

На правах рукописи



БЕДОВА ЕВГЕНИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Козадеров Олег Александрович

Официальные оппоненты: **Смирнова Нина Владимировна**
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор

Алексеевко Анастасия Анатольевна
кандидат химических наук
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «15» мая 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1 и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «__» марта 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент



О.Н. Хохлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 незапрограммированным

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 энеггонасыщенной 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 ионика 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 работы. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, аргументирована научная новизна, показана теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава содержит обзор научной литературы, в котором рассматриваются кинетические закономерности процесса селективного растворения гомогенных сплавов и перспективы его использования как метода синтеза новых электродных материалов. Отражено современное состояние проблемы морфологического развития поверхности и определения истинной площади шероховатого электрода, а также изменения электрокаталитической активности сплавов в ходе селективного растворения. Особое внимание уделено

описанию процесса электроокисления муравьиной кислоты как модельной электрокаталитической реакции.

Во **второй главе** дано описание объектов и методов исследования. Объектами исследования являются сплавы AgXPd с концентрацией палладия $X = 4, 8, 15, 30$ и 80 ат. %, которые кристаллизуются с образованием твёрдого раствора замещения. Электрохимические исследования проводились в растворах состава $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ (селективное растворение) и $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ (анодное окисление муравьиной кислоты) в стеклянных трёхэлектродных ячейках в неперемешиваемых растворах с применением компьютеризованного потенциостатического комплекса IPC-Pro-L. Значения электродных потенциалов в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Плотность тока для модифицированных сплавов рассчитана на единицу истинной (если не указано иное) поверхности электрода, представляющей собой произведение геометрической площади $S_{\text{геом}}$ на исходный фактор шероховатости $f_r(0)$ и на степень развития поверхности (относительный фактор шероховатости) $f_r(t)$.

Локальные характеристики морфологии поверхности Ag,Pd-сплавов определяли при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Solver P47PRO и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6510LV (JEOL Ltd)¹. Определение транзientа степени развития поверхности $f_r(t)$ Ag,Pd-сплавов проведено с применением нестационарных электрохимических методов: вольтамперометрически по отношению интегральных емкостей двойного электрического слоя, а также хроноамперометрически по отношению предельных токов катодного восстановления серебра на морфологически развитом и исходном электродах.

Элементный состав поверхностного слоя исследуемых сплавов определен методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи установки INCA Energy 250 (Oxford Instruments)¹.

Для установления роли шероховатости поверхности электрода в кинетике электрохимически необратимого процесса, осложненного диффузионным массопереносом (к которым относится и изучаемый в работе процесс анодного окисления HCOOH) в компьютерном пакете Comsol Multiphysics получено численное решение смешанно-кинетической задачи, описывающей электрохимическую реакцию окисления первого порядка на шероховатых поверхностях с неровностями различного типа.

В **третьей главе** описано получение морфологически высокоразвитых электродных материалов путем анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов и проведена характеристика их поверхностного слоя. Условия электрохимической модификации исследуемых сплавов выбраны на основе анализа анодных поляризационных кривых, согласно которому в кислом нитратном растворе наблюдается резкий рост анодного тока (рис. 1) по достижению критического потенциала $E_{\text{кр}}$, который облагораживается при увеличении атомной доли палладия в сплаве.

¹ Центр коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

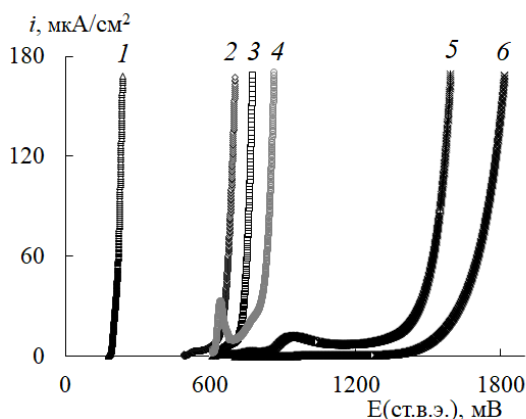


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые серебра (1), палладия (6) и сплавов Ag4Pd (2), Ag8Pd (3), Ag15Pd (4) и Ag30Pd (5), полученные в растворе 0,1M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃ (скорость сканирования 1 мВ/с).

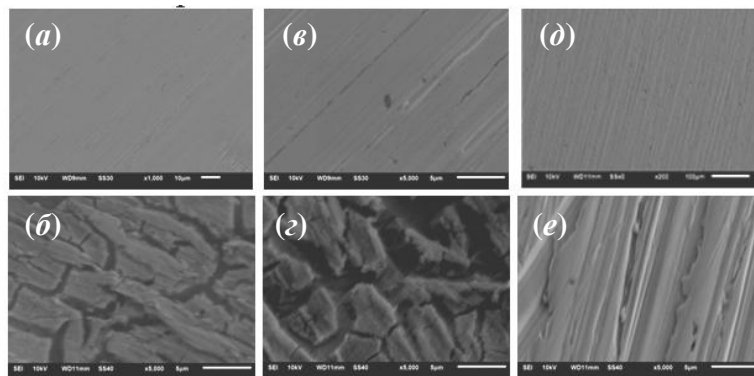


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности сплавов Ag4Pd (а,б), Ag8Pd (в,з), Ag30Pd (д,е) в исходном состоянии (а,в,д) и после анодной модификации (б,з,е), увеличение x5000. Режимы модификации: $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 186$ мВ, $q_{\text{мод}} = 500q_{\text{кр}}$ (Ag4Pd, Ag8Pd); $E_{\text{мод}} = E_{\text{кр}} + 236$ мВ, $q_{\text{мод}} = 61q_{\text{кр}}$ (Ag30Pd).

Известно, что наблюдаемое существенное увеличение тока для гомогенных сплавов, построенных на основе электроотрицательного компонента, обусловлено ускорением его СР за счет процессов фазовой перегруппировки электроположительной составляющей сплава и значительного морфологического развития поверхности электрода², условиями реализации которых является превышение критических значений анодного потенциала $E_{\text{кр}}$ и пропущенного электрического заряда $q_{\text{кр}}$ (табл. 1).

Табл. 1. Критические параметры развития поверхности Ag,Pd-сплавов в растворе 0,1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃.

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

Поэтому синтез высокоразвитых Pd-содержащих электродных материалов селективным растворением Ag,Pd-сплавов проводили в потенциостатических условиях анодной поляризации при закритических значениях электродного потенциала $E_{\text{мод}} > E_{\text{кр}}$ и пропущенного заряда $q_{\text{мод}} > q_{\text{кр}}$. В случае сплавов Ag4Pd, Ag15Pd и Ag30Pd анодную модификацию проводили при фиксированном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{кр}} = E_{\text{мод}} - E_{\text{кр}}$, варьируя пропущенный через электрод заряд $q_{\text{мод}}$. При селективном растворении сплавов Ag8Pd и Ag15Pd меняли как значение $\Delta E_{\text{кр}}$, так и заряд $q_{\text{мод}}$.

СЭМ-изображения поверхности анодно-модифицированных сплавов Ag4Pd и Ag8Pd демонстрируют существенные изменения морфологии в сравнении с исходной (рис. 2), в то время как анодное растворение сплава Ag30Pd не приводит к заметным морфологическим изменениям. По данным рентгеноспектрального микроанализа наблюдается увеличение концентрации Pd на поверхности всех

² 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.

исследуемых сплавов в ходе их селективного растворения. Однако если в случае Ag30Pd она растет на 20% (до $36 \pm 1,3$ ат.%), то для Ag8Pd – более чем в 2 раза (в среднем до $18 \pm 0,7$ ат.%), а для Ag4Pd – в 3 раза (в среднем до $12 \pm 0,5$ ат.%). При этом обогащение поверхностного слоя сплавов палладием является неравномерным: на границе кристаллитов оно наибольшее, а на планарных участках, напротив, минимально. Наряду с металлами, на поверхности также регистрируется кислород (до $20 \pm 0,5$ ат.% на выступах и трещинах), что может быть обусловлено анодным окислением палладиевой компоненты.

Эффект развития поверхности подтверждают результаты нестационарных электрохимических измерений интегральной морфологической характеристики – степени развития поверхности (или относительного фактора шероховатости) $f_r(t)$. Данный параметр показывает, во сколько раз увеличивается истинная площадь поверхности электрода после селективного растворения в зависимости от продолжительности процесса: $f_r(t) = S(t)/S(0)$. Для сплавов Ag4Pd и Ag8Pd значения $f_r(t)$, найденные двумя электрохимическими методами, в целом близки и при относительно небольших временах модификации описываются линейной функцией: $f_r(t) = 1 + const \cdot t$, где удельная скорость развития поверхности $const$ равна $0,012 \pm 0,001 \text{ c}^{-1}$ (Ag4Pd) и $0,055 \pm 0,004 \text{ c}^{-1}$ (Ag8Pd).

Данные о средней арифметической и среднеквадратичной шероховатости поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии, согласуются с результатами СЭМ и электрохимических измерений. В случае сплава Ag30Pd с относительно высоким содержанием палладия морфологическое развитие поверхности при поляризации в закритической области потенциалов не происходит. Для сплавов же с более высоким содержанием электроотрицательного компонента Ag4Pd и Ag8Pd, напротив, наблюдается увеличение среднего размера неровностей с ростом величины пропущенного заряда и превышения потенциала анодной модификации над критическим значением (рис. 3).

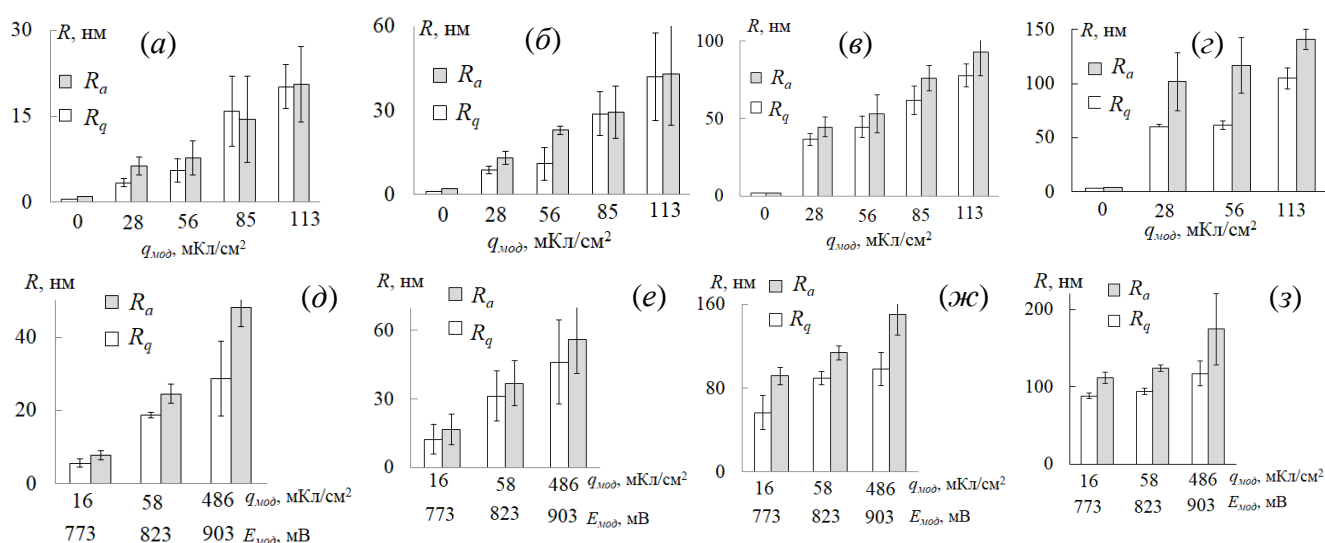


Рис. 3. Средняя арифметическая (R_a) и среднеквадратичная (R_q) шероховатость поверхности сплавов Ag4Pd (а, б, в, г) и Ag8Pd (д, е, ж, з) в зависимости от условий анодной поляризации при различных размерах зоны АСМ-сканирования: 1x1 мкм (а, д); 2x2 мкм (б, е); 10x10 мкм (в, ж); 65x65 мкм (г, з).

В четвертой главе описываются результаты численного моделирования необратимого процесса электроокисления $Red \xrightarrow{\vec{k}} Ox + ne^-$ на электродах с шероховатой поверхностью (моделируемой гармоническими функциями с характеристическим расстоянием между соседними неровностями λ) в потенциодинамических условиях поляризации. Результаты моделирования позволяют корректно учесть эффект развития поверхности электрода в кинетике процессов, осложненных нестационарной диффузией электроактивного реагента к поверхности электрода, к которым относится и исследуемый в диссертации процесс анодного окисления муравьиной кислоты.

Пространственно-временной профиль концентрации c вещества Red задавали уравнением второго закона Фика для двумерной нестационарной диффузии. Учитывали граничное условие непрерывности потока на шероховатой

границе электрод/раствор $D \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s = \vec{k}c$, где D – коэффициент диффузии. Константа

скорости стадии переноса заряда $\vec{k} = (i^0/nFc^0) \exp[(\alpha nF/RT) \cdot vt]$

пропорциональна плотности тока обмена i^0 и экспоненциально зависит от перенапряжения $\eta = vt$, которое линейно меняется во времени со скоростью сканирования потенциала $v = dE/dt$. Вольтамперограммы процесса рассчитаны как зависимости плотности тока i от перенапряжения η , а графически представлены в безразмерных Y, H -координатах, где $Y = i\lambda/nFc^0D$ (безразмерная плотность тока), $H = nF\eta/RT$ (безразмерное перенапряжение), $v = (nF\lambda^2/RTD)v$ (безразмерная скорость сканирования потенциала).

На рис. 4 представлены Y, H -вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, рассчитанные для существенно различающихся значений безразмерных скоростей сканирования потенциала v при разных значениях фактора шероховатости поверхности f_r . Видно, что кривые обладают характерным максимумом, при этом если скорость сканирования относительно мала, то высота максимума не зависит от f_r (рис. 4а). При большой скорости сканирования, напротив, выявляется четкая зависимость высоты пика от фактора шероховатости (рис. 4б).

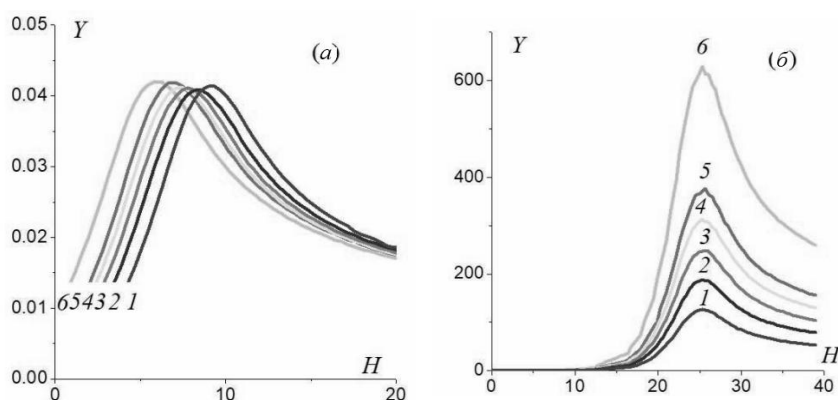


Рис. 4. Вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, протекающего на поверхности гофрированного электрода с синусоидальной формой микронеровностей и фактором шероховатости $f_r = 1$ (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5), 5 (6), рассчитанные при $v = 0,0141$ (а) и 141000 (б).

Наблюдаемое различие в потенциодинамическом поведении рассматриваемой системы можно объяснить, анализируя концентрационное поле диффузанта вблизи электрода. При медленном сканировании потенциала к моменту достижения пика тока фронт диффузии успевает распространиться достаточно глубоко в раствор и становится практически плоским (рис. 5а). Высота неровностей электрода оказывается намного меньше толщины сформировавшегося диффузионного слоя. Как следствие, фактор шероховатости поверхности не влияет на силу тока. Если же скорость сканирования велика, то по достижению пикового значения тока фронт диффузии распространяется вглубь раствора на весьма незначительное расстояние (рис. 5б). В таком случае фронт диффузии повторяет профиль шероховатой поверхности, а высота неровностей значительно больше толщины диффузионного слоя. Именно поэтому диффузионный поток электрохимически активного вещества и сила тока пропорциональны фактору шероховатости.

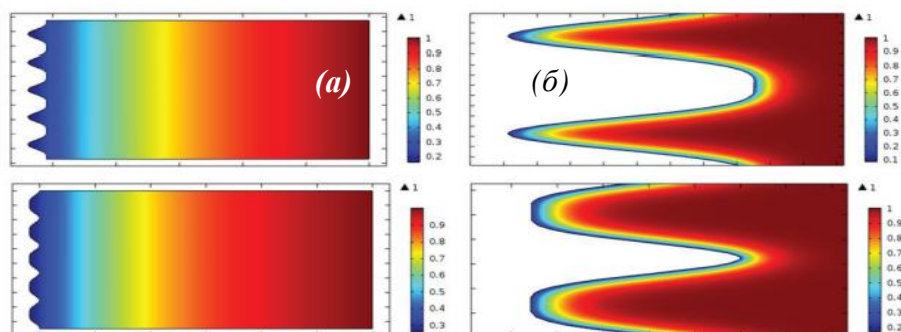


Рис. 5. Концентрационное поле диффузанта в растворе вблизи шероховатой поверхности различного гармонического типа к моменту достижения максимума тока при $f_r = 2$ и $\nu = 0,0141$ (а) и 141000 (б).

Показательными являются зависимости силы тока и перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости сканирования, построенные в критериальных для вольтамперометрии $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ - и $H_{\max}, \lg \nu$ -координатах (рис. 6). Видно, что при протекании процесса на электроде с фактором шероховатости $f_r > 1$ классический критерий вольтамперометрии – линейность $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ - и $H_{\max}, \lg \nu$ -зависимостей – в целом нарушается.

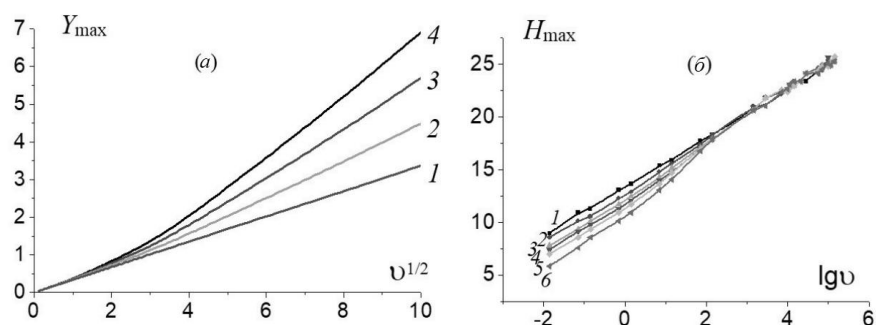


Рис. 6. Критериальные зависимости тока (а) и перенапряжения (б) максимума для идеально гладкой плоской (1) и синусоидальной (2)–(6) поверхности электрода при значениях фактора шероховатости $f_r = 1,5$ (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5), 5 (6).

Зависимости $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ при $\nu < 1$ при разных f_r совпадают, в то время как при $\nu > 2$ наблюдается их сильное расхождение. При этом в обоих случаях они линеаризуются и экстраполируются в начало координат. Однако если при $\nu \ll 1$ влияния фактора шероховатости не прослеживается, то при $\nu \gg 1$ наклон $Y_{\max}, \nu^{1/2}$ -зависимости пропорционален фактору шероховатости поверхности электрода. В

свою очередь, перенапряжение максимума H_{\max} только в случае идеально гладкой плоской поверхности электрода линейно зависит от логарифма скорости сканирования во всем интервале значений ν . 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.

На рис. 7 показаны транзиенты функции шероховатости ϕ , равной отношению токов пика на шероховатом и плоском электродах и рассчитанной в широком диапазоне безразмерных времен, отвечающих достижению вольтамперометрического максимума $\tau_{\max} = Dt_{\max}/\lambda^2$. В случае, когда $\tau_{\max} < 10^{-2}$ (что отвечает высоким скоростям сканирования потенциала), функция шероховатости равна фактору шероховатости $\phi = f_r$. Если же $\tau_{\max} > 50$, когда скорость сканирования потенциала мала, то $\phi = 1$.

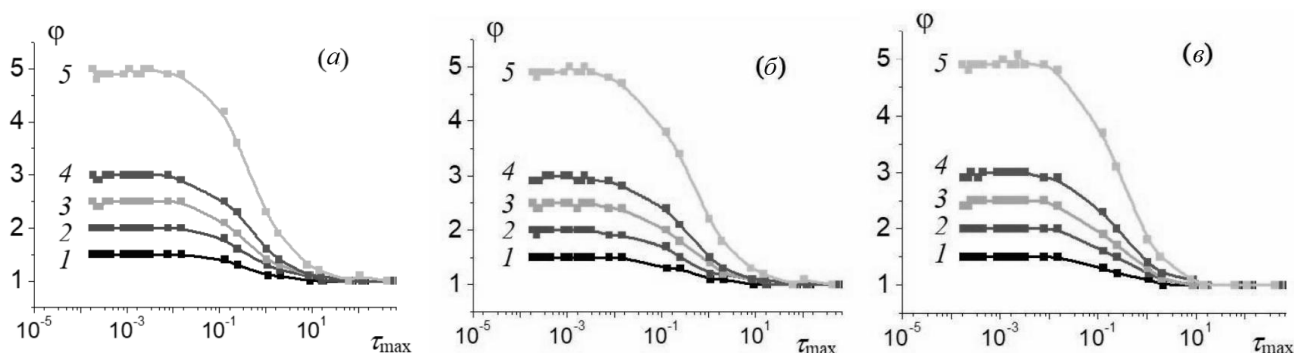


Рис. 7. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидальной (а), пилообразной (б) и состоящей из одиночных выступов (в) поверхностей при значениях фактора шероховатости $f_r = 1,5$ (1), 2 (2), 2,5 (3), 3 (4), 5 (5).

Таким образом, в условиях относительно быстрого сканирования потенциала учет шероховатости поверхности электрода при изучении кинетики необратимого электрохимического процесса, осложненного диффузионным массопереносом, является обязательным и сводится к делению силы тока на f_r . Если же скорость сканирования потенциала относительно мала, то коррекция тока в максимуме вольтамперограммы на шероховатость электрода не требуется.

В пятой главе изучается кинетика электроокисления (ЭО) муравьиной кислоты на модифицированных сплавах системы Ag-Pd с применением нестационарных электрохимических методов: вольтамперометрии и хроноамперометрии. В используемых условиях потенциодинамического эксперимента ток максимума достигается к моменту, когда диффузионный слой является практически плоским. Действительно, с учетом значения коэффициента диффузии муравьиной кислоты ($D = 1,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с), среднего расстояния между неровностями, найденного по данным АСМ ($\lambda \approx 2$ мкм) для скоростей сканирования, используемых в работе ($\nu < 0,5$ В/с) параметр $\nu < 0,06$, поэтому плотность тока пика пропорциональна не истинной, а геометрической площади электрода (рис. 5а). По этой причине поправку на фактор шероховатости и степень развития поверхности при построении вольтамперограмм не вводили.

Анализ вольтамперограмм процесса на палладии Pd и немодифицированных Ag,Pd-сплавах с различным содержанием серебра показывает, что токи окисления регистрируются в области потенциалов 100÷800 мВ, причем только при объемной атомной доле Pd не менее 80 ат.% (рис. 8). На сплавах же с большим содержанием Ag и на серебре анодное окисление муравьиной кислоты не происходит. На анодной кривой палладия регистрируются два максимума: A₁ при 0,35 В и слабо выраженный A₂ в области потенциалов 0,7÷0,9 В. Согласно литературным данным³ первый максимум A₁ отвечает механизму прямого электроокисления (дегидрирования) муравьиной кислоты: $\text{НСООН} \rightarrow \text{СО}_2 + 2\text{Н}^+ + 2\text{е}^-$. В области пика A₂ происходит дегидратация по реакции $\text{НСООН} = \text{СО}_{\text{адс}} + \text{Н}_2\text{О} = \text{СО}_2 + 2\text{Н}^+ + 2\text{е}^-$ с образованием стабильных промежуточных частиц $\text{СО}_{\text{адс}}$, блокирующих поверхность электрода. Зависимость тока пика от концентрации муравьиной кислоты в интервале от 0,1 до 1 М при потенциале 0,3 В линеаризуется в логарифмических координатах с наклоном $\text{d}lg i / \text{d}lg c = 0,99 \pm 0,03$, что соответствует первому порядку реакции.

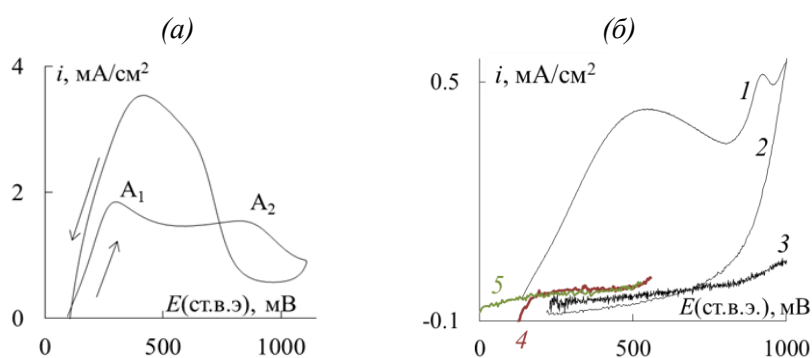


Рис. 8. (а) – Циклическая вольтамперограмма на Pd при $\nu = 100$ мВ/с и (б) – анодные вольтамперограммы на Ag₈₀Pd (1), Ag₅₀Pd (2), Ag₃₀Pd (3), Ag₈Pd (4) и Ag (5) при $\nu = 10$ мВ/с, полученные в 0,05 М H₂SO₄ + 1 М НСООН.

На анодной кривой модифицированных Ag,Pd-сплавов, в отличие от палладия, наблюдается один максимум тока, область потенциалов которого отвечает механизму прямого электроокисления НСООН. Вероятно, в присутствии серебра снижается адсорбционная способность поверхности сплава по отношению к интермедиатам ЭО НСООН, вследствие чего повышается вклад реакции дегидрирования в брутто-процесс. Кроме того, на модифицированных Ag,Pd-сплавах выявляются более высокие токи электроокисления муравьиной кислоты в сравнении с Pd (рис. 9).

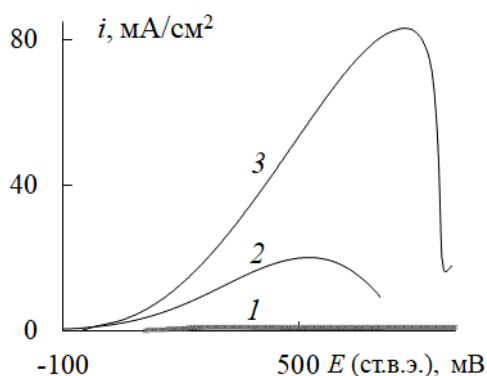


Рис. 9. Анодные вольтамперограммы Pd (1) и сплавов Ag₄Pd (а) и Ag₈Pd (б) в 0,05 М H₂SO₄ + 1 М НСООН при $\nu=50$ мВ/с. Режимы модификации сплавов: $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл (Ag₄Pd); $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл (Ag₈Pd).

³ 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.

Данный эффект сильно зависит от электрического заряда $q_{\text{мод}}$, пропущенного через Ag,Pd-электрод при его предварительной модификации селективным растворением (рис. 10). При увеличении $q_{\text{мод}}$ скорость электроокисления HCOOH возрастает и регистрируемые токи в целом выше, чем на Pd. Так, для режима модификации сплава Ag₄Pd при максимальных потенциале $E_{\text{мод}} = 888$ мВ и заряде $q_{\text{мод}} \cong 500q_{\text{кр}}$ высота тока пика в несколько раз выше, чем для чистого Pd.

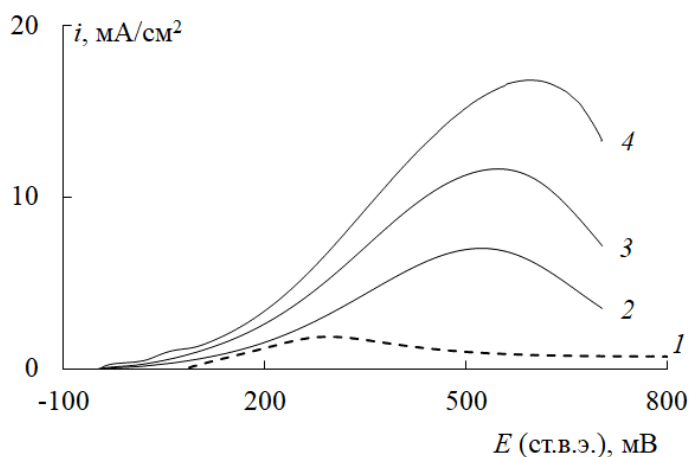


Рис. 10. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0,5 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH при $v = 10$ мВ/с на Pd (1) и сплаве Ag₄Pd, подвергнутом анодной модификации (2-4) в 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ + 0,001 М AgNO₃ при анодном потенциале $E_{\text{мод}} = 888$ мВ и разных пропущенных зарядах $q_{\text{мод}} = 96$ (2), 193 (3) и 241 мКл/см² (4).

Немаловажной является и роль потенциала селективного растворения Ag,Pd-сплава $E_{\text{мод}}$ в значении скорости электроокисления HCOOH. Действительно, если $E_{\text{мод}} < E_{\text{кр}}$, то муравьиная кислота вообще не подвергается анодной деструкции, а на i,E -кривой регистрируется лишь рост тока, отвечающий закритическому СР серебра (рис. 11, кривые 1 и 2). Напротив, при условии $E_{\text{мод}} > E_{\text{кр}}$ формируется характерный максимум токов в области потенциалов, отвечающих электроокислению муравьиной кислоты. Так, для модифицированного сплава Ag₁₅Pd заметные скорости ЭО HCOOH регистрируются только при $E_{\text{мод}} \geq 830$ мВ, а увеличение потенциала модификации всего на 10 мВ приводит к повышению скорости процесса окисления муравьиной кислоты в 2 раза (рис. 11).

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

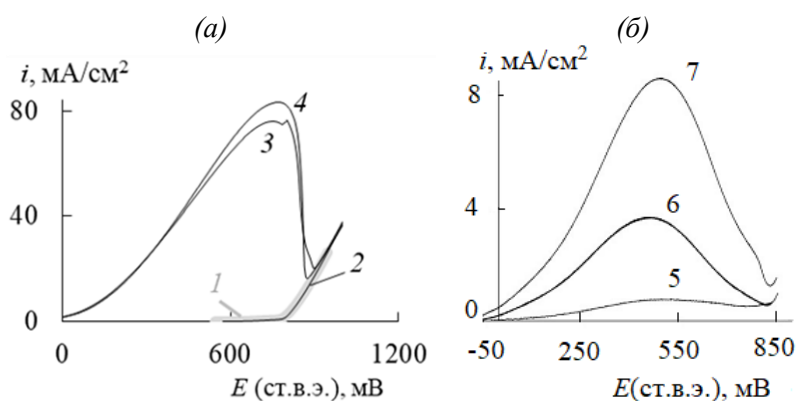


Рис. 11. Анодные вольтамперограммы, полученные в 0,05 М H₂SO₄ + 1 М HCOOH при $v = 50$ мВ/с на сплавах Ag₈Pd (а) и Ag₁₅Pd (б), подвергнутых 10-минутной анодной модификации в 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ + 0,001 М AgNO₃ при $E_{\text{мод}} = 673$ (1), 773 (2), 873 (3) и 903 мВ (4) для Ag₈Pd (а) и $E_{\text{мод}} = 830$ (5), 840 (6), 850 (7) для Ag₁₅Pd (б).

Для сплава Ag₃₀Pd при растворении в закритической области потенциалов не происходит значительного морфологического развития поверхности. Однако в результате ионизации серебра поверхность электрода, безусловно, изменяется: СР приводит к формированию дефектного кристаллического поверхностного слоя, обогащенного палладием, который характеризуется повышенной электрокаталитической активностью в отношении ЭО муравьиной кислоты. Действительно, если на сплаве Ag₃₀Pd в исходном состоянии НСООН электрохимически устойчива, то после модификации регистрируются заметные токи электроокисления (рис. 12).

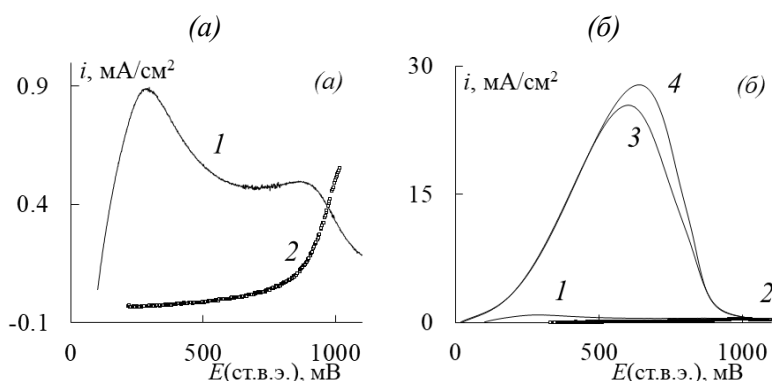


Рис. 12. Анодные вольтамперограммы, полученные в 0,05 М Н₂SO₄ + 1 М НСООН при $v = 10$ мВ/с на Pd (1) и сплаве Ag₃₀Pd в исходном (2) и модифицированном состоянии (3, 4). Режимы модификации: раствор 0,1 М КNO₃ + 0,001 М НNO₃ + 0,001 М AgNO₃, анодный потенциал $E_{\text{мод}} = 1573$ мВ, пропущенный заряд $q_{\text{мод}} = 283$ (3), 566 (4) мКл/см².

Сравнительный анализ вольтамперометрических данных ЭО НСООН в критериальных координатах Рендлса-Шевчика дополнительно подтверждает, что скорость процесса на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах заметно выше, чем на компактном палладии (рис. 13).

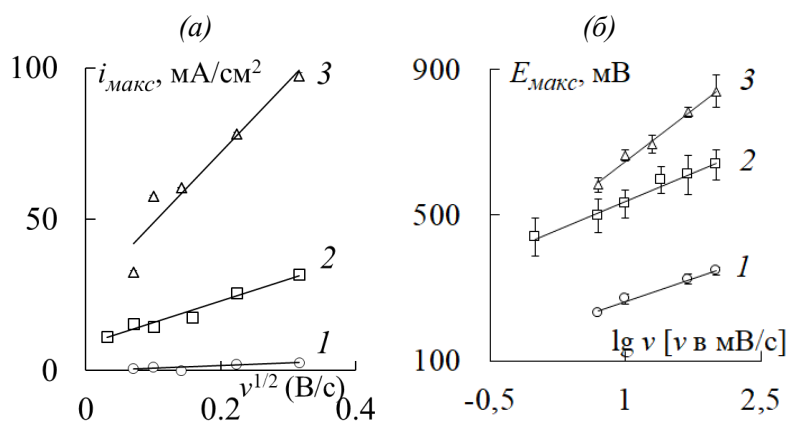


Рис. 13. Критериальные зависимости плотности тока (а) и потенциала (б) вольтамперометрического максимума для компактного Pd (1) и модифицированных сплавов Ag₄Pd (2) и Ag₈Pd (3). Режимы модификации: 0,1М КNO₃ + 0,001М НNO₃ + 0,001М AgNO₃, $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (Ag₄Pd); $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (Ag₈Pd).

Данный эффект 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 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, 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.

Ток электроокисления муравьиной кислоты повышается при увеличении скорости сканирования потенциала (рис. 13). Потенциал максимума $E_{\text{макс}}$ при этом смещается в положительную область, что указывает на то, что стадия переноса заряда является необратимой. Критериальные зависимости Рендлса-Шевчика (плотности тока максимума $i_{\text{макс}}$ от квадратного корня из скорости сканирования потенциала v) являются линейными, при этом $i_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимость не экстраполируется в начало координат. Совокупность этих данных свидетельствует о реализации смешанно-кинетического режима процесса окисления кислоты при потенциодинамической поляризации.

Для установления кинетических закономерностей электроокисления муравьиной кислоты на Pd и Ag,Pd-сплавах получена серия анодных хроноамперограмм при разных потенциалах в окрестности вольтамперометрического максимума (рис. 14). В отличие от вольтамперометрии, при построении хроноамперограмм плотность тока рассчитывали на единицу истинной площади поверхности электрода, поскольку основной задачей потенциостатических измерений являлось определение парциальной скорости кинетической стадии исследуемого процесса, которая всегда должна быть нормирована на истинную площадь поверхности.

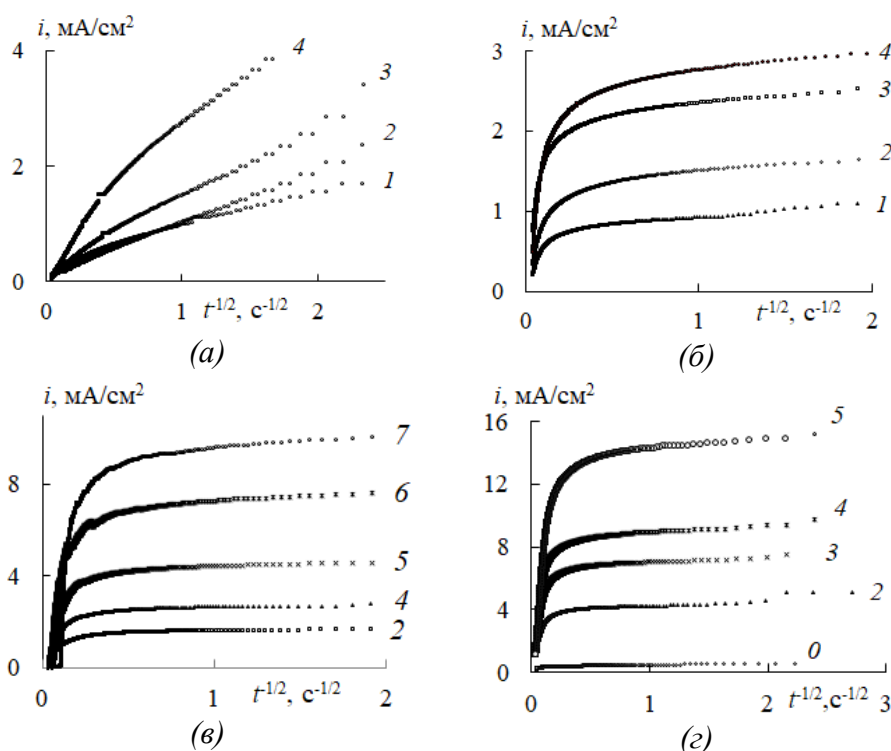


Рис.14. Хроноамперограммы, полученные в 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М HCOOH при потенциалах $E = 252$ (1), 302 (2), 352 (3), 402 (4), 502 (5), 602 (6) и 702 мВ (7) на Pd (а) и сплавах Ag4Pd (б), Ag8Pd (в) и Ag30Pd (г), анодно-модифицированных в растворе 0,1 М $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$ М $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$ М AgNO_3 при $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (Ag4Pd), $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (Ag8Pd) и $E_{\text{мод}} = 1573$ мВ, $q_{\text{мод}} = 283$ мКл/см² (Ag30Pd).

В коттрелевых координатах кривые характеризуются наличием начального протяженного участка слабого спада тока, сменяющегося резким снижением. Такая форма хроноамперограмм свидетельствует о выраженной нестационарности процесса и реализации смешанно-кинетического контроля, когда диффузионный массоперенос осложнён некоторой кинетической стадией (например, переноса заряда или химической реакции). Это согласуется с вольтамперометрическими данными: экспериментальная $i_{\text{макс}} \nu^{1/2}$ -зависимость не экстраполируется в начало координат (рис. 13а), что можно объяснить наличием недиффузионной стадии брутто-процесса ЭО НСООН. Для определения ее скорости с целью выявления собственно электрокаталитического эффекта анодной модификации начальные участки кривых спада тока перестраивали в координатах $i-t^{1/2}$, отвечающих режиму смешанной кинетики, когда кинетическая стадия осложнена объемной диффузией. Оказалось, что при малых временах опытные $i, t^{1/2}$ -зависимости действительно линейны, что позволило методом экстраполяции найти значения кинетических токов $i(0)$. С ростом потенциала кинетический ток $i(0)$ увеличивается для всех изученных электродных систем.

Соответствующие тафелевы зависимости $i(0)$ от анодного потенциала электроокисления для Pd электрода и модифицированных сплавов Ag4Pd, Ag8Pd и Ag30Pd приведены на рис. 15.

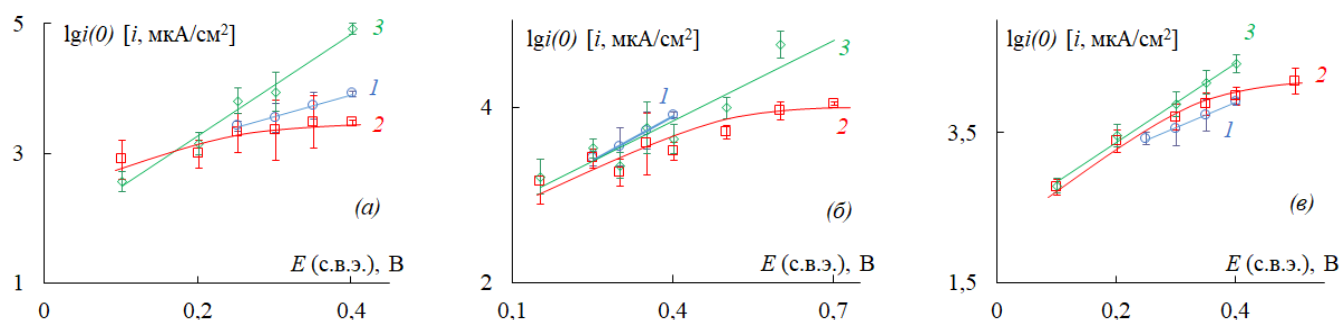


Рис. 15. Тафелевы зависимости, полученные в 0,05 М H_2SO_4 + 1 М НСООН на Pd (1) и сплавах Ag4Pd (а), Ag8Pd (б) и Ag30Pd (в), анодно-модифицированных в 0,1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при: $E_{\text{мод}} = 888$ мВ, $q_{\text{мод}} = 241$ мКл/см² (а); $E_{\text{мод}} = 903$ мВ, $q_{\text{мод}} = 416$ мКл/см² (б); $E_{\text{мод}} = 1573$ мВ, $q_{\text{мод}} = 283$ мКл/см² (в). Кривые 2 - не скорректированы, 3 - скорректированы на предельный ток химической стадии ЭО НСООН.

Зависимости для компактного палладия и сплава Ag80Pd линейны в $\lg i(0), E$ -координатах, в то время как для модифицированных Ag,Pd-сплавов линейный тафелев участок сменяется выходом на предельный ток $i_{\text{хим}}^{\text{пред}}$, который, вероятно, характеризует скорость химической стадии, скорее всего, диссоциативной хемосорбции молекулы муравьиной кислоты $\text{НСООН} \rightarrow \text{НСОО}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$ с образованием адсорбированного водорода, предшествующей его дальнейшей электрохимической ионизации $\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$. Действительно, в исследуемой области потенциалов пика A_1 на палладии наиболее вероятным электрохимическим процессом является ионизация атомарного водорода⁴.

⁴ 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.

Дополнительным обоснованием включения хемосорбционной стадии в общий маршрут ЭО НСООН является смещение стационарного потенциала палладиевого электрода в сторону отрицательных значений с увеличением концентрации муравьиной кислоты. Такое изменение бестокового потенциала обусловлено, согласно литературным данным, изменением активности адсорбированной воды в ходе ее вытеснения муравьиной кислотой с поверхности металла⁵.

Истинная скорость $i(0)_{\text{ист}}$ кинетически необратимой электрохимической стадии процесса ЭО НСООН, не искаженная вкладом предшествующей химической стадии, найдена корректировкой опытных значений кинетических токов $i(0)$ на предельное значение $i_{\text{хим}}^{\text{пред}}$:

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

Скорректированные тафелевы зависимости $\lg i(0)_{\text{ист}}$ от E (рис. 15) для модифицированных сплавов Ag4Pd, Ag8Pd и Ag30Pd линеаризуются во всем интервале исследуемых электродных потенциалов.

При этом на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах истинная скорость кинетической стадии ЭО НСООН оказалась выше, чем на Pd. Учитывая, что содержание палладия на поверхности анодно-модифицированных 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.

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

⁵ Установление особенностей адсорбции ПАОВ по характеру изменения бестокового потенциала водородного электрода / Е. В. Бобринская, А. В. Введенский, Т. В. Карташова, Л. А. Кирилова // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2007. – № 1. – С. 7-16.

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.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

*Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК
для размещения материалов диссертаций*

1. **Bedova E.V.** Kinetics of formic acid electrooxidation on anodically modified silver–palladium alloys / E.V. Bedova, O.A. Kozaderov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – V. 60, №3. – P. 233-243.

2. **Bedova E.V.** Electrochemical oxidation of formic acid on the surface of an anodically modified Ag₁₅Pd alloy / E.V. Bedova, E.A. Tonkikh, O.A. Kozaderov // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]. – 2020. – V. 22, №2. – P. 204-210.

3. **Bedova E.V.** Voltamperometry of a kinetically irreversible electrochemical process on a rough electrode / E.V. Bedova, D.I. Kolganova, O.A. Kozaderov // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]. – 2020. – V. 22, №2. – P. 211-218.

4. **Бедова Е.В.** Кинетика электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавах / Е.В. Бедова, О.А. Козадеров // Электрохимическая энергетика. – 2018. – Т. 18, №3. – С. 141-154.

5. **Bedova E.V., Grechkina M.V., Kozaderov O.A.** Local parameters of the surface roughness of electrochemically dealloyed Ag-Pd alloys / E.V. Bedova, M.V. Grechkina, O.A. Kozaderov // Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy [Condensed Matter and Interphases]. – 2018. – V. 20, № 4. – P. 545-552.

6. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Развитие поверхности при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов / Е.В. Иконникова (Бедова), М.В. Гречкина, О.А. Козадеров // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 1 – С. 34-37.

Другие научные статьи

7. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Морфологическое развитие поверхностного слоя сплавов системы Ag-Pd при анодном селективном растворении / Е.В. Иконникова (Бедова), М.В. Гречкина, А.М. Возгорьков, О.А. Козадеров // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: II международная конференция молодых учёных. Сборник статей. – 2014. – Т. 1. - С. 303 - 308.

Тезисы докладов

8. Dealloyed silver- and copper-palladium electrode materials: kinetics of synthesis and electrocatalytic activity in formic acid electrooxidation / O. Kozaderov, **E. Bedova**, F. Vdovenkov // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes-2023: International Conference: Conference Proceedings. Sochi. 22-27 May. 2023. P. 141 - 142.

9. Роль развития поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов в кинетике электроокисления муравьиной кислоты / **Е. В. Бедова**, О. А. Козадеров // Электрохимия и коррозия металлов и сплавов : материалы Всероссийской конференции с международным участием : посвящается 110-летию со дня рождения А. Я. Шаталова, 95-летию со дня рождения И. К. Маршакова. г. Воронеж. 4-5 октября 2023. С. 68 – 69.

10. Кинетика синтеза и электрокаталитическая активность анодно-модифицированных Cu,Pd- и Ag,Pd-сплавов / О.А. Козадеров, **Е.В. Бедова**, Ф.А. Вдовенков // Сборник тезисов докладов: Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием Электрохимия-2023, г. Москва. 23-27 октября 2023. С. 68 – 69.

11. **Бедова Е.В.** Кинетика электрохимической деструкции муравьиной кислоты на поверхности серебряно-палладиевого сплава, подвергнутого селективному растворению серебра / Е.В. Бедова, Е.А. Тонких, О.А. Козадеров // Тезисы докладов 19-го Всероссийского совещания с международным участием «Электрохимия органических соединений»: ЭХОС-2018. г. Новочеркасск. 3-6 октября 2018. С. 51 – 52.

12. **Бедова Е.В.** Анодный синтез и электрокаталитическая активность сплавов системы Ag-Pd с морфологически развитым поверхностным слоем / Е.В. Бедова, О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Сборник тезисов докладов 13-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». г.Черноголовка. 27 июня - 1 июля 2016.

13. **Бедова Е.В.** Anodic synthesis and electrocatalytic activity of nanoporous palladium [Электронный ресурс] / Е.В. Бедова, О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Second International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion. Lake Bostal, Germany, 23-27 September 2016. P. 44. – Режим доступа: <https://www.tuhh.de/sfb986/symposium-2016.html>

14. **Бедова Е.В.** Морфологическое развитие поверхностного слоя Ag,Pd-сплавов при анодном селективном растворении / Е.В. Бедова, О.А. Козадеров, А.В. Введенский, М.В. Гречкина, А.М. Возгорьков // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015: материалы VII Всерос. конф. г. Воронеж. 10-13 ноября 2015. – С. 76 – 77.

15. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Электроокисление муравьиной кислоты на компактном палладии и анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах в кислом сульфатном растворе [Электронный ресурс] / Е.В. Иконникова (Бедова), О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Менделеев – 2014: VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии: тезисы докладов. г. Санкт-Петербург. 1-4 апреля 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

16. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на Ag,Pd-сплавах с высокоразвитым поверхностным слоем / Е.В. Иконникова (Бедова), О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Теория и практика современных электрохимических производств: III Международная научно-практическая конференция: сборник тез. док. г. Санкт-Петербург. 17–19 ноября 2014. – С. 39.

17. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Электроокисление муравьиной кислоты на компактном палладии и анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах в кислом сульфатном растворе [Электронный ресурс] / Е.В. Иконникова (Бедова), О.А. Козадеров // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013». г. Москва. 8-12 апреля 2013. – Режим доступа: https://lomonosov-vsu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2349.html.

18. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Электроокисление муравьиной кислоты на компактном и анодно-модифицированном палладии в кислом сульфатном растворе / Е.В. Иконникова (Бедова), О.А. Козадеров // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: IV Междунар. науч.-техн. конф, тез. докл. г. Плес, Ивановская обл. 17-21 сентября 2012. – С. 20.

19. **Иконникова (Бедова) Е.В.** Анодное окисление HCOOH на палладии и анодно-модифицированном сплаве Ag₈Pd в кислом сульфатном растворе / Е.В. Иконникова (Бедова), О.А. Козадеров // Физ.-хим. процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012: материалы VI Всерос. конф. г. Воронеж. 15-19 октября 2012. – С. 65 - 66.