

УДК 544.653

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА Ag(I) НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd

© 2024 г. И. А. Белянская^a, М. Ю. Бочарникова^a, С. Н. Грушевская^a *,
О. А. Козадеров^a, А. В. Введенский^a, С. В. Канныкин^a

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Оксид серебра (I) рассматривается как один из перспективных материалов для фотоэлектрохимических технологий, поскольку характеризуется оптимальным значением ширины запрещенной зоны, относительно невысокой стоимостью и широким спектром способов получения. Однако такие его характеристики, как квантовая эффективность, параметры морфологии и кристаллической структуры, требуют оптимизации, которую можно достичь, применяя наиболее подходящий способ получения материала. Одним из достаточно простых способов является анодное окисление серебра или его сплавов в щелочной среде, позволяющее получать оксидные фазы контролируемого состава и с прогнозируемыми свойствами за счет варьирования концентрации компонентов сплава и режима электролиза. Цель данной работы — выявление особенностей анодного формирования и определение фотоэлектрохимических характеристик оксида серебра (I) на сплавах серебра с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН. Закономерности анодного формирования оксида Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd с атомной долей палладия от 0.05 до 0.20 в деаэрированном 0.1 М КОН исследованы нестационарными электрохимическими методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока и измерения фотопотенциала. Фазовый состав сплавов (альфа-фаза) определен по результатам рентгеновской дифрактометрии, химический состав — по результатам энергодисперсионного микроанализа. Фотоэлектрохимические параметры рассчитаны по результатам измерения фототока и фотопотенциала. Установлено, что оксид Ag(I), анодно сформированный на сплавах серебра с палладием, характеризуется *n*-типом проводимости и преобладанием донорных дефектов. На сплавах с относительно низкой концентрацией палладия (5 и 10 ат. %) формируется оксид Ag(I) с более высокой концентрацией дефектов, тогда как на сплавах с относительно высокой концентрацией палладия (15 и 20 ат. %) — с более низкой концентрацией дефектов, чем на серебре.

Ключевые слова: серебряно-палладиевые сплавы, оксид серебра, вольтамперометрия, хроноамперометрия, фототок, фотопотенциал

DOI: 10.31857/S0424857024060076, EDN: PUKUIN

ANODIC FORMATION AND PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Ag(I) OXIDE ON Ag-Pd SYSTEM ALLOYS

© 2024 I. A. Belyanskaya^a, M. Yu. Bocharnikova^a, S. N. Grushevskaya^a *,
O. A. Kozaderov^a, A. V. Vvedenskii^a, and S. V. Kannykin^a

^aVoronezh State University, Voronezh, Russia

*e-mail: sg@chem.vsu.ru

Silver(I) oxide is considered as one of the promising materials for photoelectrochemical technologies, since it is characterized by an optimal band gap, relatively low cost, and a wide range of production methods. However, its characteristics such as quantum efficiency, morphology and crystal structure parameters require optimization, which can be achieved by applying the most suitable method for obtaining the material. One of the fairly simple methods is the anodic oxidation of silver or its alloys in an alkaline medium, which makes it possible to obtain oxide phases with a controlled composition and predictable properties by varying the concentration of alloy components and electrolysis mode. The purpose of this work is to reveal the features

of anodic formation and to determine the photoelectrochemical characteristics of silver (I) oxide on silver alloys with palladium in deaerated 0.1 M KOH. The regularities of the anodic formation of Ag(I) oxide on alloys of the Ag-Pd system with an atomic fraction of palladium from 0.05 to 0.20 in deaerated 0.1 M KOH were studied by non-stationary electrochemical methods of cyclic voltammetry, chronoamperometry with synchronous recording of photocurrent, and measurement of photopotential. The phase composition of the alloys (α phase) was determined from the results of X-ray diffractometry. Chemical composition was determined by energy dispersive microanalysis. Photoelectrochemical parameters were calculated from the results of measuring the photocurrent and photopotential. It was established that the Ag(I) oxide anodically formed on silver-palladium alloys is characterized by n -type conductivity and the predominance of donor defects. On alloys with a relatively low concentration of palladium (5 and 10 at. %), Ag(I) oxide with a higher concentration of defects is formed, while on alloys with a relatively high concentration of palladium (15 and 20 at. %), with a lower concentration of defects than on silver.

Keywords: silver-palladium alloys, silver oxide, voltammetry, chronoamperometry, photocurrent, photopotential

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические системы обладают улучшенными характеристиками по сравнению с монометаллическими системами, и область их применения постоянно расширяется, в частности за счет перехода к наноразмерным материалам. Наночастицы сплавов проявляют более высокую активность по сравнению с монометаллическими наночастицами в процессах селективного окисления, фотокатализа и электрокатализа [1–3]. Одно из новых направлений применения бинарных сплавов — повышение электрокаталитических и фотокаталитических свойств полупроводниковых материалов за счет локального поверхностного плазмонного резонанса [2, 3]. Весьма перспективным в этих областях представляется сплав Ag-Pd за счет относительно низкой стоимости Ag и хороших каталитических характеристик Pd [4]. Благодаря способности эффективно поглощать водород сплавы Ag-Pd применяются как катализаторы катодной реакции выделения водорода, как эффективные материалы для очистки и хранения водорода [5–8]. Кроме того, материалы на основе сплавов системы Ag-Pd могут быть использованы в спиртовых и кислородно-водородных топливных элементах в качестве цельнометаллических газодиффузионных электродов, работающих в диапазоне низких температур, а также в процессах мембранного разделения изотопов водорода [9].

Характеристики сплавов существенно меняются, если их поверхность покрывается оксидной пленкой. Вместе с тем сами оксиды зачастую проявляют еще большую каталитическую активность, чем металлические системы, играют существенную роль в анодных и коррозионных процессах, а также применяются в современных нанoeлектрохимических и полупроводниковых технологиях [10–12]. Особое значение имеют металлоксидные системы. На основе модифицированных

благородными металлами полупроводниковых материалов создаются гетеропереходы Шоттки, оптические датчики и различного рода сенсоры.

Анодное формирование оксидов серебра и палладия на чистых металлах довольно хорошо изучено. Известно, что при анодном окислении серебра в щелочных растворах последовательно формируется сначала Ag_2O при потенциалах выше 0.4 В, который, в свою очередь, окисляется до продукта AgO при потенциалах выше 0.8 В [12]. Из-за низкой электропроводности Ag_2O энергия активации его окисления до AgO относительно высока.

Процессы анодного окисления палладия также исследуются на протяжении довольно долгого времени. Согласно [13–15], металлический палладий является термодинамически стабильным в водных растворах в широком диапазоне pH в отсутствие активных окислителей, восстановителей и комплексообразующих веществ. В щелочных растворах при потенциалах выше 0.070 В возможно образование гидроксида, оксида палладия или их смеси, поскольку разница между стандартными потенциалами их образования невелика.

В целом, данные об электрохимическом поведении поликристаллического палладия в кислых и щелочных растворах не столь обширны [16], прежде всего из-за невоспроизводимости качества поверхности при подготовке. Кроме того, основными проблемами являются поглощение водорода [17], образование высоковалентных оксидов, которые не могут быть полностью электрохимически восстановлены, и электрорастворение Pd, особенно в кислых растворах [18].

Электрохимическое поведение сплавов осложняется возможностью их селективного растворения, а также формированием оксидов обоих компонентов. Например, в [19] на анодной ветви вольтамперограммы, полученной на сплавах Au-Pd в кислом растворе в области потенциалов

до 1.5 В, наблюдается пик, соответствующий оксидообразованию AuO. Однако на катодной ветви четко определяются два пика, характеризующие восстановление оксидов AuO и PdO. Потенциал пика, отвечающего восстановлению оксида палладия, линейно зависит от состава сплава, пока атомная доля золота не превышает 60 ат. %. Превышение данной концентрации приводит к тому, что на поверхности сплава преобладают изолированные атомы Pd, и дальнейшее добавление золота уже не оказывает влияния на потенциал пика восстановления оксида палладия. Согласно данным [19], для сплавов палладия с золотом в кислой среде характерно явление селективного растворения, в результате которого атомы палладия переходят в раствор, а поверхностный слой сплава быстро обогащается золотом.

В щелочной среде на палладий-содержащих сплавах преобладают процессы оксидообразования. Так, при исследовании процесса катодного выделения водорода на сплавах системы обнаружено, что в водном деаэрированном растворе 0.1 М КОН циклические вольтамперограммы для палладия и его сплава, содержащего 80 ат. % серебра, имеют в целом схожий вид [6]. Скорость ионизации водорода на сплаве ниже, чем на чистом палладии. Дальнейшее увеличение содержания серебра в сплаве приводит к полному подавлению этого процесса. Для сплавов с содержанием серебра выше 70 ат. % пик тока ионизации водорода вообще не фиксируется. В области потенциалов 0.2–0.6 В, следующей за пиком ионизации водорода, на сплавах с высоким содержанием палладия обнаруживается размытый анодный пик, предположительно связанный с образованием оксидов палладия. С уменьшением содержания палладия в сплаве этот пик становится менее заметным, что, согласно [6], связано с наложением пика формирования оксида Ag(I) в данной области потенциалов. Действительно, при снижении концентрации палладия до 50 ат. % на вольтамперограммах сплавов четко выявляются пики окисления серебра при потенциалах около 0.5–0.6 В.

Таким образом, основное внимание при исследовании анодного оксидообразования на серебро- и палладий-содержащих сплавах уделяется условиям анодной реакции, способам предупреждения или стимулирования роста оксидов. Структурно-чувствительные свойства самих оксидных фаз, находящиеся в прямой зависимости от режима электролиза, состояния поверхности и химического состава электрода, как правило, остаются вне поля зрения. Тем не менее их экспериментальное определение, при-

чем *in situ*, возможно при помощи достаточно несложных фотоэлектрохимических измерений. Установление характера зависимости фотоэлектрохимических характеристик анодно сформированных оксидов от химического состава электрода и условий его анодного окисления может стать основой для разработки способов получения оксидных материалов с регулируемыми свойствами.

В данной работе электрохимические и фотоэлектрохимические исследования процесса анодного оксидообразования проведены в 0.1 М растворе КОН на сплавах системы Ag-Pd с относительно невысокой атомной долей палладия от 0.05 до 0.20. Последнее обстоятельство позволяет исключить влияние процессов с участием водорода и обеспечить условия преимущественного образования оксида серебра.

Цель данной работы — выявление особенностей анодного формирования и определение фотоэлектрохимических характеристик оксида серебра (I) на сплавах серебра с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

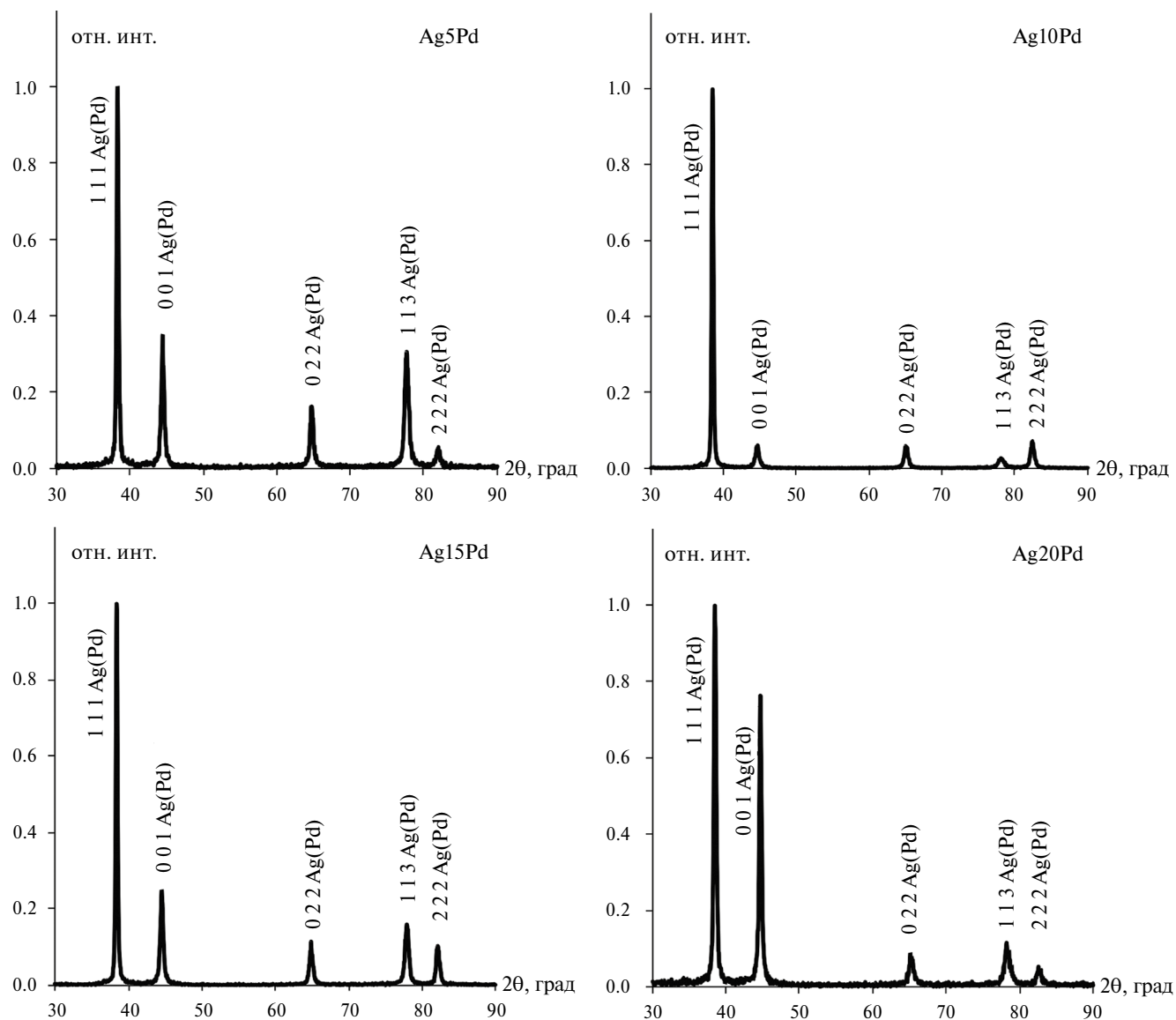
Исследования проведены на поликристаллическом серебре (99.99 ат. % Ag) и его сплавах с палладием (атомная доля $X_{Pd} \leq 0.20$). Электроды обозначаются как Ag5Pd, Ag10Pd, Ag15Pd, Ag20Pd согласно расчетной концентрации палладия в сплаве, составляющей 5, 10, 15 и 20 ат. %. Все они получены сплавлением серебра (чистота 99.99 ат. %) и палладия (чистота 99.99 ат. %). Количественный состав электродов подтвержден при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250¹ (табл. 1).

Данные о фазовом составе сплавов получены с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA¹ (Thermo Scientific; Швейцария). Тип сканирования — 2 θ -сканирование; начальный угол сканирования — 25°; конечный угол сканирования — 90°; шаг — 0.05°; непрерывный режим сканирования с длиной волны 1.540562 нм. На рентгеновских дифрактограммах сплавов системы Ag-Pd, представленных в относительных единицах, регистрируются пики, характеризующие различные кристаллографические ориентации альфа-фазы Ag(Pd) (рис. 1). Основой данной фазы является гранецентрированная

¹ Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Таблица 1. Элементный состав, параметр кристаллической решетки сплавов системы Ag-Pd и геометрическая площадь поверхности электродов

Сплав	X_{Pd} , ат. %	X_{Ag} , ат. %	a , Å	S , см ²
Ag5Pd	5.01 ± 0.01	94.99 ± 1.59	4.0803 ± 0.0001	0.60
Ag10Pd	9.81 ± 0.03	90.19 ± 1.52	4.0664 ± 0.0003	0.57
Ag15Pd	15.67 ± 0.05	84.33 ± 1.23	4.0561 ± 0.0002	0.56
Ag20Pd	20.51 ± 0.08	79.50 ± 1.02	4.0456 ± 0.0007	0.60

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов системы Ag-Pd.

решетка серебра. Максимальная интенсивность на всех образцах наблюдается для пиков, характеризующих грань (111).

Сопоставление полученных результатов с рентгеновской дифрактограммой серебра (PDF2 00-004-0783 [20]) показывает постепенное смещение положения максимума (111) в направлении более высоких значений θ с рос-

том концентрации палладия в сплаве (рис. 2). Такое смещение соответствует уменьшению параметра решетки с уменьшением концентрации серебра в сплаве [21, 22]. Действительно, если для чистого серебра параметр решетки составляет 4.0862 Å (PDF2 00-004-0783), то параметры решетки, определенные для сплавов полнопрофильным методом Паули [23],

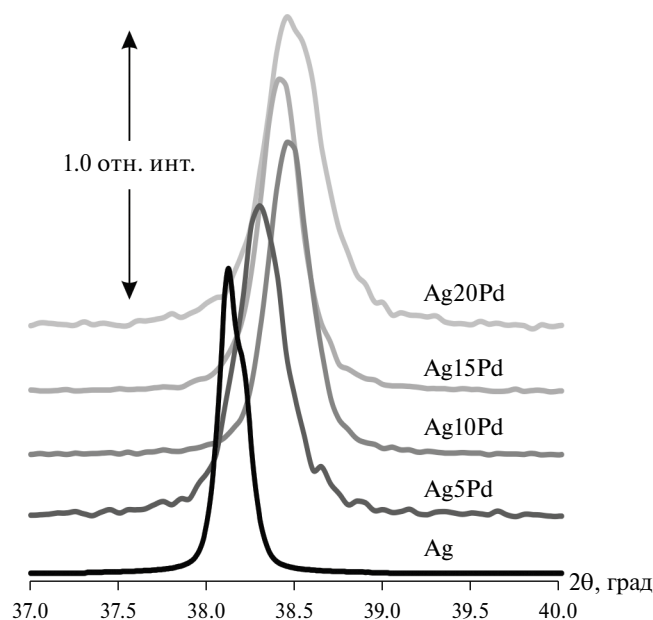


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм серебра и сплавов Ag-Pd.

заметно ниже (табл. 1). Значения параметра решетки снижаются с ростом концентрации палладия.

Все металлические образцы армированы в полимеризованную эпоксидную смолу. Геометрическая площадь S горизонтально ориентированной поверхности электродов составляет $0.56\text{--}0.60\text{ см}^2$ для сплавов (табл. 1) и 0.40 см^2 для чистого серебра. Перед каждым экспериментом проводилась механическая подготовка рабочей поверхности электродов, которая заключалась в шлифовке на наждачной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм , полировке на замше и обезжиривании изопропиловым спиртом.

В качестве рабочего раствора использовали 0.1 М КОН ($\text{pH } 12.89$) из химически чистых (х.ч.) реактивов и свежеприготовленной бидистиллированной воды. Сразу после приготовления раствор помещался в герметичную емкость для деаэрации х.ч. аргонem в течение 2 ч . Далее деаэрированный раствор поступал в герметичную ячейку для электрохимических измерений.

Электрохимические исследования проведены на потенциостате IPC-Compact (изготовлен в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва). Фотоэлектрохимические исследования выполнены при помощи потенциостата Compact-2015 Photo Edition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж.И. Алферова РАН. Работа с потенциостатами и регистрация данных осуществ-

лялись при помощи персонального компьютера.

Все исследования проведены в трехэлектродной ячейке из оргстекла с неразделенными катодным и анодным отделениями. Ячейка оснащена двумя платиновыми электродами, один из которых используется как вспомогательный для поляризации электрода, другой — как электрод сравнения для регистрации фотопотенциала. Электродом сравнения служил оксидсеребряный электрод, изготовленный путем электрохимического окисления серебра в 0.1 М КОН в гальваностатическом режиме при $I = 5\text{ мА}$ в течение 20 мин . Потенциал такого электрода относительно стандартного водородного равен 0.430 В . Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В дно ячейки вставлена кварцевая пластина толщиной 1 мм , через которую осуществлялось импульсное облучение электрода. Кварц остается стабильным в течение длительного времени в условиях эксперимента, т. е. при комнатной температуре, достаточно низкой концентрации OH^- и низкой интенсивности освещения. Длительность импульса составляла 1 мкс , частота — 5 Гц , мощность освещения $P = 0.1\text{ мВт/см}^2$. Источник облучения — квазимонохроматический сверхъяркий светодиод фирмы “LIGITEK” с длиной волны 470 нм . Для удаления электромагнитных помех использовался металлический экран.

Рабочий электрод после механической подготовки катодно поляризовали в условиях естественного освещения при $E_c = -0.3\text{ В}$ в 0.1 М растворе КОН в течение 300 с для восстановления воздушно-окисных пленок и стандартизации состояния поверхности.

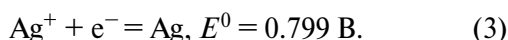
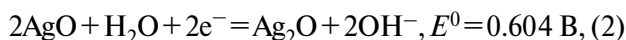
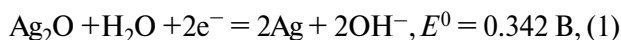
После катодной подготовки в условиях естественного освещения получали циклические вольтамперограммы на серебре и сплавах, осуществляя сканирование потенциала со скоростью 5 мВ/с от E_c до $E = 0.85\text{ В}$ и в обратном направлении в условиях естественного освещения.

Оксид серебра получали на серебре и сплавах после предварительной катодной подготовки при потенциалах, определенных по результатам анодной вольтамперометрии. Анодная поляризация осуществлялась в течение 1800 с при параллельной регистрации тока поляризации и фототока. Фототок представлен как разница между темновым током и током, генерируемым импульсным освещением электрода. По окончании анодной поляризации проводилось измерение фотопотенциала в течение 1800 с . Фотопотенциал представлен как средняя амплитуда изменения потенциала электрода, вызванного его импульсным освещением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Термодинамический анализ
электродных процессов на сплавах серебра*

Основные электрохимические процессы, протекающие на серебряном электроде в щелочной среде, можно ограничить следующим списком:



Расчет равновесных потенциалов проводится по уравнению Нернста для каждого из процессов (1)–(3):

$$E_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}/\text{OH}^-} = E_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}/\text{OH}^-}^0 + \frac{2.3 RT}{2 F} \lg \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{OH}^-}^2}, (4)$$

$$E_{\text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-} = E_{\text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + \frac{2.3 RT}{2 F} \lg \frac{a_{\text{AgO}}^2}{a_{\text{Ag}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2}, (5)$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{2.3 RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}. (6)$$

Активность OH^- -ионов в растворе 0.1 М КОН рассчитана с использованием значения коэффициента активности 0.756 [24]. Активность оксидных фаз равна единице согласно условиям стандартизации. Активность ионов серебра a_{Ag^+} в растворе принималась равной 10^{-6} , а активность серебра a_{Ag} варьировалась от единицы для чистого серебра до 0.8 для моделирования сплавов, содержащих различное количество серебра. В первом приближении предполагалось, что активность совпадает с атомной долей серебра в сплаве (0.95–0.80).

Согласно результатам расчетов (4)–(6), по мере уменьшения концентрации серебра в сплаве равновесные потенциалы процессов образования оксида Ag(I) , а также активного растворения серебра до ионов Ag^+ немного увеличиваются (табл. 2). Равновесные потенциалы процессов (1) и (3) связаны между собой через произведение растворимости гидроксида серебра. Тем не менее, для наглядности в таблице приведены потенциалы обоих процессов.

Смещение равновесного потенциала на сплаве с активностью серебра, равной 0.8, по отношению к равновесному потенциалу на серебре с единичной активностью, составляет лишь 5 мВ.

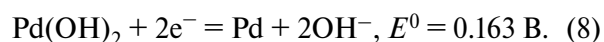
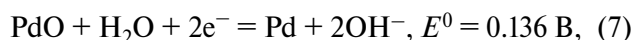
Таблица 2. Равновесные потенциалы E^0 (В) процессов (1)–(3), протекающих в 0.1 М КОН на серебре и его сплавах

Процесс a_{Ag}	(1)	(2)	(3)
1.00	0.411	0.673	0.445
0.95	0.412	0.673	0.446
0.90	0.413	0.673	0.448
0.85	0.415	0.673	0.449
0.80	0.416	0.673	0.451

Кроме того, в условиях крайне низкой концентрации ионов серебра в растворе равновесный потенциал процесса (3) может быть заметно ниже стандартного. Тем не менее, он остается выше равновесного потенциала процесса (1).

Равновесный потенциал процесса (2) не зависит от концентрации серебра в сплаве, так как рост оксида AgO осуществляется на подслое оксида Ag_2O .

Основные электрохимические процессы, протекающие на палладии в исследуемой области потенциалов от -0.30 до 0.85 В, связаны с образованием оксида или гидроксида:



На сплавах с более электроотрицательным компонентом, в данном случае с серебром, эти процессы могут протекать при потенциалах отрицательнее равновесных значений. Такой эффект возникает из-за нарушения принципа независимости протекания электрохимических реакций с участием компонентов сплава [25].

*Анодная вольтамперометрия
сплавов системы Ag-Pd*

Зависимости плотности тока от потенциала получены на серебре и сплавах в щелочном растворе при скорости сканирования 5 мВ/с (рис. 3). Формы вольтамперограмм на всех сплавах схожи: в достаточно широком диапазоне потенциалов ток остается практически нулевым, а при потенциалах выше 0.42 В регистрируется увеличение тока с последующим его выходом на максимум А1.

По мере увеличения концентрации палладия в сплаве потенциал максимума А1 смещается в область более положительных значений по сравнению с чистым серебром. Величины смещений составляют от 0.12 В для сплава с концентрацией серебра 95 ат. % до 0.24 В для сплава с концентрацией 80 ат. % (рис. 3). Это гораздо выше по сравнению с величинами смещений равновесных

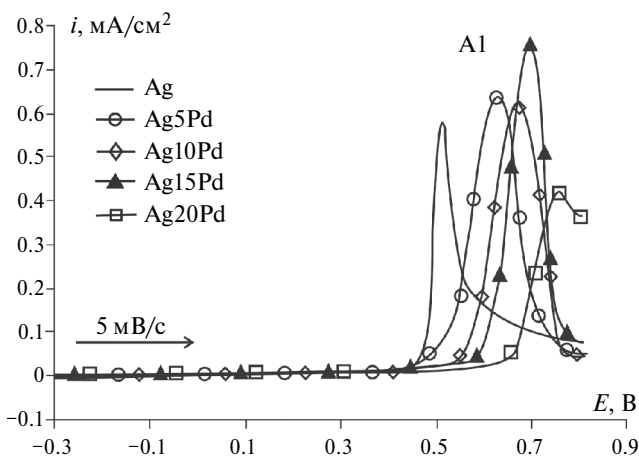


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы, полученные на серебре и его сплавах с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с.

потенциалов, рассчитанных по (4)-(6) (табл. 2). Таким образом, кинетические затруднения формирования оксида Ag(I) значительны и нарастают по мере уменьшения термодинамической активности серебра.

Сравнение формы вольтамперограмм сплавов с формой вольтамперограммы серебра позволяет заключить, что наблюдаемый максимум связан именно с ростом оксида Ag(I), но не палладия. Кроме того, в [6, 19] отмечается, что анодное формирование гидроксидов или оксидов палладия не характеризуется наличием отчетливых максимумов на вольтамперограммах.

Хроноамперометрия сплавов системы Ag-Pd

Потенциостатическое формирование оксида Ag(I) на серебре и сплавах осуществлялось при потенциалах $E_{Ag(I)}$, приведенных в табл. 3.

Полученные хроноамперограммы характеризуются резким начальным спадом анодного тока и дальнейшим медленным его понижением до довольно низкого стационарного уровня (рис. 4). Плотности тока на сплаве с максимальным содержанием палладия минимальны.

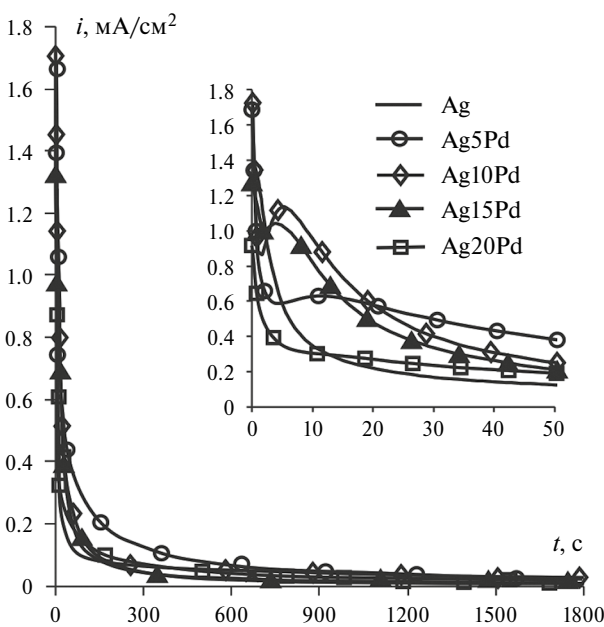


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы на серебре и его сплавах с палладием в 0.1 М КОН за все время эксперимента и в области малых времен (вставка).

На сплавах, содержащих до 15 ат. % палладия, удается наблюдать нуклеационный максимум в начальный период регистрации хроноамперограмм, не превышающий 10 с (рис. 4, вставка). Время регистрации максимума уменьшается от 10 до 4 с с ростом концентрации палладия в сплаве от 5 до 15 ат. %. Ток в максимуме на сплаве с концентрацией палладия 10 и 15 ат. % выше, чем на сплаве с концентрацией 5 ат. %. Можно полагать, что на сплаве с концентрацией 20 ат. % палладия этот максимум тоже может быть зарегистрирован, но на еще более ранних этапах роста оксида, перекрывающихся с периодом заряжения двойного слоя.

Измерение фототока

Практически сразу после включения анодной поляризации на серебре и его сплавах с палладием генерируется анодный фототок (рис. 5). Положительные значения фототока свидетельствуют

Таблица 3. Структурные и оптические характеристики оксида Ag(I), анодно сформированного на серебре и сплавах системы Ag-Pd при $E_{Ag(I)}$

Электрод	$E_{Ag(I)}$, В	$\Phi_0 \times 10^{-14}$, фотон/(с·см ²)	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\alpha \times 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \times 10^{-16}$, см ⁻³	L_D , нм
Ag	0.56	3.37	0.84	3.06	75.25	3.96	17.79
Ag5Pd	0.60	2.24	0.80	13.98	16.47	96.93	3.59
Ag10Pd	0.65	2.36	1.13	13.50	17.06	107.13	3.42
Ag15Pd	0.68	2.41	1.11	1.11	207.93	0.79	39.84
Ag20Pd	0.72	2.24	0.79	1.38	167.46	1.35	30.40

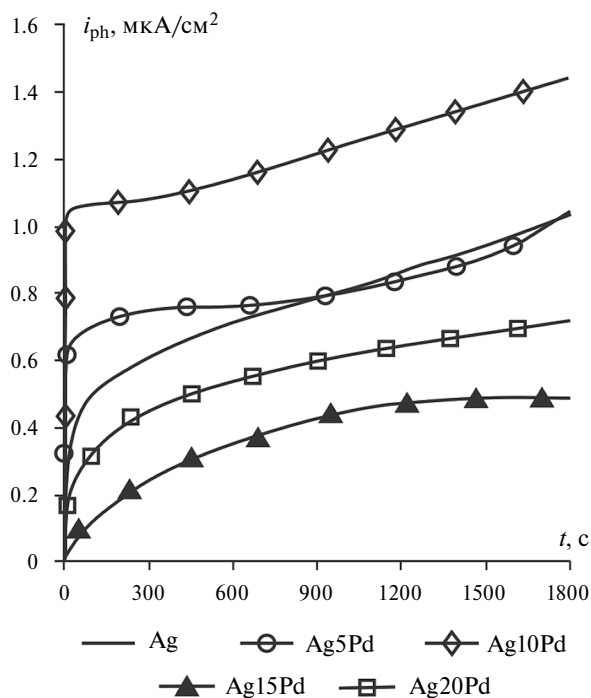


Рис. 5. Зависимость фототока от времени в режиме импульсного освещения поверхности серебра и его сплавов с палладием при анодной поляризации.

о появлении на поверхности электродов полупроводниковой оксидной фазы с *n*-типом проводимости. Если полагать, что основным продуктом окисления является оксид серебра (I), то такой тип проводимости обусловлен преобладанием донорных дефектов структуры, связанных с избыточными атомами серебра или недостатком атомов кислорода в кристаллической решетке оксида.

По мере увеличения времени поляризации, то есть по мере утолщения оксидной пленки, фототок в целом возрастает, стремясь к достижению некоторого стационарного уровня. Такая ситуация характерна для тонких полупроводниковых пленок с толщиной, не превышающей ширины области пространственного заряда (ОПЗ) [26]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0 (1 - R)(1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max} (1 - e^{-2\alpha L}). \quad (9)$$

Здесь $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, η — квантовый выход, $\Phi_0 = P/(h\nu S)$ — интенсивность освещения, α — показатель поглощения света, L — толщина оксидной пленки, f — коэффициент, характеризующий разницу в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе между фазой оксида и электролита, R — коэффициент

отражения света от этой границы, i_{ph}^{max} — максимальный фототок, который достигается в пленке с толщиной, равной ширине ОПЗ.

На сплавах с низким содержанием палладия (до 10 ат.%) фототок сопоставим или выше, чем на серебре. Дальнейшее повышение концентрации палладия в сплаве ведет к снижению фототока.

Можно предположить, что изменение характера зависимости фототока от концентрации палладия связано с изменением состава оксидной пленки. Если в процессе анодного окисления помимо оксида серебра формируется еще и оксид палладия, обладающий *p*-типом проводимости [27–29], то фиксируемый фототок представляет суперпозицию положительного и отрицательного фототоков. По мере нарастания концентрации палладия в сплаве могут увеличиваться количество его оксида на поверхности электрода и вклад катодной составляющей в общее значение фототока.

Расчет количественных параметров оксидов

Для получения количественных параметров формирующихся полупроводниковых оксидов необходимо в соответствии с (9) перестроить зависимость фототока от времени в координатах фототок — толщина. Для этого вначале получена зависимость толщины пленки от времени. Далее проведен расчет толщины оксидного слоя L по закону Фарадея в предположении образования единственного продукта — оксида Ag(I) — с его равномерным распределением по поверхности электрода и 90%-ным выходом по току [30–32]:

$$L = \Psi \frac{Mq}{zF\rho}, \quad (10)$$

где Ψ — выход по току; q — удельный анодный заряд (Кл/см²); $M = 232$ г/моль — молярная масса оксида Ag(I); $F = 96485$ Кл/моль — число Фарадея; $\rho = 7.14$ г/см³ — плотность оксида Ag(I) [33]. Сопоставление зависимостей толщины пленки и плотности фототока от времени позволило получить зависимости i_{ph} от L , которые для всех электродов удовлетворительно согласуются с теоретической моделью (9). Пример построения зависимости плотности фототока от толщины оксида и согласование экспериментальной зависимости (точки) с теоретически рассчитанной (сплошная линия) показан на рис. 6 для сплава с концентрацией палладия 20 ат. %.

Параметры i_{ph}^{max} и α сгенерированы в программе Table Curve 2.0. Толщина, отвечающая условию $i_{ph} = 0.99i_{ph}^{max}$ на полученной зависимости, по-

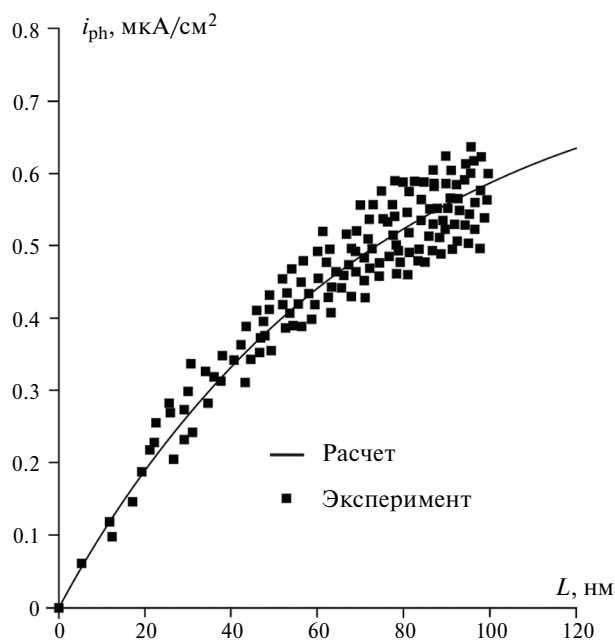


Рис. 6. Зависимость фототока от толщины пленки Ag₂O, сформированной на Ag₂₀Pd.

звояет оценить ширину области пространственного заряда W . Концентрация донорных дефектов N_D и дебаевская длина экранирования L_D определяются по их взаимосвязи с шириной ОПЗ:

$$N_D = \frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eW^2}, \quad (11)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_D}}. \quad (12)$$

Здесь $\epsilon = 8.8$ — диэлектрическая проницаемость Ag₂O [34]; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная; E — потенциал поляризации электрода; $E_{fb} = 0.33$ В — потенциал плоских зон Ag₂O [35]; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; $T = 298$ К — температура.

Комплекс рассчитанных структурно-зависимых параметров оксида Ag(I), сформированного на серебре и его сплавах с палладием, представлен в табл. 3. Зависимость максимального фототока i_{ph}^{max} в оксиде Ag(I) от объемной концентрации палладия в сплаве немонотонна. Минимальное значение этого параметра получено для оксида Ag(I), сформированного на сплаве с максимальной концентрацией палладия, а максимальное — для оксида Ag(I), сформированного на сплаве Ag₁₀Pd. Основной вклад в величину данного параметра вносит квантовая эффективность η , определенную роль играют коэффициент отражения света от границы оксид/раствор R

и коэффициент f , характеризующий скорость процессов с участием дырок.

Значения показателя поглощения света α в оксиде Ag(I) возрастают при переходе от чистого серебра к его низколегированным палладием сплавам (Ag₅Pd и Ag₁₀Pd), но снижаются почти на порядок при дальнейшем повышении концентрации палладия (Ag₁₅Pd и Ag₂₀Pd). Максимальная концентрация донорных дефектов N_D в оксидной пленке получена для сплава, содержащего 10 ат. % Pd. Соответственно, ширина ОПЗ и дебаевской зоны экранирования для этого сплава минимальны.

В оксидной пленке, сформированной на сплаве Ag₁₅Pd, наблюдается оптимальное соотношение основных параметров полупроводниковых материалов, например для фотоэлектрохимического разложения воды, а именно — минимальная концентрация дефектов при достаточно высоком значении фототока. Кроме того, ширина ОПЗ и протяженность дебаевской зоны экранирования для этого сплава максимальны. Оксидная пленка, сформированная на сплаве Ag₁₀Pd, также характеризуется определенными преимуществами по сравнению с пленкой, сформированной на чистом серебре, — значение максимального фототока и устойчивость в растворе. Однако для пленки на этом сплаве характерна и довольно высокая концентрация дефектов, что является неблагоприятным фактором при выборе материала для фотокатализатора.

В целом можно выделить две группы сплавов — с малым содержанием палладия (до 10 ат. %) и относительно высоким (от 15 до 20 ат. %). На поверхности первой группы сплавов формируются оксидные пленки с более высоким уровнем дефектности по сравнению с пленками Ag₂O на чистом серебре. На поверхности сплавов второй группы концентрация дефектов в оксиде Ag₂O меньше, чем в оксиде на серебре.

Измерение фотопотенциала

После отключения анодной потенциостатической поляризации на серебре и всех исследованных сплавах регистрируются отрицательные значения фотопотенциала, подтверждающие *n*-тип проводимости сформированной оксидной пленки (рис. 7).

Для чистого серебра наблюдается снижение абсолютного значения фотопотенциала во времени, что может указывать на уменьшение толщины анодно сформированной пленки оксида Ag(I) за счет ее химического растворения [31]. Но уже на сплаве с минимальным содержанием палладия

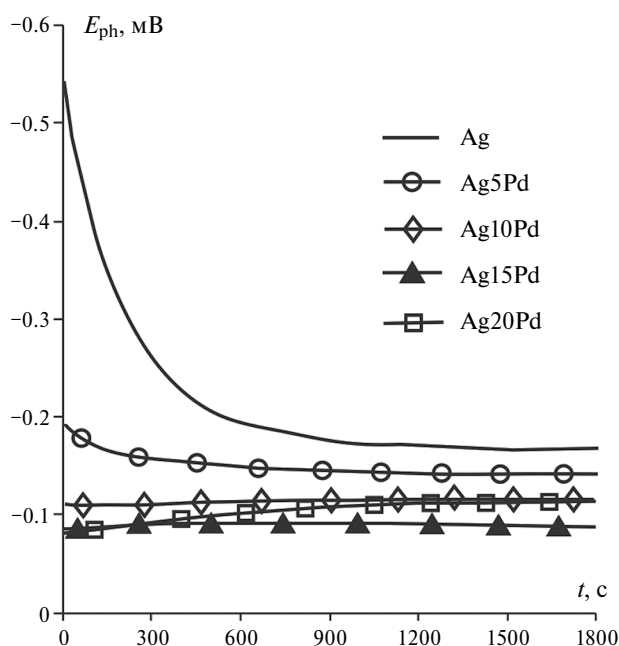


Рис. 7. Фотопотенциал в оксиде Ag_2O , сформированном на серебре и сплавах системы Ag-Pd.

тенденция к уменьшению фотопотенциала практически отсутствует, т. е. химическая устойчивость оксидной пленки повышается при увеличении в ней доли оксида палладия. Как начальные значения фотопотенциала оксидной пленки, так и его стационарные значения тем ниже, чем больше концентрация палладия в сплаве.

Наличие зависимости особенностей анодного формирования и структурно-чувствительных свойств анодно сформированных оксидов от химического состава сплава позволяет сделать заключение о преобладании прямого электрохимического маршрута их формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксид Ag(I) , анодно сформированный в деаэрированном 0.1 М КОН на сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия до 20 ат. %, характеризуется n -типом проводимости и преобладанием донорных дефектов структуры. С ростом концентрации палладия в сплаве потенциал образования оксида Ag(I) повышается. Не исключается и возможность образования оксида палладия.

На сплавах с относительно низкой концентрацией палладия (5 и 10 ат. %) формируются оксидные пленки с более высоким уровнем дефектности по сравнению с пленками на чистом серебре. На сплавах с относительно высокой концентрацией палладия (15 и 20 ат. %) формируются оксидные пленки с более низким уровнем дефектности, чем на серебре.

Толщина сформированных оксидных пленок не превышает ширину области пространственного заряда, а их химическая устойчивость повышается с ростом концентрации палладия в сплаве. Наличие зависимости свойств анодно сформированных оксидов от химического состава сплава позволяет сделать заключение о прямом электрохимическом окислении серебра как о преобладающем механизме их формирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ Агапову Борису Львовичу за проведение энергодисперсионного микроанализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wan, C., Zhou, L., Sun, L., Xu, L., Cheng, D., Chen, F., Zhan, X., and Yang, Y., Boosting visible-light-driven hydrogen evolution from formic acid over $\text{AgPd}/2\text{D g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets Mott-Schottky photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, 2020, vol. 396, 125229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125229>
2. Gellé, A., Jin, T., de la Garza, L., D. Price, G., V. Besteiro, L., and Moores, A., Applications of plasmon-enhanced nanocatalysis to organic transformations, *Chem. Rev.*, 2019, vol. 120, no. 2, p. 986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00187>
3. Zhang, X., Chen, Y.L., Liu, R.-S., and Tsai, D.P., Plasmonic photocatalysis, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, vol. 76, 046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>
4. Bunluesak, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., and Thongtem, T., Photodeposition of AgPd nanoparticles on Bi_2WO_6 nanoplates for the enhanced photodegradation of rhodamine B, *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, vol. 124, 108399. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108399>
5. Tang, J., Yamamoto, S., Koitaya, T., Yoshikura, Y., Mukai, K., Yoshimoto, S., Matsuda, I., and Yoshino-

- bu, J., Hydrogen adsorption and absorption on a Pd-Ag alloy surface studied using *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy under ultrahigh vacuum and ambient pressure, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 463, p. 1161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.078>
6. Родина, Н.Д., Морозова, Н.Б., Введенский, А.В. Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. Т. 22. С. 266. [Rodina, N.D., Morozova, N.B., and Vvedenskii, A.V., Kinetics of Atomic Hydrogen Evolution and hydrogen permeability of Ag-Pd alloys in an alkaline medium, *Condensed Matter and Interphases*, 2020, vol. 22, p. 266.] <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>
7. Sharma, B. and Kim, J.-S., Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 40, p. 25446. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
8. Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J.-W., Pan, L., Zhang, X., and Zou, J.-J., Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.*, 2018, vol. 5, 1700464. <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>
9. Petriev, I., Hydrogen permeability and catalytic characteristics of a palladium-silver membrane with a modified surface, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1758, 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1758/1/012029>
10. Galante, M.T., Sotelo, P., Hossain, M.K., Vali, A., Raamann, A., Longo, C., Macaluso, R.T., and Rajeshwar, K., Silver oxide-based semiconductors for solar fuels production and environmental remediation: a solid-state chemistry approach, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 1, p. 87. <https://doi.org/10.1002/celec.201800885>
11. Parameswari, Raju and Qiliang, Li, Review – Semiconductor materials and devices for gas sensors, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, 057518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e0a>
12. Pargar, F. and Koleva, D., Polarization behaviour of silver in model solutions, *Int. J. Struct. Civ. Eng. Res.*, vol. 6, no. 3, p. 172. <https://doi.org/10.18178/ijscer.6.3.172-176>
13. Shrestha, B.R., Nishikata, A., and Tsuru, T., Channel flow double electrode study on palladium dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 70, p. 42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.023>
14. Dall'Antonia, L.H., Tremiliosi-Filho, G., and Jerkiewicz, G., Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 502, no. 1–2, p. 72. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00505-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00505-2)
15. Lyon, S.B., Corrosion of Noble Metals, *Mater. Sci. Mater. Eng.*, 2010, vol. 3, p. 2205. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00109-8>
16. Erikson, H., Sarapuu, A., Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Solla-Gullón, J., and Feliu, J.M., Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 329. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.074>
17. Bolzan, A.E., Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 380, p. 127. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03627-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03627-F)
18. Cuesta, A., Kibler, L.A., and Kolb, D.M., A method to prepare single crystal electrodes of reactive metals: application to Pd (hkl), *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 466, no. 2, p. 165. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00135-7)
19. Goosner, K. and Mizera, E., The anodic oxidation of gold + palladium alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 140, no. 1, p. 47. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(82\)85298-2](https://doi.org/10.1016/0368-1874(82)85298-2)
20. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database, *Powder Diffr.*, 2019, vol. 34 (4), p. 352. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
21. Ruiz-Ruiz, V.-F., González-Olvera, R., Díaz-Pardo, R., Betancourt, I., Zumeta-Dubé, I., Díaz, D., Farfán, N., and Arellano-Jiménez, M.J., Mechanochemically obtained Pd-Ag nanoalloys. Structural considerations and catalytic activity, *Materialia*, 2018, vol. 4, p. 166. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.09.031>
22. José, A., Zeledón, Z., Stevens, M.B., Kasun Kalhara Gunasooriya, G.T., Gallo, A., Landers, A.T., Kreider, M.E., Hahn, C., Nørskov, J.K., and Jaramillo, T.F., Tuning the electronic structure of Ag-Pd alloys to enhance performance for alkaline oxygen reduction, *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, p. 620. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-20923-z>
23. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.*, 1981, vol. 14, p. 357. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>
24. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th edn)*, Haynes, W.M., Eds, Boca Raton London New York: CRC Press, 2014. 2704 p.
25. Маршаков, И.К., Введенский, А.В., Кондрашин, В.Ю., Боков, Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*, Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с. [Marshakov, I.K., Vvedenskii, A.V., Kondrashin V.Y., and Bokov, G.A., Anodic dissolution and selective corrosion of alloys (in Russian), Voronezh: Publishing house of Voronezh State University, 1988. 208 p.]
26. Ганжа, С.В., Максимова, С.Н., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47, № 2. С. 164. [Ganzha, S.V., Maksimova, S.N., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V.,

- Formation of oxides on copper in alkaline solution and their photoelectrochemical properties, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, vol. 47, no. 2, p. 191.] <https://doi.org/10.1134/S2070205111020080>
27. Chien-Jung, Huang, Fu-Ming, Pan, Hsiu-Ying, Chen, and Li-Chang, Growth and photoresponse study of PdO nanoflakes reactive-sputter deposited on SiO₂, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, 053105. <https://doi.org/10.1063/1.3476567>
28. Chiang, Y.-J. and Pan, F.-M., PdO nanoflake thin films for CO gas sensing at low temperatures, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 15593. <https://doi.org/10.1021/jp402074w>
29. Ryabtsev, S.V., Ievlev, V.M., Samoylov, A.M., Kushev, S.B., and Soldatenko, S.A., Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection, *Thin Solid Films*, 2017, vol. 636, p. 751. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
30. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Определение некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag(I) по данным спектроскопии фотопотенциала. *Защита металлов*. 2007. Т. 43. № 6. С. 652. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Determining some structure-sensitive characteristics of nano-sized anodic Ag(I) oxide from photopotential spectroscopy, *Protection of Metals*, 2007, vol. 43, no. 6, p. 591.] <https://doi.org/10.1134/S0033173207060124>
31. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Анодное формирование и свойства полупроводниковых нанопленок Ag₂O на монокристаллах серебра. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9. № 1. С. 53. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Anodic formation and properties of Ag₂O semiconductor nanofilms on silver monocrystals, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* (in Russian), 2007, vol. 9, no. 1, p. 53.]
32. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Ганжа, С.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag (I). Ч. 1. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., Ganzha, S.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of the crystal face orientation and alloying with gold on the properties of thin anodic films of Ag(I) oxide: I. Photocurrent, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, no. 5, p. 501.] <https://doi.org/10.1134/S2070205109050013>
33. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементо-органических соединений*, С.-Пб.: АНО НПО "Мир и Семья", 2002. 1280 с. [*New Handbook of Chemist and Technologist. Basic properties of inorganic, organic and organoelement compounds* (in Russian), Saint Petersburg: ANO SEO "Mir i Sem'ya", 2002. 1280 p.]
34. *Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность*, С.-Пб.: НПО "Профессионал", 2006. 1464 с. [*New Handbook of Chemist and Technologist. General information. Structure of substances. Physical properties of the most important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Technique of laboratory works. Fundamentals of technology. Intellectual property* (in Russian), Saint Petersburg: SEO "Professional", 2006. 1464 p.]
35. Jiang, Z.Y., Huang, S.Y., and Qian, B., Semiconductor properties of Ag₂O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, no. 16, p. 2465. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\) E0149-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94) E0149-I)