

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

М.А. Чоба¹, В.А. Сафонов¹, Ю.К. Алешин²

¹Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет

²Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет
machoba@mail.ru

Поверхностный состав металлических сплавов обычно отличается от объемного. «Движущие силы» и механизм процесса самопроизвольного избирательного концентрирования отдельных компонентов сплавов в поверхностном слое (поверхностная сегрегация) представляют очевидный интерес для теории и практики. С появлением современных методов исследования поверхности сплавов на границе с вакуумом, прежде всего, таких как РФЭС и ОЖЕ, это явление подробно исследуется во многих лабораториях мира. Существенно более сложными для экспериментальных и теоретических исследований механизма процесса поверхностной сегрегации являются границы раздела сплавов с растворами электролитов. При этом следует отметить, что именно эффекты поверхностной сегрегации на границе сплавов с электролитами определяют особенности их электрокаталитического и коррозионного поведения, а также являются ответственными за протекающие во времени процессы модификации структуры, электрических, оптических и других свойств поверхности металлов и т.д.

В представленной работе дан обзор результатов, демонстрирующих возможности кооперативного подхода к исследованию механизма и кинетики процессов поверхностной сегрегации, реализующихся на границе *in situ* обновляемой поверхности электродов из бинарных сплавов с растворами электролитов. Используются методы импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и Оже-электронной спектроскопии.

В качестве объектов исследования выбраны сплавы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, в которых реализуется образование интерметаллических соединений (Ag-Sn (рис. 1) и Au-Sn). Важно отметить, что в указанных сплавах основной по составу компонент характеризуется существенно большей величиной удельной поверхностной энергии, чем другой, присутствующий в сплаве в виде малой добавки (Sn). В данных системах после механического среза тонкого (~10 мкм) слоя металла, контактирующего с электролитом, т.е., уравнивания по величине объемного и поверхностного составов сплава, при комнатных температурах имеют место «аномально» быстрые для твердого состояния процессы

(с временами релаксации порядка десятков минут) обогащения поверхности электродов атомами поверхностно-активного компонента сплавов.

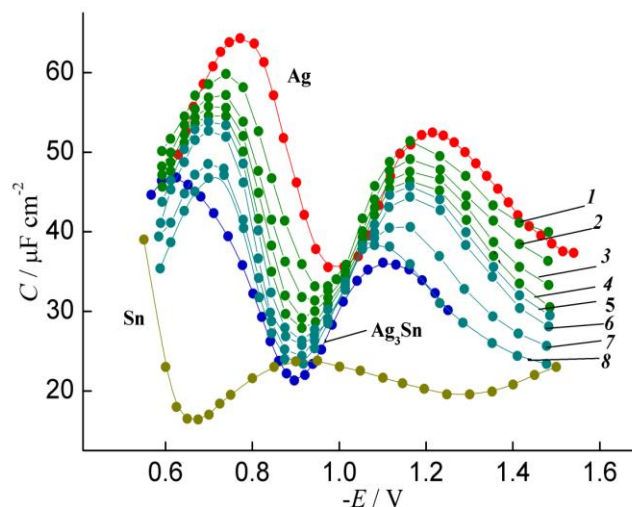


Рис.1 Экспериментальные емкостные кривые на обновляемых электродах из Ag, Sn и Ag_3Sn (3 at.% Sn) в 0.025 M NaF

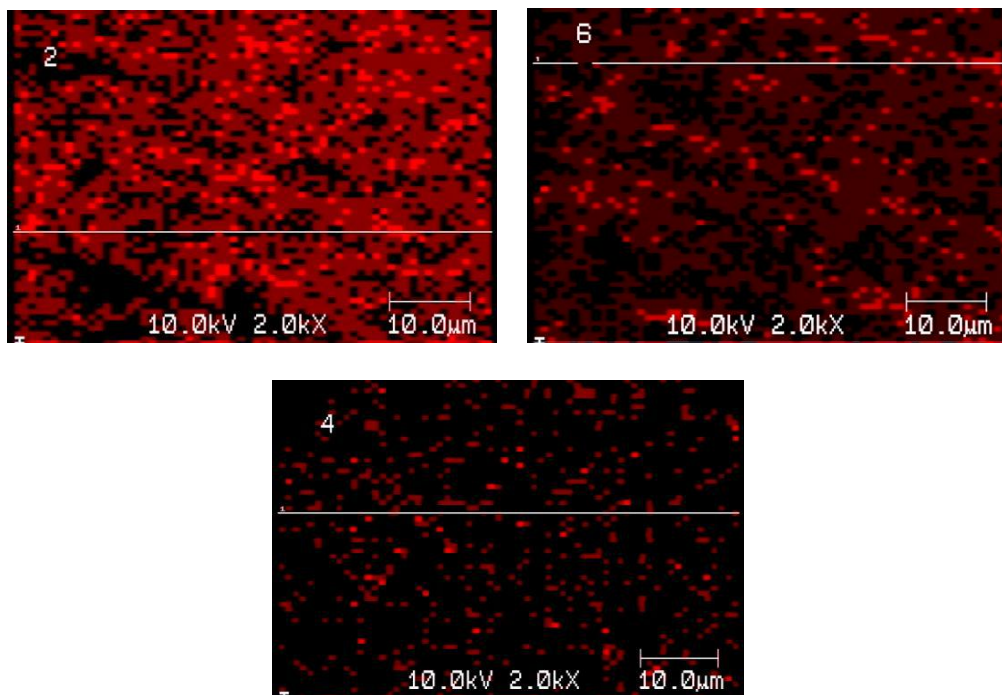


Рис 2. Результаты Оже-электронной спектроскопии Au-Sn 700 часов, 150 часов, 15 мин
Поверхность сплава Au-Sn после бомбардировки поверхности ионами аргона.

Показано, что скорость процессов сегрегации существенно зависит от электрохимических параметров исследуемых систем. Предложен механизм, позволяющий вполне удовлетворительно интерпретировать особенности кинетики протекающих в металлической фазе процессов формирования равновесной границы раздела исследованных сплавов

с электролитом. Данный механизм включает в себя две стадии: первый – быстрый диффузионный выход атомов поверхностно активного компонента сплава (Sn) из объема в поверхностный слой и второй – более медленную стадию, связанную с формированием интерметаллидо- подобного соединения в поверхностном слое. Результаты проведенных исследований эффектов сегрегации на границе сплав-электролит сопоставлены с данными Оже-спектроскопии (рис. 2) и РФЭС для границы тех же сплавов с вакуумом. Предложена и обоснована модельная интерпретация механизмов экспериментально наблюдаемых эффектов для перечисленных выше типов сплавов.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 12-03-01027а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Safonov V. A., Choba M. A., Seropegin Yu. D., // J. Electroanal. Chem. 2003. V.552. P.153.
2. V. A. Safonov, M. A. Choba, M. I. Buleev, Russ. J. Electrochem. 2012. V.48. P.165.