенос заряда или химическая реакция).

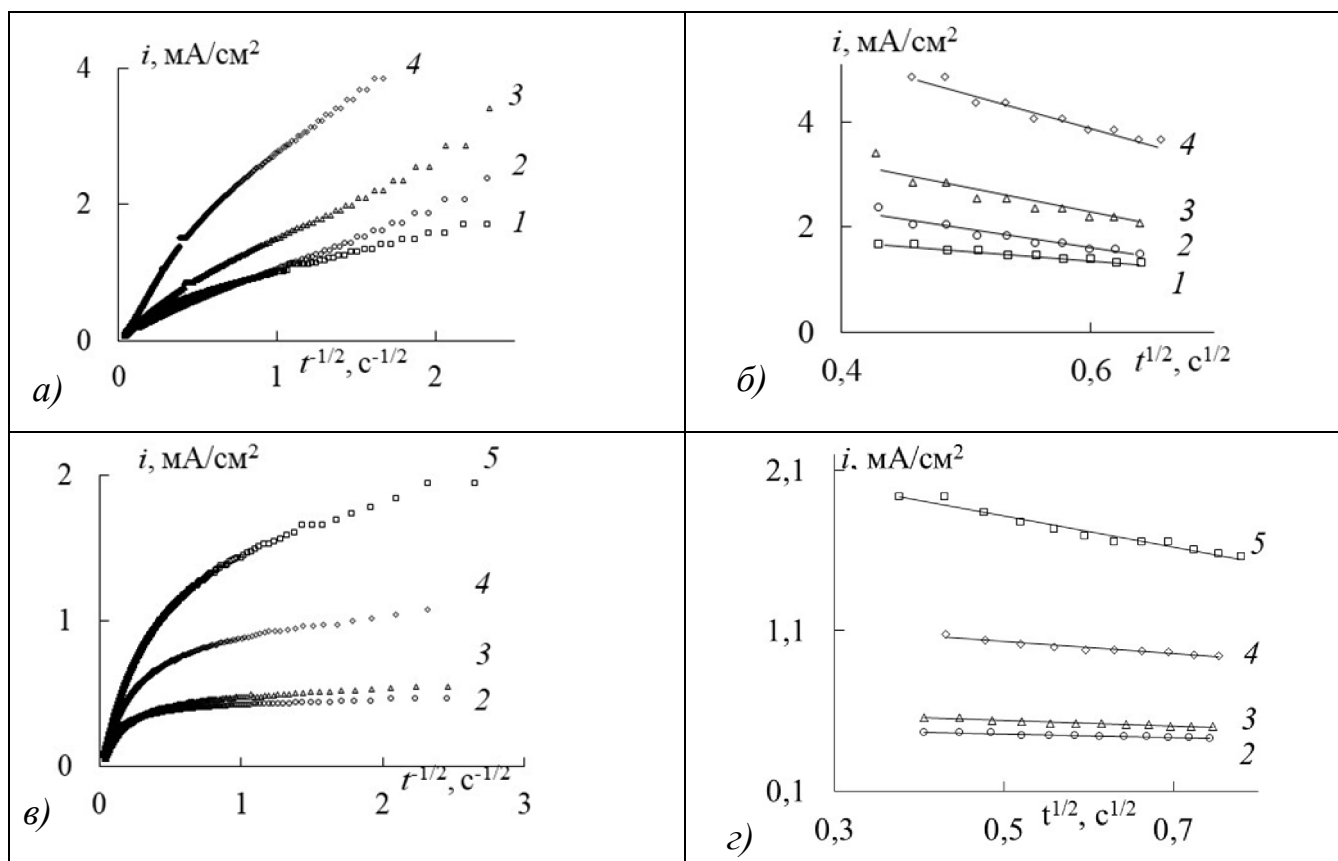


Рисунок 5.15 - Хроноамперограммы, полученные в рабочем растворе состава 0,05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH при потенциалах $E = 252$ (1), 302 (2), 352 (3), 402 (4), 502 (5) на Pd (а, б) и сплаве Ag₈₀Pd (в, г) в растворе состава 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃.

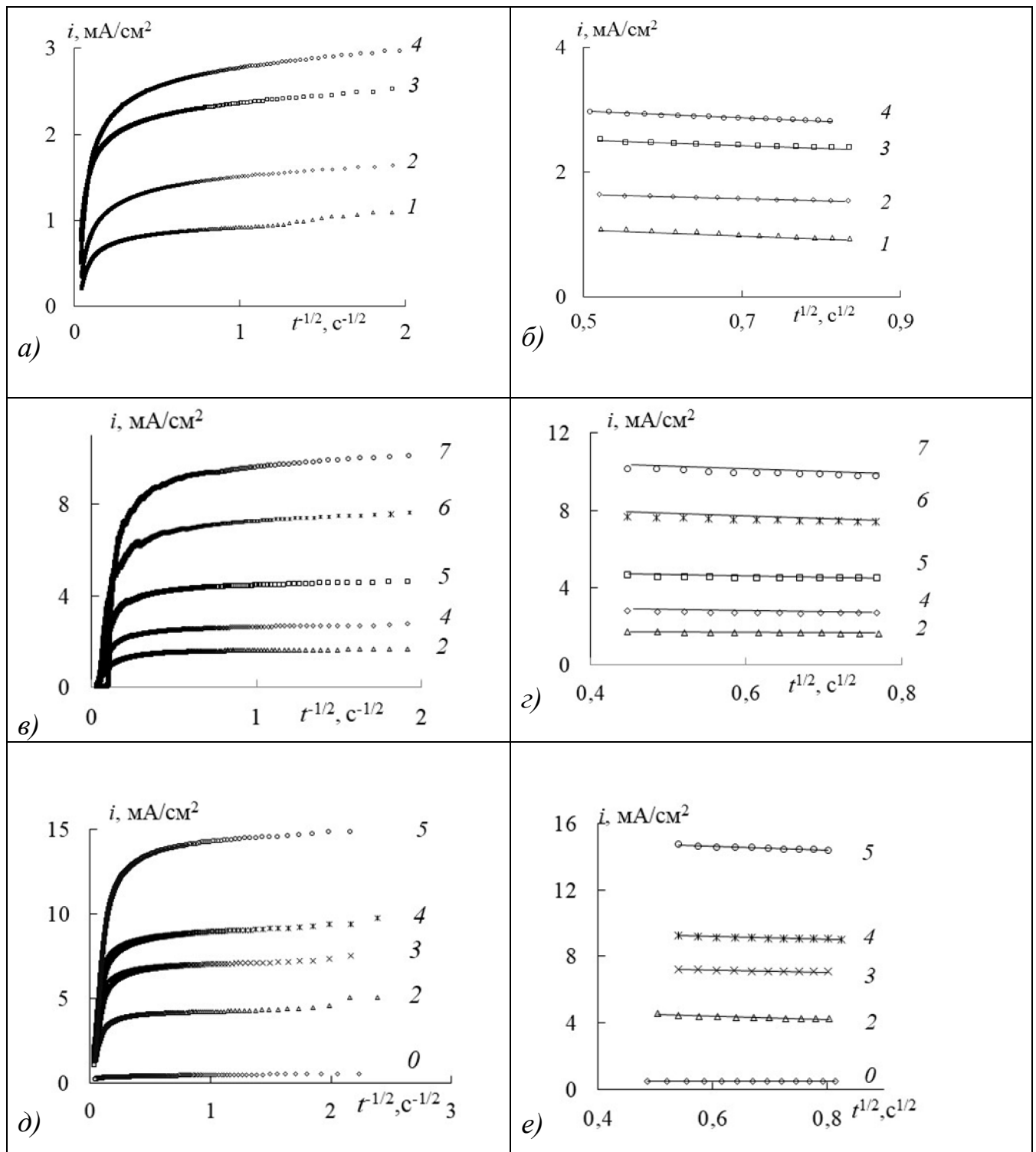


Рисунок 5.16 - Хроноамперограммы, полученные в рабочем растворе состава 0,05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH при потенциалах $E = 102$ (0), 252 (1), 302 (2), 352 (3), 402 (4), 502 (5), 602 (6) и 702 мВ (7) на сплавах Ag_4Pd (а, б), Ag_8Pd (в, г) и Ag_{30}Pd (д, е), анодно-модифицированных в растворе 0,1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (Ag_4Pd), $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (Ag_8Pd) и $E_{\text{мод}} = 1573$ мВ, $q_{\text{мод}} = 283$ мКл/см² (Ag_{30}Pd).

Если электродный процесс состоит из последовательных кинетической и транспортной стадий, то хроноамперограмма в начальный момент времени $t \rightarrow 0$ может быть описана следующим выражением [178]:

$$i(t) = i(0) \cdot [1 - \text{const} \cdot t^{1/2}]. \quad (5.2)$$

Для определения парциальных кинетических токов $i(0)$, характеризующих процесс ЭО муравьиной кислоты при $t \rightarrow 0$, начальные участки кривых спада тока перестраивали в координатах $i-t^{1/2}$, отвечающих режиму смешанной кинетики, когда недиффузионная кинетическая стадия осложнена объемной диффузией. Оказалось, что при малых временах опытные $i, t^{1/2}$ -зависимости действительно линейны (Рисунки 5.15 и 5.16), что позволило методом экстраполяции найти значения кинетических токов $i(0)$.

Зависимости кинетических токов $i(0)$ от анодного потенциала электроокисления для Pd электрода, сплава Ag80Pd, модифицированных сплавов Ag4Pd, Ag8Pd и Ag30Pd приведены на Рисунках 5.17, 5.18 и 5.19.

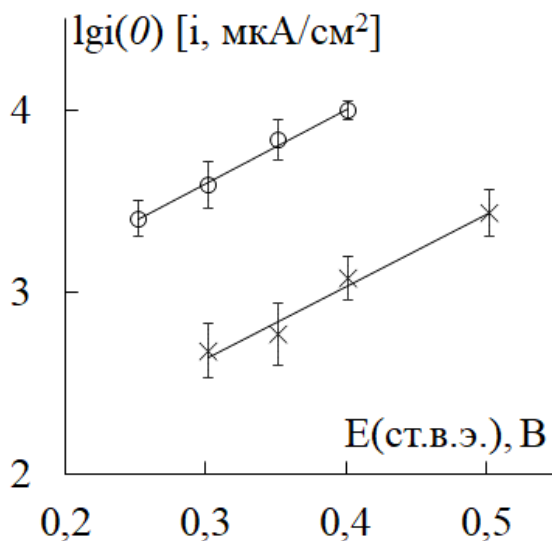


Рисунок 5.17 - Полулогарифмические зависимости кинетического тока ЭО НСООН от потенциала, полученные в 0,05 М H_2SO_4 + 1 М НСООН на Pd (o) и сплаве Ag80Pd (x).

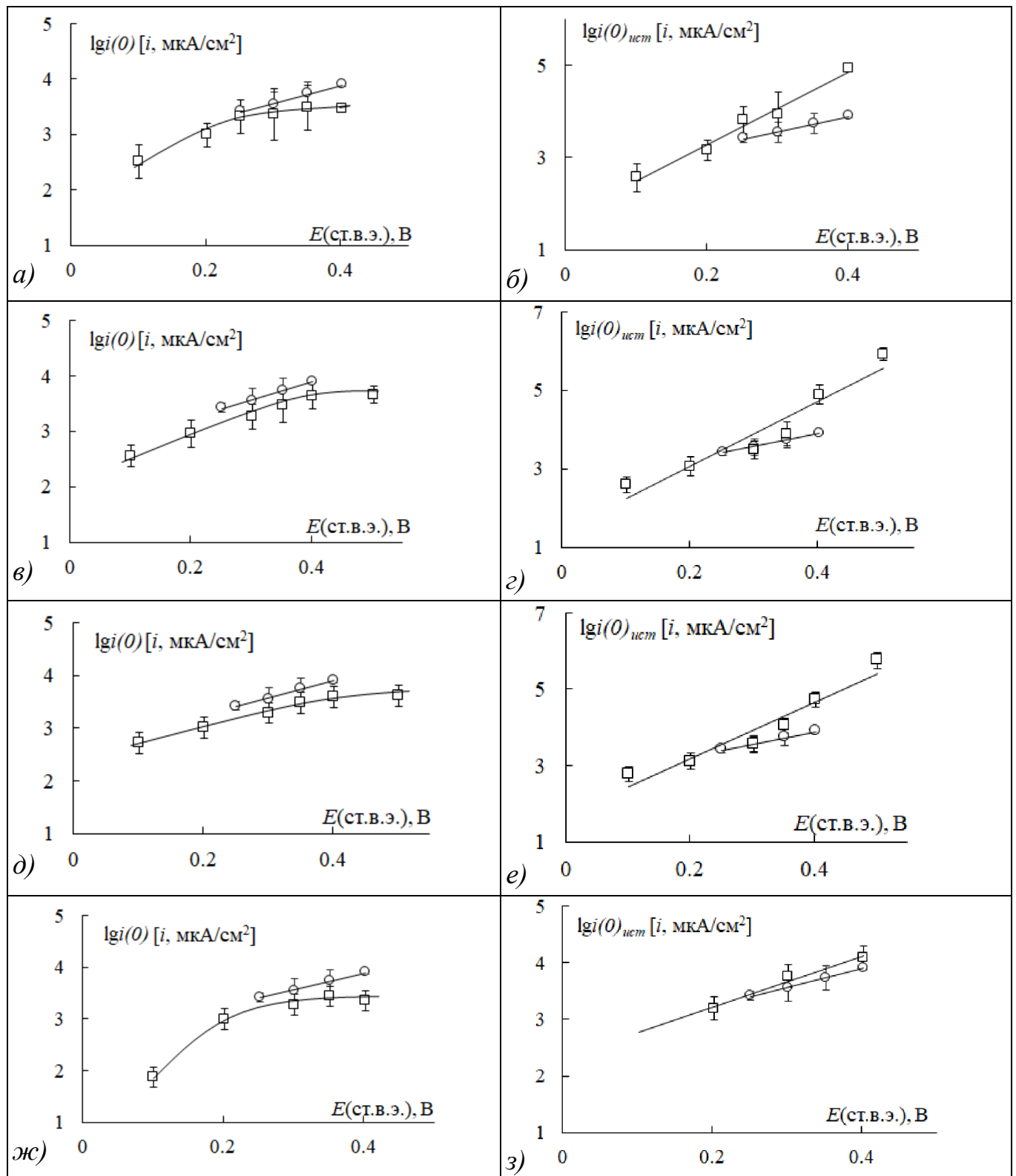


Рисунок 5.18 - Полулогарифмические зависимости кинетического тока ЭО НСООН от потенциала, полученные в 0,05 М H_2SO_4 + 1 М НСООН на Pd (○) и сплаве Ag4Pd (□), анодно-модифицированном в 0,1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при $E_{\text{мод}} = 888$ мВ и $q_{\text{мод}} = 241$ (а, б), 193 (в, г), 145 (д, е) и 48 (ж, з) мКл/см²; не скорректированные (а, в, д, ж) и скорректированные (б, г, е, з) на предельный ток некинетической стадии ЭО НСООН.

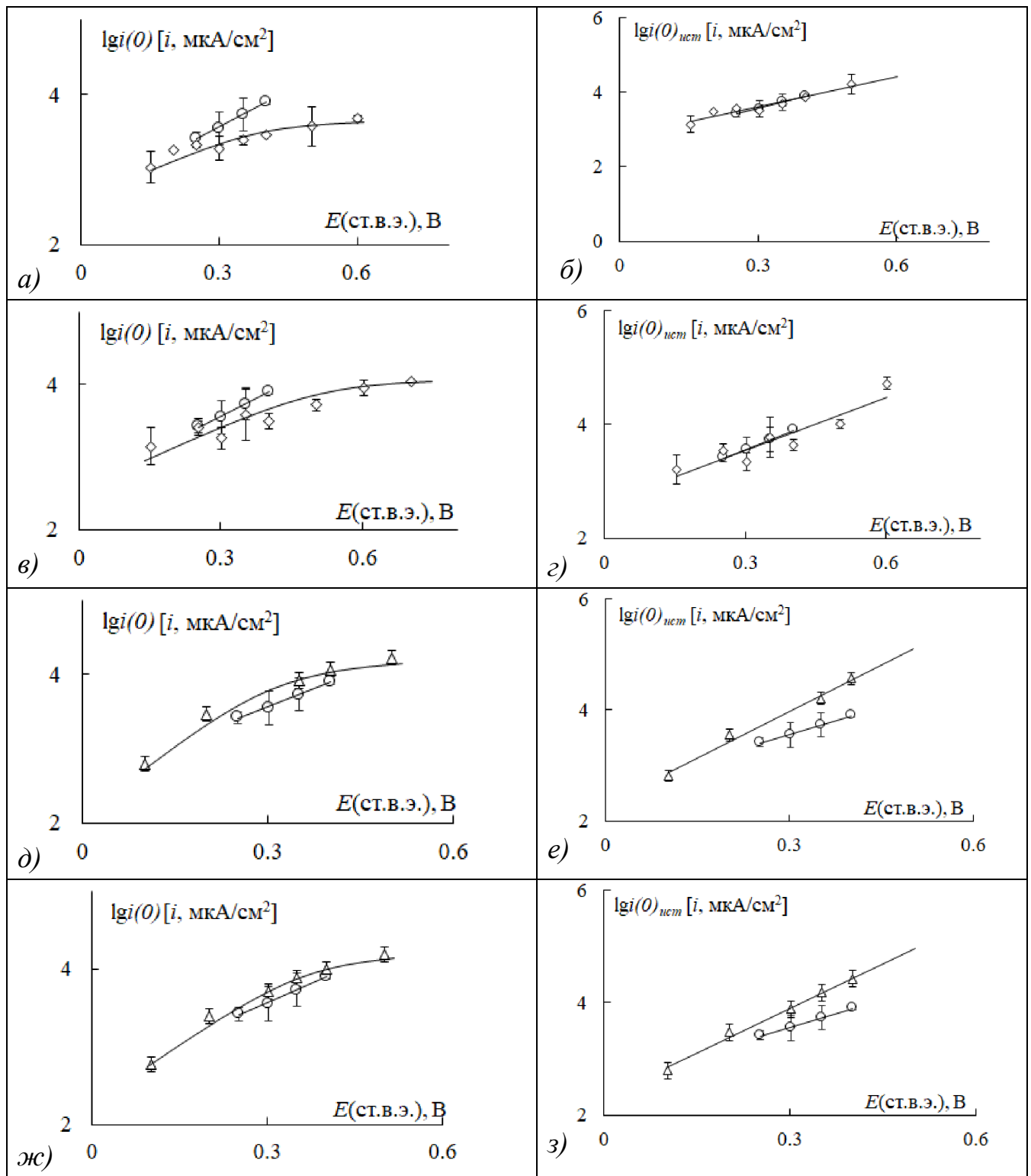


Рисунок 5.19 - Полулогарифмические зависимости кинетического тока ЭО HCOOH от потенциала, полученные в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ на Pd (о) и сплавах Ag8Pd ($\diamond$), Ag30Pd (Δ), анодно-модифицированных в $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ при $E_{\text{мод}} = 903 \text{ мВ}$, $q_{\text{мод}} = 832$ (а, б) мКл/см², 416 (в, г) и $E_{\text{мод}} = 1573 \text{ мВ}$, $q_{\text{мод}} = 566$ (д, е) и 283 (ж, з) мКл/см²; не скорректированные (а, в, д, ж) и скорректированные (б, г, е, з) на предельный ток некинетической стадии ЭО HCOOH .

Кривые зависимостей кинетических токов от потенциала для компактного палладия и сплава Ag80Pd линейны в $\lg i(0), E$ -координатах (Рисунок 5.17). При этом активность Pd в процессе электроокисления муравьиной кислоты выше, чем у сплава. Однако наклоны кривых достаточно велики и равны $0,24 \pm 0,01$ В для палладия и $0,24 \pm 0,05$ В для Ag80Pd, что говорит о едином механизме протекания реакции электроокисления муравьиной кислоты на электродах.

Кривые $\lg i(0) - E$, полученные для модифицированных Ag,Pd-сплавов, имеют характерный вид (Рисунки 5.18 и 5.19): в области относительно небольших потенциалов выявляется линейный участок, сменяющийся выходом на предельный ток $i_{\text{хим}}^{\text{пред}}$ при достаточно положительных E . При этом с ростом потенциала кинетический ток $i(0)$ увеличивается для всех изученных электродных систем. Предельный ток $i_{\text{хим}}^{\text{пред}}$ характеризует скорость химической стадии, предшествующей электрохимической стадии ионизации, скорость которой зависит от E . Такой химической стадией может быть, например, диссоциативная хемосорбция молекулы муравьиной кислоты с образованием адсорбированного водорода:



который далее электрохимически окисляется:



Вероятность ионизации атомарного водорода, образованного в ходе диссоциативного распада (5.3), весьма высока, если учитывать, что все эксперименты проведены при потенциалах, отвечающих расположению первого пика A_1 на вольтамперограммах [179]. Дополнительным подтверждением протекания хемосорбционной стадии (5.3) служит смещение стационарного потенциала палладиевого электрода в сторону отрицательных значений с увеличением концентрации муравьиной кислоты (Рисунок 5.20). Согласно [180] такое изменение бестокового потенциала обусловлено, главным образом, изменением активности адсорбированной воды в ходе ее вытеснения муравьиной кислотой с поверхности металла.

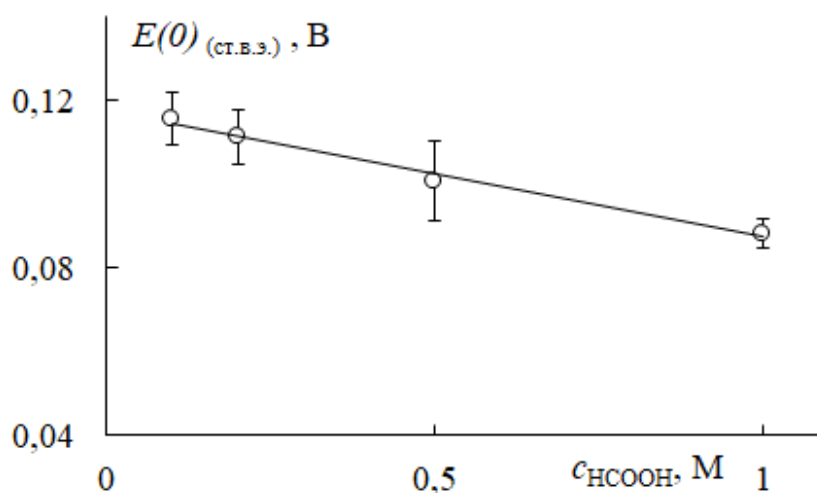


Рисунок 5.20 - Зависимость стационарного потенциала компактного Pd от концентрации муравьиной кислоты в водном растворе 0,05 М H_2SO_4 .

Истинную скорость $i(0)_{\text{ист}}$ кинетически необратимой электрохимической стадии ионизации водорода (5.4), не искаженную вкладом предшествующей химической стадии, нашли корректировкой кинетических токов $i(0)$ на предельное значение $i_{\text{хим}}^{\text{пред}}$ в рамках подхода, развитого в [181]. Используя схему недиффузионных процессов (5.3) и (5.4), запишем выражение для скорости v (5.3):

$$v = \vec{k}c_{\text{HCOOH}_{\text{адс}}} - \bar{k}c_{\text{HCOO}_{\text{адс}}} \cdot c_{\text{H}_{\text{адс}}} \quad (5.5)$$

В состоянии равновесия:

$$v_0 = \vec{k}c_{\text{HCOOH}_{\text{адс}}}^{\text{равн}} = \bar{k}c_{\text{HCOO}_{\text{адс}}}^{\text{равн}} \cdot c_{\text{H}_{\text{адс}}}^{\text{равн}} \quad (5.6)$$

Если принять, что $c_{\text{HCOOH}_{\text{адс}}} \approx c_{\text{HCOOH}_{\text{адс}}}^{\text{равн}}$, то (5.5) с учетом (5.6) принимает вид:

$$v \approx v_0 \left[1 - c_{\text{H}_{\text{адс}}}(t)/c_{\text{H}_{\text{адс}}}^{\text{равн}} \right] \quad (5.7)$$

В стационарном режиме скорости реакций (5.3) и (5.4) одинаковы:

$$i(0) = Fv = F\vec{k}_s c_{\text{H}_{\text{адс}}} e^{\frac{\beta F}{RT}\eta} \quad (5.8)$$

где $\vec{k}_s$ - константа скорости реакции ионизации атомарного водорода в электрохимической стадии (5.4), а η - перенапряжение анодной реакции ионизации. После преобразований получим формулу для плотности тока:

$$i(0) = F \frac{\vec{k}_s c_{H_{адс}}^{равн} e^{\frac{\beta F}{RT} \eta}}{1 + c_{H_{адс}}^{равн} \cdot \frac{\vec{k}_s}{v_0} \cdot e^{\frac{\beta F}{RT} \eta}} . \quad (5.9)$$

Если $\vec{k}_s c_{H_{адс}}^{равн} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}} \gg v_0$ (замедленная реакция (5.3)), то

$$i(0) \rightarrow i_{хим}^{пред} = F v_0 = F \vec{k}_s c_{HCOOH_{адс}}^{равн} \quad (5.10)$$

представляет предельный ток стадии хемосорбции.

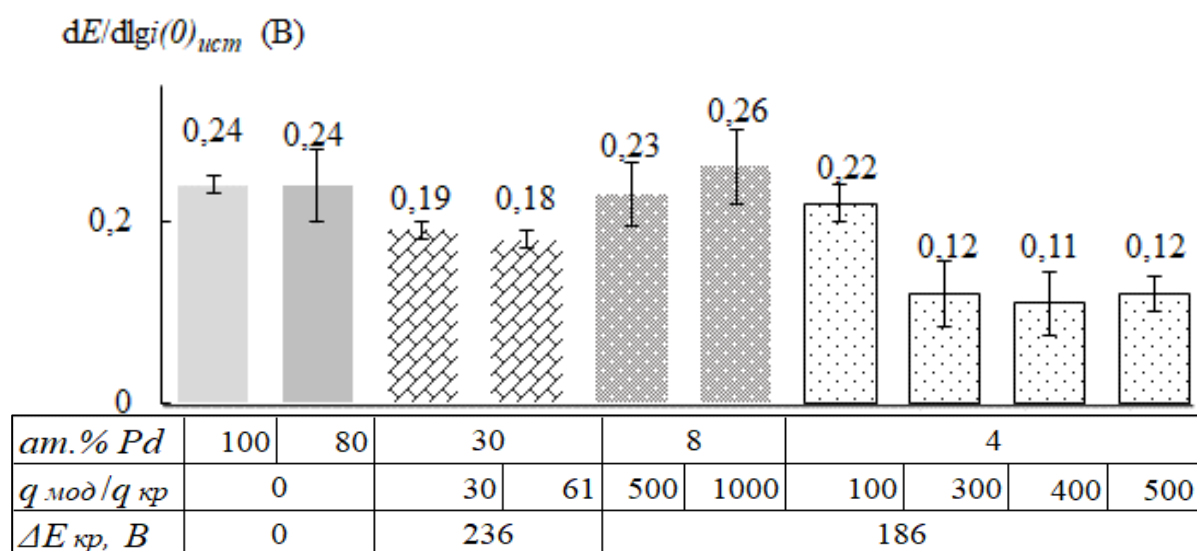
В другом крайнем случае, когда $\vec{k}_s c_{H_{адс}}^{равн} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}} \ll v_0$ (замедленная реакция (5.4)), имеем выражение для истинной скорости кинетически необратимой электрохимической реакции, не искаженной предшествующей химической стадией:

$$i(0) \rightarrow i(0)_{ист} = F \vec{k}_s c_{H_{адс}}^{равн} e^{\frac{\beta F}{RT} \eta} . \quad (5.11)$$

Преобразуем выражение (5.9), используя (5.10) и (5.11):

$$i(0)_{ист} = \frac{i(0)}{1 - i(0)/i_{хим}^{пред}} . \quad (5.12)$$

Скорректированные зависимости $\lg i(0)_{ист}$ от E показаны на Рисунках 5.18 и 5.19 для модифицированных сплавов Ag4Pd и Ag8Pd, Ag30Pd. Видно, что теперь они линеаризуются во всем интервале исследуемых электродных потенциалов. Значения наклонов $dE/d\lg i(0)_{ист}$ (В), найденных с использованием кинетических токов, полученных экстраполяцией хроноамперограмм на момент времени $t \rightarrow 0$ и скорректированных на предельный ток химической реакции, представлены на Рисунке 5.21.



Рисунке 5.21 - Наклоны $dE/dlgi(0)_{уст}$ для процесса ЭО НСООН на Pd и модифицированных Ag,Pd-сплавах.

Видно, что параметр $dE/dlgi(0)_{уст}$ заметно выше значения тафелевого наклона, характерного для замедленного одноэлектронного перехода (0,118 В). В [182] изучался вопрос причины завышенного ($>0,2$ В) значения для процесса окисления муравьиной кислоты на палладии. Так, в перемешиваемом растворе 0,1 М $HClO_4$ + 1 М НСООН на поликристаллическом палладии в области потенциалов от 0,2 В до 0,35 В наклон равен 0,226 В, а при расширении области потенциалов до 0,45 В составляет 0,46 В. Авторы предлагают несколько возможных факторов, которые могут привести к завышенному тафелевому наклону электрохимических реакций: кинетика реакции ограничена массопереносом; поверхностная диффузия или некоторые химические стадии являются скоростью-определяющими; существует скорость-определяющая стадия, предшествующая поверхностной диффузии или некая химическая стадия; происходит изменение числа активных центров и их электронных/геометрических свойств в зависимости от потенциала. Данные электрохимической инфракрасной спектроскопии *in situ* показали отсутствие на поверхности электрода таких адсорбатов, как бикарбонат и формиат, в области потенциалов 0,2 – 0,4 В. Бикарбонат и формиат фиксируется при расширении области потенциалов от 0,4

до 0,6 В, характеризующейся медленным ростом тока ЭО кислоты и высоким тафелевым наклоном (более 0,4 В). Авторы считают, что такой эффект связан с уменьшением количества свободных центров, а также отталкиванием адсорбированных анионов с окисляемыми молекулами муравьиной кислоты. В [183] для раствора 0,1 М HClO_4 + 0,5 М HCOOH в области потенциалов 0,1 – 0,25 В на нанокубическом Pd для процесса ЭО муравьиной кислоты получен наклон $dE/dlgi$, равный $0,247 \pm 0,015$ В и полагается, что его высокое значение указывает на существенный вклад массопереноса в кинетику процесса окисления кислоты.

В работе [105] для процесса окисления муравьиной кислоты на Au электроде получен наклон между 0,24 и 0,27 В, что согласуется со значениями приблизительно 0,24 В, полученными в [106] для Au электрода. Такие высокие значения параметра $dE/dlgi$ авторы связывают с тем, что коэффициент переноса заряда β меньше общепринятого значения равного 0,5. В [105] отмечают, что традиционно значение $\beta < 0,5$ интерпретируется как указание на то, что переходное состояние имеет большее сходство с исходным реагентом, нежели с продуктом его окисления, или, что то же самое, что перенос электрона происходит ближе к внешней плоскости Гельмгольца, чем к поверхности.

Учитывая, что нами исключены вклады неэлектрохимических стадий и найдена истинная скорость кинетически необратимой электрохимической реакции, не искаженной предшествующей химической реакцией и массопереносом, наиболее вероятной причиной завышенного значения $dE/dlgi(0)_{ист}$ представляется снижение степени равновесного заполнения поверхности сплава по атомарному водороду с ростом анодного потенциала.

Таким образом, на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах скорость кинетической стадии ЭО HCOOH оказалась либо выше, либо сопоставима со скоростью на компактном Pd. Учитывая, что содержание палладия на поверхности сплавов после СР для Ag₄Pd и Ag₈Pd не превышает 15 и 25 ат.% соответственно, а также тот факт, что все токовые зависимости рассчитаны с поправкой на степень развития поверхности электрода, можно сделать вывод о проявлении заметного электрокаталитического эффекта в реакции

электроокисления муравьиной кислоты в результате селективного растворения серебра. При этом полностью нельзя исключать и возможное влияние зафиксированных энергодисперсионным анализом кислородсодержащих продуктов анодной модификации, однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет говорить о том, что полная кинетическая схема процесса ЭО НСООН должна учитывать диффузионный подвод кислоты, её диссоциативную хемосорбцию на поверхности электрода с образованием атомарного $H_{адс}$ и электроокислением последнего. Схематично упрощенный механизм гетерогенно-каталитического разложения муравьиной кислоты представлен на Рисунке 5.22.

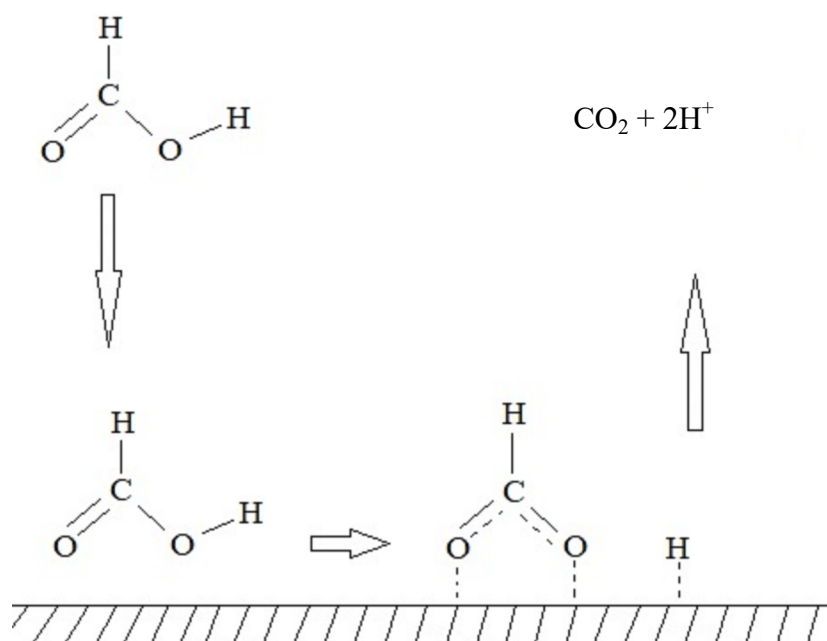


Рисунок 5.22 - Схема механизма гетерогенно-каталитического разложения муравьиной кислоты, сопровождающийся диссоциативной хемосорбцией.

Молекула кислоты диффундирует к поверхности электрода из объема раствора, хемосорбция НСООН сопровождается диссоциацией на формиат $НСОО_{адс}$ и водород $H_{адс}$. Ионизация адсорбированного водорода $H_{адс}$ протекает необратимо. Из-за обрыва связи О-Н в образовавшейся адсорбированной частице

$\text{HCOO}_{\text{адс}}$, вероятно, происходит делокализация связей C-O, что способствует последующему процессу окисления до CO_2 , т.е. по прямому маршруту (1.10).

Выводы к главе 5

1. На вольтамперограмме электроокисления муравьиной кислоты на компактном палладии в сернокислом растворе фиксируются два анодных пика. Первый максимум, расположенный в окрестностях потенциала 0,35 В, отвечает, вероятно, прямому механизму окисления кислоты. Второй максимум в области потенциалов 0,7-0,9 В, скорее всего, сопровождается формированием снижающей каталитическую активность частицы монооксида углерода СО. Порядок реакции анодного окисления HCOOH в области потенциалов первого максимума равен единице.

2. Электроокислению муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах на вольтамперограмме отвечает только один максимум, при этом процесс протекает, скорее всего, по прямому маршруту дегидрирования кислоты. Если потенциал реверса $E_{\text{рев}}$ циклической вольтамперограммы не превышает 0,71 В, отвечающего началу активного селективного растворения серебра из Ag,Pd-сплава, то при обратном сканировании потенциала продолжается окисление муравьиной кислоты и интермедиатов.

3. Процесс электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах, подвергнутых предварительному селективному растворению электроотрицательного компонента, становится возможным при одновременном превышении критических значений как пропущенного заряда, так и потенциала, отвечающих началу морфологических и фазовых превращений в поверхностном слое сплава.

4. Для сплава Ag₃₀Pd, анодная модификация которого не приводит к формированию высокоразвитой поверхности, но насыщает его поверхностный слой неравновесными дефектами, наблюдается электроокисление муравьиной кислоты в области потенциалов максимума, отвечающего прямому маршруту.

5. Определены кинетические токи, отвечающие электроокислению муравьиной кислоты на палладии и анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах в кислой сульфатной среде. Полулогарифмические зависимости плотности тока кинетической стадии процесса от потенциала частично линеаризуются и характеризуются выходом на предельный ток, отвечающий, вероятно, диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH . Истинная скорость кинетически необратимой электрохимической реакции ЭО муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах, характеризующихся низким исходным объемным содержанием палладия, превышает скорость процесса ЭО на палладии даже с учетом морфологической неоднородности поверхности электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анодным селективным растворением гомогенных Ag,Pd-сплавов, содержащих 4-8 ат. % палладия, в кислой нитратной среде при закритических зарядах и потенциалах получены электрокаталитически активные материалы с высокоразвитым поверхностным слоем. Энергодисперсионный анализ показывает неравномерное распределение Pd по поверхности анодно-модифицированных сплавов, при этом содержание палладиевой компоненты в среднем в 2-3 раза превышает объемное значение. В случае системы Ag₃₀Pd существенного морфологического развития поверхности не происходит, однако в результате селективного растворения серебра формируется поверхностный слой, на 20% обогащенный палладием по сравнению с исходным сплавом.

2. Электрохимическими и микроскопическими методами выявлена корреляция между потенциалом и зарядом селективного растворения Ag,Pd-сплавов, с одной стороны, и степенью развития поверхности модифицированного сплава, с другой. При облагораживании потенциала модификации и с ростом пропущенного через сплав заряда средняя арифметическая и среднеквадратичная шероховатость в условиях закритической анодной поляризации увеличивается в десятки и сотни раз, при этом среднее расстояние между неровностями практически не изменяется.

3. Численным моделированием необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным массопереносом, установлено, что при высоких скоростях сканирования профиль диффузионного фронта повторяет микрорельеф шероховатого электрода, поэтому для расчета истинной скорости протекающего на его поверхности процесса необходимо корректировать плотность тока пика вольтамперограммы делением на фактор шероховатости. При медленном сканировании потенциала корректировка не требуется, поскольку время достижения вольтамперометрического максимума отвечает практически плоскому диффузионному фронту. Форма геометрических неровностей микрорельефа электрода не влияет на вид вольтамперометрической кривой в широком интервале значений скоростей сканирования потенциала.

4. Методом вольтамперометрии установлено, что анодная деструкция муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах протекает по маршруту прямого окисления с дегидрированием молекулы HCOOH . Превышение обоих критических параметров анодного селективного растворения – потенциала и заряда, отвечающих началу морфологического развития и фазовых превращений в поверхностном слое Ag,Pd-сплавов, – является необходимым условием повышения электрокаталитической активности их поверхностного слоя в реакции электроокисления муравьиной кислоты. С ростом электрического заряда, пропущенного через Ag,Pd-сплавы в ходе их селективного растворения, скорость электроокисления муравьиной кислоты увеличивается.

5. Кинетический ток электроокисления муравьиной кислоты на Ag,Pd-сплавах, подвергнутых селективному растворению, увеличивается с ростом анодного потенциала с выходом на предельный ток, отвечающий, вероятно, стадии диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH . Скорость процесса электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах, нормированная на единицу истинной площади поверхности электрода, выше, чем на палладии, что обусловлено увеличением электрокаталитической активности поверхностного слоя сплава в результате селективного растворения серебра, обогащения палладием и его фазового превращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng H. Recent development of Pd-based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells / H. Meng, D. Zeng, F. Xie // *Catalysts*. – 2015. – V. 5, № 3 – P. 1221 – 1274.
2. Петрий О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор) / О.А. Петрий // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 3 – 38.
3. Elnabawy A. Structure sensitivity of formic acid electrooxidation on transition metal surfaces: a first-principles study / A. O. Elnabawy, J. A. Herron, J. Scaranto, M. Mavrikakis // *J. of The Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165, № 15. – P. J3109-J3121.
4. Folkman S. Benchmarking catalysts for formic acid/formate electrooxidation / S. J. Folkman, J. Gonzalez-Cobos, S. Giancola, I. Sanchez-Molina, J. R. Galan-Mascaros // *Molecules*. - 2021. – V. 26, № 4756. – P. 1 - 39.
5. Shen T. Recent Progress of Pd-based Electrocatalysts for the Formic Acid Oxidation Reaction / T. Shen, J. Zhang, K. Chen, Sh. Deng, D. Wang // *Energy Fuels*. – 2020. – V. 34, № 8. – P. 9137–9153.
6. Praserttham P. Effect of the pretreatment with oxygen and/or oxygen-containing compounds on the catalytic performance of Pd-Ag/Al₂O₃ for acetylene hydrogenation / P. Praserttham, B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, S. Phatanasri, M. Pramothana // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 230, № 1-2. – P. 41-51.
7. Pei G. X. Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene / G. X. Pei et.al. // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5, № 6.– P. 3717-3725.
8. Petrii O.A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials / O.A. Petrii // *Russ. Chem. Rev.* – 2015. – V.84, № 2. – P. 159 – 193.
9. Gan Y.X. Nanoporous metals processed by dealloying and their applications / Y.X. Gan , Zhang Y., Gan J.B. // *AIMS Materials Science*. – 2018. – V. 5, № 6. – P. 1141 – 1183.
10. Ying J. Hierarchical design in nanoporous metals / J. Ying, Lenaerts S., Symes M.D., Yang X.Y. // *Adv. Sci.* – 2022. – V.9. – 20 P.

11. Juarez Th. Nanoporous metals with structural hierarchy: a review / Th. Juarez, J. Biener, J. Weissmuller, A.M. Hodge // *Adv. Eng. Mater.* – 2017. – V. 00, № 1700389. – P. 1 – 23.
12. Hakamada M. Fabrication, microstructure, and properties of nanoporous Pd, Ni, and their alloys by dealloying / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2013. - V. 38. – P. 262 – 285.
13. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Боков // Воронеж: изд-во Ворон. Ун-та, 1988. – 208 с.
14. Kaiser H. Selective dissolution of high and low diffusivity alloys. A comparison of kinetical and micromorphological aspects / H. Kaiser // *Corrosion Science.* – 1993. – Vol. 34, № 4. – P. 683-699.
15. Corcoran S.G. The morphology of alloy corrosion / S.G. Corcoran // *Proceedings of the Symposium on Critical Factors in Localized Corrosion III.* Boston, Mass.: Electrochemical Society, – 1999. – P. 500-507.
16. Holliday I.E. A soft X-ray study of the near surface composition of Cu₃₀Zn alloy during simultaneous dissolution of its components / I.E. Holliday, H.W. Pickering // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V.120, № 4. – P. 470-475.
17. Rambert S. Anodic dissolution of binary single phase alloys. II. Behaviour of Cu-Pd, Ni-Pd and Ag-Au in LiCl / S. Rambert, D. Landolt // *Electrochim. Acta.* – 1986. – V. 31, № 11. – P. 1433-1441.
18. Jung D. Y. Electrochemical and structural studies of the selective dissolution of Al-Cu alloys / D.Y. Jung, M. Metzger // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129, № 8. – P. 319 – 320.
19. Belovo A.I. An Auger-SEM study of the corrosion of β -brass alloyed with tin / A.I. Belovo, K.G. Baikerikas, R.S. Hansen // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1984. – V. 2, № 2. – P. 784 – 786.
20. Gniewek I. The effect of noble metal additions upon the corrosion of copper: an Auger-spectroscopic study / I. Gniewek [et.al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – V. 125, № 1. – P. 17 – 23.

21. Laurent I. Anodic dissolution of binary single-phase alloys of subcritical potential / I. Laurent, D. Landolt // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36, № 1. – P. 49 – 58.
22. Маршаков И.К. Селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. - Т. 6, № 4. – С. 57 - 62.
23. Козадеров О.А. Селективное растворение гомогенных сплавов в режиме нестационарной твердофазной диффузии / О.А. Козадеров // *Конденсированные среды и межфазные границы.* - 2008. - Т. 10, № 2. – С. 109 - 121.
24. Tamman G. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von mischkristallreihen und ihre atom-verteilung / G. Tamman // *Z. Anorg. Chem.* – 1919. – V. 107, № 1. – P. 289 – 308.
25. Encyclopedia of Electrochemistry: in 10 V. – V. 4: Corrosion and oxide films / A.J. Edit. Bard, M. Stratmann, G.S. Frankel. - Wiley-VCH, 2007. – 745 p.
26. Кондрашин В.Ю. Термодинамическая и кинетическая обусловленность механизмов анодного растворения интерметаллических фаз / В.Ю. Кондрашин, И.К. Маршаков // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология.* – 2000. – С. 55-61.
27. Кондрашин В.Ю. К термодинамической теории взаимного влияния электродных процессов при анодном растворении интерметаллических фаз в активном состоянии / В.Ю. Кондрашин // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология.* – 2001. - № 2 – С. 49 - 60.
28. Введенский А.В. Критический потенциал развития поверхности сплавов Ag-Au / А.В. Введенский, О.В. Королева, О.А. Козадеров // *Защита металлов.* – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 28 - 37.
29. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals / D. Landolt. - EPFL Press, 2007. - 632 p.
30. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков [и др.] – Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1983. – 168 с.

31. Pickering H.W. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region: the nature of the critical potential / H.W. Pickering, P.J. Byrne // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118, № 2. – P. 209 – 216.
32. Moffat T.P. Electrochemical and scanning tunneling microscopic study of dealloying of Cu₃Au / T.P. Moffat, F.-R.F. Fau, A.J. Bard // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, № 11. – P. 3224 - 3235.
33. Pugh D.V. Electrochemical and morphological characterisation of Pt-Cu dealloying / D.V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152, № 11. – P. B455 - B459.
34. Wagner K. Dealloying below the critical potential / K. Wagner [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144, № 10. – P. 3545 - 3555.
35. Rambert S. Anodic dissolution single phase alloys. I. Surface composition changes on AgPd studied by auger electron spectroscopy // S. Rambert, D. Landolt // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 31, № 11. – P. 1421 – 1431.
36. Козадеров О.А. Твердофазная диффузия при анодном селективном растворении сплавов систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Козадеров Олег Александрович. - Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2005. – 188 с.
37. Козадеров О.А. Хроновольтамперометрия анодного растворения сплавов Ag-Au в нитратной среде / О.А. Козадеров, В.В. Лозовский, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 359 - 368.
38. Зарцын И.Д. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии / И.Д. Зарцын // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 3 – 12.
39. 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.
40. Erlebacher J. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher [et al.] // Nature. – 2001. – V. 410, № 3. – P. 450 – 453.

41. Зарцын И.Д. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов / И.Д. Зарцын // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 544 - 565.
42. Козадеров О.А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. I. Теоретический анализ / О.А. Козадеров, О.В. Королева, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 34 - 38.
43. Козадеров О.А. Кинетика гетерогенной нуклеации палладия при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов / О.А. Козадеров, А.В. Дорохов, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 189 - 196.
44. Козадеров О.А. Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов: дис. ... док. хим. наук: 02.00.05 / Козадеров Олег Александрович. - Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2016. – 361 с.
45. Erlebacher J. An atomistic description of dealloying – Porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior / J. Erlebacher // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151. – P. 614 – 626.
46. Sieradzki K. Stress-corrosion cracking / K. Sieradzki, R.C. Newman // J. Phys. Chem. Solids. – 1987. – V. 48, № 11. – P. 1101 – 1113.
47. Tischer R.P. Zeitschrift fur electrochemie berichte der bunsengesellschaft fur physikalische chemie / R.P. Tischer, H. Gerischer // Chemia. – 1958. – V. 62. – P. 50.
48. Hakamada M. Preparation of nanoporous palladium by dealloying: anodic polarization behaviors of Pd-M ($M^{1/4}$ Fe, Co, Ni) alloys / M. Hakamada, M. Mabuchi // Materials Transactions. – 2009. - V. 50, № 3. – P. 431 – 435.
49. Hakamada M. Hydrogen storage properties of nanoporous palladium fabricated by dealloying / M. Hakamada [et al.] // J. Phys. Chem. – 2009. – V. 8. – P. 868 – 873.

50. Xu C. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold / C. Xu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, № 1. – P. 42 – 43.
51. Zhang J. Nanostructured porous gold for methanol electro-oxidation / J. Zhang, P. Liu, H. Ma, Y. Ding // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111, № 28. – P. 10382 – 10388.
52. Li Q. Electrocatalytic oxidation of glucose on nanoporous gold membranes / q. Li, S. Cui, X. Yan // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – P. 1099 – 1104.
53. Qiu H. Adsorption of laccase on the surface of nanoporous gold and the direct electron transfer between them / H. Qiu [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, № 38. – P. 14781 – 14785.
54. Yan X. Direct $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cells powered by nanoporous gold leaves / X. Yan [et al.] // Scientific reports. – 2012. – P. 1 – 7.
55. Nagle L. C. Nanoporous gold catalyst for direct ammonia borane fuel cells / L. C. Nagle, J.F. Rohan // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V. 158, № 7. – P. 772 – 778.
56. Cattarin S. Preparation and characterization of gold nanostructures of controlled dimension by electrochemical techniques / S. Cattarin [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111, № 34. – P. 12643 – 12649.
57. Wittstock A. Nanoporous Au: an unsupported pure gold catalyst / A.Wittstock [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, № 14. – P. 5593 – 5600.
58. Dong H. Nanoporous gold thin film: fabrication, structure evolution, and electrocatalytic activity / H. Dong, X. Cao // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, № 2. – P. 603 – 609.
59. Qi Zh. Hierarchical nested-network nanostructure by dealloying / Zh.Qi, J. Weissmuller // ACS NANO. – 2013. – V. 7, № 7. – P. 5948 – 5954.
60. Detsi E. On tuning the morphology of nanoporous gold / E. Detsi [et al.] // Scripta Materialia. – 2011. – V. 64. – P. 319 – 322.
61. Graf M. Electrocatalytic methanol oxidation with nanoporous gold: microstructure and selectivity / M. Graf, M. Haensch, J. Carstens, G. Wittstock, J. Weissmuller // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – P. 17839 - 17848.

62. Shi Sh. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure / Sh. Shi, J. Markmann, J. Weissmuller // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 285. – P. 60 – 69.
63. Sahu A. Activated porous highly enriched Pt and Pd electrocatalysts from dealloyed non-crystalline alloys for enhanced hydrogen evolution / A. Sahu, K. Mondal, R. G. Pala // *J. ChemElectroChem*. – 2020. – Vol. 7, № 21. – P. 4405 – 4416.
64. Zeng Y.Q. Multicomponent nanoporous metals prepared by dealloying $\text{Pd}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{20}$ metallic glasses // Y.Q. Zeng [et al.] // *Intermetallics*. – 2015. - V. 61. – P. 66 – 71.
65. Yu J. Nanoporous metals by dealloying multicomponent metallic glasses / J. Yu [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, № 14. – P. 4548 – 4550.
66. Xu J. Fabrication of bi-modal nanoporous bimetallic Pt–Au alloy with excellent electrocatalytic performance towards formic acid oxidation / J. Xu [et al.] // *Green Chem.* - 2011. – V. 13. – P. 1914 – 1922.
67. Inkrott D.K. Preparation and electrochemical catalytic property of Au–Ni alloy with porous structure / D.K. Inkrott, R.L. Willingham, T. Balster, Y.X. Gan // *J. of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. L47 – L51.
68. Strasser P. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis / P. Strasser, S. Koha, J. Greeleyb // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10, № 25. – P. 3670–3683.
69. Rurainsky C. Electrochemical dealloying as a tool to tune the porosity, composition and catalytic activity of nanomaterials / C. Rurainsky [et al.] // *J. Mater. Chem. A* – 2020. - V8. – P. 19405–19413.
70. Xie X. Electrode kinetic data: geometric vs. real surface area / X. Xie, R. Holze // *Batteries*. – 2022. – V. 8 (10), №146. – P. 1 – 12.
71. Bauer H.H. Double-layer capacity at a pyrolytic graphite disk electrode / H.H. Bauer, M.S. Spritzer, P.J. Elving // *J. Electroanal. Chem.* -1968. - V. 17, №3-4. – P. 299–306.

72. Randin J.P. Differential capacitance study of stress-annealed pyrolytic graphite electrodes / J.P. Randin, E. Yeager // J. Electrochem. Soc. – 1971. - V. 118, №5. – P. 711–714.
73. Petrii O.A. It is difficult to predict, especially the future / O.A. Petrii // J. Solid State Electrochem. – 2020. – V. 24, № 7-8. – P. 1 – 2.
74. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О.А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557 - 575.
75. Sun S. Impact of surface area in evaluation of catalyst activity / S. Sun, H. Li, Z.J. Xu // Joule. – 2018. – V. 2, №6. – P. 1024–1027.
76. Белоусов О.В. Оценка удельной поверхности порошков палладия методом циклической вольтамперометрии / О.В. Белоусов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2008. - Т. 2, № 1. – С. 206 - 211.
77. Tokarev A.V. Cyclic voltammetry as a tool for characterization of supported VIII group metal catalysts / A.V. Tokarev [et al.] // Applied catalysis. - 2006. –№ 309. – P. 52 - 61.
78. Манжос Р.А. Влияние фактора шероховатости платинированных платиновых электродов на взаимодействие монооксида углерода с предварительно адсорбированным кислородом / Р.А. Манжос, Ю.М. Максимов, Б.И. Подловченко // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 636 - 643.
79. Fang L. Determination of the real surface area of palladium electrode / L. Fang [et al.] // Chinese journal of chemical physics. – 2010. – Vol. 23, № 5. – P. 543 - 548.
80. 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 металлов. – 1999. – Т. 65, № 9. – С. 27 – 37.
81. Tong W.M. Kinetics of surface growth: phenomenology, scaling, and mechanisms of smoothening and roughening/ W.M. Tong, R.S. Williams // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1994. – V. 45. – P. 401 – 438.

82. Collins G.W. Surface roughness scalling of plasma polymer films/ G.W. Collins [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 73, № 5. – P. 708 – 711.
83. Krim J. Experimental observations of self-affine scalling and kinetic roughening at sub-micron lengthscales/ J. Krim, G. Palasantzas // Int. J. Modern. Physics B. – 1995. – V. 9, № 6. – P. 599 – 632.
84. Арутюнов П.А. Конструктивные и электрофизические характеристики датчиков силы в атомно-силовой микроскопии/ П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина // Микроэлектроника. – 1998. – Т. 27, № 4. – С. 304 – 316.
85. Chen Y.X. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid – spectroelectrochemical studies in a flow cell / Y.X. Chen [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. - № 45. – P. 981 - 985.
86. Behrens R.L. Electrochemical and spectroscopic interfacial investigations of small organic molecule electrooxidation on platinum electrodes: diss. / R.L. Behrens; University of Illinois at Urbana-Champaign. – Urbana, Illinois, 2010. – 192 P.
87. Weber M. Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell / M. Weber [et. al.] // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, № 7. – P. 158 – 160.
88. Chung S.Y. Electrocatalytic oxidation of HCOOH on Pt-based anodes / S.Y. Chung [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2007. – Vol. 13, № 3. – P. 339-344.
89. Brummer S.B. Adsorption and oxidation of formic acid on smooth platinum electrodes in perchloric acid solutions / S.B. Brummer, A.C. Makrides // The Journal of physical chemistry. – 1964. – Vol. 68, № 6. – P. 1448 – 1459.
90. Xia X.H. Influence of underpotential deposited lead upon the oxidation of HCOOH in HClO₄ at platinum electrodes / X.H. Xia, T. Iwasita // J. Electrochem. Soc. - 1993. – Vol. 140, № 9. – P. 2559-2565.
91. Lee J. Edge effects in an electrochemical reaction: HCOOH oxidation on a Pt ribbon / J. Lee // The journal of chemical physics. – 2007. – V. 126, № 14. – P. 144702-1 – 144702-5.
92. Wang Y. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst / Y. Wang [et al.] // Journal of power sources. - 2009. - V. 192, № 2. – P. 372-375.

93. Zhou Y. Poisoning and regeneration of Pd catalyst in direct formic acid fuel cell / Y. Zhou [et al.] // *Electrochimica acta*. – 2010. – V. 55, № 17. – P. 5024-5027.
94. Garbarino S. The surface active site model for formic acid electrooxidation at palladium in aqueous acid solution / S. Garbarino, L.D. Burke // *Int. J. Electrochem.Sci.* - 2010. –V. 5, №6. – P. 828-851.
95. Capon A. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes / A. Capon, R. Parsons // *J. Electroanal. Chem.* – 1973. – V. 45, № 2. – P. 205 - 231.
96. Parsons R. The oxidation of small organic molecules: a survey of recent fuel cell related research / R. Parsons, T. VanderNoot // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – V. 257, № 1 - 2. – P. 9 - 45.
97. Ross P.N. *Electrocatalysis* / Lipkowski J., Ross P.N. (eds.), Wiley– VCH, N.Y. – 1998. – 75 p.
98. Hampson N.A. The methanol-air fuel cell: a selective review of methanol oxidation mechanisms at platinum electrodes in acid electrolytes / N.A. Hampson, M.J. Willlars, B.D. McNicol // *J. Power Sources*. – 1979. – V. 4, № 3 – P. 191 - 201.
99. Miki A. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles; an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions / A. Miki, S. Ye, M. Osawa // *Chem. Commun.* – 2002. - V. 14. – P. 1500 - 1501.
100. Jiang K. Formic acid oxidation at palladium electrode in acidic media containing chloride anions: an in situ ATR-SEIRAS investigation / K. Jiang [et al.] // *J. of Electroanal. Chem.* – 2017. – V. 800, № 1. – P. 77 - 81.
101. Samjeske G. Current oscillations during formic acid oxidation on Pt-electrode: insight into the mechanism by time-resolved IR spectroscopy / G. Samjeske, M. Osawa // *Angew. Chem.* – 2005. – V. 117, № 35 – P. 5840 - 5844.
102. Samjeske G. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared spectroscopy / G. Samjeske , A. Miki, S. Ye, M. Osawa // *J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 110, № 33 – P. – 16559 - 16566.

103. Osawa M. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum / M. Osawa and [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, № 5 – P 1159 - 1163.
104. Cuesta A. Adsorbed formate: the key intermediate the oxidation of formic acid on platinum electrodes / A. Cuesta, G. Cabello, C. Gutierrez, M. Osawa // *PhysChemChemPhys.* – 2011. – V. 13, №45 – P. 20091 - 20095.x
105. Cuesta A. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals / A. Cuesta, G. Cabello, M. Osawa, C. Gutierrez // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2, № 5 – P. 728 - 738.
106. Beltramo, G. L. Oxidation of Formic Acid and Carbon Monoxide on Gold Electrodes Studied by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and DFT / G. L. Beltramo, T. E. Shubina, M. M. T. Koper // *ChemPhysChem.* – 2005. – V. 6. – P. 2597 - 2606.
107. Chen Y. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid – Spectroscopical study in a flow cell / Y. Chen and [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45, № 6 – P. 981 - 985.
108. Chen Y. Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode / Y. Chen and [et al.] // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 10399 - 10408.
109. Chen Y.X. Application of in situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures / Y.X. Chen and [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, № 19 – P. 9534 - 9544.
110. Okamoto H. Different behavior of adsorbed bridge-bonded formate from that of current in the oxidation of formic acid on platinum / H. Okamoto and [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 116. – P. 263 - 270.
111. Neurock M. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt / M.

- Neurock, M. Janik, A. Wieckowski // *Faraday Discuss.* – 2008. – V. 140. – P. 363 - 378.
112. Scaranto J. Density functional theory studies of HCOOH decomposition on Pd (111) / J. Scaranto, M. Mavrikakis // *Surf. Sci.* – 2016. – V. 650. – P. 111 - 120.
 113. Makrides A.C. Absorption of hydrogen by silver-palladium alloys / A.C. Makrides // *The Journal of physical chemistry.* – 1964. – Vol. 68, № 8. – P. 2160 – 2169.
 114. Qi Y.Y. Reexamination of formic acid decomposition on the Pt (111) surface in the absence and in the presence of water, from periodic DFT calculations / Y.Y. Qi, J.J. Li, D.J. Zhang, C.B. Liu // *Catal. Sci. Technology.* – 2015. – V. 5, № 6 – P. 3322 - 3332.
 115. Uhm S. Understanding underlying processes in formic acid fuel cells / S. Uhm, H. J. Lee, J. Lee // *PhysChemChemPhys.* – 2009. – V. 11, № 41 – P. 9326 - 9336.
 116. Yu X. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation / X. Yu, P.G. Pickup // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 2012 - 2014.
 117. Capon A. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes. II. A comparison of the behavior of pure electrodes / A. Capon, R. Parsons // *J. Electroanal. Chem.* – 1973. – V. 44, № 2 – P. 239 - 254.
 118. Arenz M. The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces / M. Arenz and [et al.] – *Phys. Chem. Phys. Chem.* – 2003. – V. 5, № 19 – P. 4242 - 4251.
 119. Wang X. A density functional theory study of methanol dehydrogenation on the PtPd₃ (111) surface / X. Wang, L. Chen, B. Li / *Intern. J. Hydrogen. Energy.* – 2015. – V. 40, № 31 – P. 9656 - 9669.
 120. Haan J.L. The influence of solution pH on rates of an electrocatalytic reactions: formic acid electrooxidation on platinum and palladium / J.L. Haan, R.T. Masel // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 4073.
 121. Zhang H.X. In situ spectroscopic investigation of CO accumulation and poisoning on Pt black surfaces in concentrated HCOOH / H.X. Zhang and [et al.] // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 199. – P. 165 - 169.

122. Obradovic M.D. HCOOH oxidation on thin Pd adlayers on Au: self-poisoning by the subsequent reaction of the reaction product / M.D. Obradovic, S.Lj. Gojkovic // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 88. – P. 384 - 389.
123. Climent V. Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes, In: *nanopatterned and nanoparticle-modified electrodes* / V. Climent, J.M. Feliu // Wiley-VCH. – 2017. – Ch. 1. – P. 1 – 57.
124. Motoo S. Effect of terraces and steps in the electrocatalysis for formic acid oxidation on platinum / S. Motoo, N. Furuya // *Ber.Bunsen – Ges. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, № 4 – P. 457 - 461.
125. Grozovski V. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation at Pt (100) and vicinal surfaces containing monoatomic (111) steps / V. Grozovski and [et al.] // *Chem. Phys. Chem.* - 2009. – V. 10, № 11 – P. 1922 - 1926.
126. Grozovski V. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces / V. Grozovski and [et al.] // *Phys ChemChemPhys.* - 2010. – V. 12, № 31 – P. 8822 - 8831.
127. Park S. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid and formaldehyde electrooxidation / S. Park, Y. Xie, M. Weaver // *Langmur.* – 2002. – V. 18, № 15 - P. 5792 - 5798.
128. Fang Z. Recent advances in formic acid electro-oxidation: from the fundamental mechanism to electrocatalysts / Z. Fang, W. Chen // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V. 3. – P. 94–105.
129. Vidal-Iglesias F.J. Shape-dependent electrocatalysis: formic acid electrooxidation on cubic Pd nanoparticles / F.J. Vidal-Iglesias and [et al.] // *Phys ChemChemPhys.* - 2012. – V. 14, № 29 – P. 10258 - 10265.
130. Hoshi N. Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium / N. Hoshi and [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, № 25 – P. 12480 - 12484.

131. Hoshi N. Structural effects on the oxidation of formic acid on the high index planes of palladium / N. Hoshi, M. Nakamura, K. Kida // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9, № 2 – P. 279 - 282.
132. Zhou W.P. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid / W.P. Zhou and [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, № 27 – P. 13393 - 13398.
133. Zhou W.P. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid / W.P. Zhou, J.Y. Lee // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, № 10 – P. 3789 - 3793.
134. Suo Y. Size-controlled synthesis and impedance-based mechanistic understanding of Pd/C nanoparticles for formic acid oxidation / Y. Suo, I.M. Hsing // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 55. – P. 210 - 217.
135. Cheng T.T. Novel catalyst – support interaction for direct formic acid fuel cell anodes: Pd electrodeposition on surface-modified graphite felt / T.T. Cheng, E.L. Gyenge // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – V. 39. – P. 1925 – 1938.
136. Cui. Z.M. Pd nanoparticles supported on HPMo-PDDA-MWCNT and their activity for formic acid oxidation reaction of fuel cells / Z.M.Cui [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – P. 8508 – 8517.
137. Hu C.G. Preparation of high performance Pd catalysts supported on untreated multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation / C.G. Hu [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 6036 – 6041.
138. Yang J. An effective strategy for small-sized and highly-dispersed palladium nanoparticles supported on graphene with excellent performance for formic acid oxidation / J. Yang [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3384 – 3390.
139. Li R. Electrodeposited Pd-MoO_x catalysts with enhanced catalytic activity for formic acid electrooxidation / R. Li, T. Huang, A.S. Yu // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 76. – P. 292 – 299.
140. Matos J. Direct formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO₂-C materials / J. Matos [et al.] // *Appl. Catal. B.* – 2015. – V. 163. – P. 167 – 178.

141. Bai Z.Y. High-efficiency palladium catalysts supported on ppy-modified C-60 for formic acid oxidation / Z.Y.Bai [et al.] // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – P. 1752 – 1754.
142. Ding K.Q. Electrocatalysis of sandwich-structured Pd/Polypyrrole/Pd composition towards formic acid oxidation / K.Q.Ding [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – P. 7077 – 7082.
143. Ju W. The electrooxidation of formic acid on Pd nanoparticles: an investigation of size-dependent performance / W. Ju and [et al.] // Electrocatalysis. – 2016. – V. 7, № 2 – P. 149 - 158.
144. Lee Y.W. PdPt core –shell nanostructures for improved electrocatalytic activity in methanol oxidation reaction / Y.W. Lee and [et al] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2015. – V. 179. – P. 178 - 184.
145. Obradovic M.D. Pd black decorated by Pt sub-monolayers as an electrocatalyst for the HCOOH oxidation / M.D. Obradovic, S.L. Gojkovic // J. Solid. State Electrochem. – 2014. – V. 18. – P. 2599 - 2607.
146. Lee H. Localized Pd overgrowth on cubic Pt nanocrystals for enhanced electrooxidation of formic acid / H. Lee, S.E. Habas, G.A. Somorjai, P. Yang // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130, № 16 – P. 5406 - 5407
147. Llorca M.J. Formic acid oxidation on Pd_{ad} + Pt (100) and Pd_{ad} + Pt (111) electrodes / M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 376. – P. 151 - 160.
148. Zhang Z.H. Highly activity carbon-supported PdSn catalysts for formic acid electrooxidation / Z.H. Zhang [et al.] // Fuel Cells. – 2009. – V. 9. – P. 114 – 120.
149. Liu Zh. Nanostructured PdRu/C catalysts for formic acid oxidation / Zh. Liu, X. Zhang, S.W. Tay // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – P. 545 – 550.
150. Liu H.Q. Probing ultrathin one-dimensional Pd-Ni nanostructures as oxygen reduction reaction catalysts // H.Q. Liu [et al.] // ACS Catal. – 2014. – V. 4. – P. 2544 – 2555.

151. Zhang G.J. Preparation of Pd-Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation / G.J. Zhang [et al.] // *Appl. Catal.* – 2011. – V. 102. – P. 614 – 619.
152. Wang X. Carbon-supported Pd–Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell / X. Wang [et al.] // *J. of Power Sources.* – 2008. – V. 175, № 2. – P. 784 – 788.
153. Ma Y. The interaction of CO with PdAg/Pd(111) surface alloys--a case study of ensemble effects on a bimetallic surface / Y. Ma, T. Diemant, J. Bansmann, R. J. Behm // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2011. – V. 13, № 22. – P. 10741-10754.
154. Meng F. HCOOH dissociation over the Pd-decorated Cu bimetallic catalyst: The role of the Pd ensemble in determining the selectivity and activity / F. Meng, M. Yang, Z. Li, R. Zhang // *Applied Surface Science.* – 2020. – V. 511, № 145554. – P. 1 – 14.
155. Wang F. Ionic-exchange immobilization of ultra-low loading palladium on a rGO electro-catalyst for high activity formic acid oxidation / F. Wang, H. Xue, Z. Tian, W. Xing, L. Feng // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8, № 33. – P. 18619 - 18625.
156. McKeehan L. W. The Crystal Structure of Silver-Palladium and Silver-Gold Alloys / L. W. McKeehan // *Physical Review.* – 1922. – V. 20, № 5. – P. 424-432.
157. Karakaya I. The Ag-Pd (silver-palladium) system / I. Karakaya, W.T. Thompson // *Bull. of Alloy Phase Diagrams.* – 1988. – V. 9, № 3. – P. 237-243.
158. Щеблыкина Г. Е. Измерение фактора шероховатости поверхности Ag, Аусталлов / Г. Е. Щеблыкина, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // *Электрохимия.* – 1998. – Т. 34, № 8. – С. 844-847.
159. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия: Учебник для вузов.* - М.: Химия. – 2001. – 624 с.
160. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа.* – М.: Мир. – 1974. – 552 с.

161. Красников Г. Е., Нагорнов О. В., Старостин Н. В. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics. - М.: НИЯУ МИФИ. - 2012. - 184 с.
162. Tamman G. Behaviour of gold and its alloys with silver and copper toward nitric and sulphuric acid // G.Tamman, E. Brauns // Z. Anorg. Chem. – 1931. – V. 200, № 1. – P. 209 – 231.
163. Козадеров О.А. Кинетика гетерогенной нуклеации палладия при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов / О.А. Козадеров, А.В. Дорохов, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 189 – 196.
164. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М. : Янус, 1997. – 384 с.
165. Введенский А.В. Кинетика окисления серебра в нитратном растворе / А.В. Введенский, Ю.А. Стекольников, Н.М. Тутукина, И.К. Маршаков // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 12. – С. 1646 - 1650.
166. Pourbaix M. J. N. Electrochemical properties of the platinum metals / M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, N. de Zoubov // Platinum Metals Rev. – 1959. – V. 3, № 3. – P. 100 - 106.
167. Nolen T.R. The transient diffusion-limited current to a sinusoidal wall. Extension of the Cottrell equation / T.R. Nolen, P.S. Fedkiw // J. Electroanal. Chem. – 1989. – V. 258, № 2. – P. 265 – 280.
168. Capon A. The effect of strong acid on the reactions of hydrogen and oxygen on the noble metals. A study using cyclic voltammetry and a new teflon electrode holder / A. Capon, R. Parsons / J. Electroanal.Chem. – 1972. – V. 39, № 2. – P. 275 – 286.
169. Seland F. Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes / F. Seland, R. Tunold, D.A. Harrington / Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. – P. 3827 – 3840.

170. Seland F. Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes / F. Seland, R. Tunold, D.A. Harrington / *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53, № 23. – P. 6851 – 6864.
171. Losiewicz B. Effect of adsorbed carbon monoxide on the kinetics of hydrogen electrosorption into palladium / B. Losiewicz, L. Birry, A. Lasia / *J. Electroanal. Chem.* – 2007, № 1 - 2. – V. 611. – P. 26 – 34.
172. Miyake H. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy / H. Miyake [et al.] / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10, № 25. – P. 3662 – 3669.
173. Wang Y. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst / Y. Wang [et al.] // *J. of Power Sources.* – 2009. – V. 192. – P. 372 – 375.
174. Winkelmann J. Diffusion in Gases, Liquids and Electrolytes / J. Winkelmann // Germany: SpringerMaterials. – 2018. – P. 3605.
175. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа, Б.Н. Кабанов / М. Изд-во Моск-го ун-та. – 1952. – 319 с.
176. Электроаналитические методы. Теория и практика. Ред. Ф. Шольц. Пер. с англ. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 326 с.
177. Bockris J.M. Surface electrochemistry: a molecular level approach / J.M. Bockris, M.K. Shahed // Plenum Press.: N.-Y., London. – 1993. – 1014 p.
178. MacDonald D.D. Transient techniques in electrochemistry / D.D. MacDonald // New-York, London: Plenum Press. - 1977. – 329 P.
179. Srinivasan K.N. Studies on potential for ionization of diffused hydrogen at palladium/alkali interface // K.N. Srinivasan [et al]. – *Bulletin of Electrochemistry.* – Vol. 2, № 6. – 1986. – P. 547 – 552.
180. Установление особенностей адсорбции ПАОВ по характеру изменения бестокового потенциала водородного электрода / Е.В. Бобринская [и др.] // *Вестник ВГУ, Серия: химия, биология, фармация.* – 2007. – Т. 1. – С. 7 – 16.
181. Кирилова Л.А. Кинетика анодного окисления формальдегида на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au в щелочных растворах: дис. ... канд. хим. наук:

02.00.05 / Кирилова Лариса Александровна; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2007. – 172 с.

182. Uwitonze N. The high Tafel slope and small potential dependence of activation energy for formic acid oxidation on a Pd electrode / N. Uwitonze and [et al.] // J. Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 283, № 1. – P. 1213 – 1222.
183. Rettenmaier C. Enhanced Formic Acid Oxidation over SnO₂-decorated Pd Nanocubes / C. Rettenmaier and [et al.] // J. ACS Catal. – 2020. – Vol. 10. – P. 14540 – 14551.