УДК 541.138.3

**С.В. Іванов,** д-р хім. наук, проф.

# КРИТЕРІЇ НАЯВНОСТІ ПЛІВОК НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ ФАЗ ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ

*Розглянуто комплекс електрохімічних характеристик, які реєструються за умови утворення на межі електрод/електроліт хемосорбованих або фазових плівок важкорозчинних сполук. Показано, що лише одночасна відповідність параметрів електрохімічного процесу декільком із встановлених критеріїв може з достатнім ступенем обґрунтованості свідчити про формування на електроді плівки при її вивченні непрямими методами.*

Першою стадією процесів електровідновлення акваіонів металів і їхніх комплексів з лігандами різної природи або електроокислення металів є утворення плівок на межі розподілу фаз електрод/електроліт [1]. Саме тому, під час аналізу експериментальних даних, який зазвичай здійснюється з метою визначення значень кінетичних параметрів і встановлення механізму електродного процесу, виникає проблема як оцінки самого факту формування, так і урахування впливу структур, що утворюються на межі розподілу фаз електрод/електроліт у вигляді хемосорбованих або фазових плівок важкорозчинних сполук.

Пряме вивчення складу та поведінки катодної плівки безпосередньо у процесі електролізу (in situ) спричиняє до дуже серйозних труднощів [2]. Використання таких сучасних методів дослідження [3], як еліпсометрія, Оже-спектроскопія, модуляційна та імпедансна спектроскопія, спектроскопія в ультрафіолетовій та видимій області, ІЧ-спектроскопія відображення поглинання, лазерної фотоелектронної емісії з металу у розчин та інших спеціальних фізико-хімічних методів дало можливість однозначно довести наявність плівки на міжфазній межі розподілу електрод/електроліт у процесі електролізу.

Одночасно електрохімічними вимірами встановлено, що у тих випадках, коли перераховані фізико-хімічні методи фіксують наявність на поверхні електрода плівки, можуть спостерігатися періодичні коливання потенціалу (осциляції), характерні затримки потенціалу на вольт-амперограмах і хронопотенціограмах, порушення подібності вольт-амперограм і хронопотенціограм, мінімуми струму на хроновольт-амперограмах, гістерезис вольт-амперних характеристик, близькість значень ефективної енергії активації електрохімічного процесу до величин, притаманних випадкам перебігу у системі хімічних реакцій. У зв'язку з цим міркування як про наявність плівки, так і про її природу зазвичай висловлюються на підставі непрямих експериментальних даних – електрохімічних характеристик.

**Періодичні коливання потенціалу, які зафіксовані у початковий період після вмикання струму.** Осциляції потенціалу були зафіксовані при дослідженні процесів електроосадження металів, корозії, анодного розчинення, електрохімічного полірування, електролітичного виділення водню [4].

Розгляд залежності параметрів коливань потенціалу (їхнього періоду, амплітуди, форми) від величини струму поляризації, складу електроліту, природи металу, гідродинамічного режиму, температури показав, що осциляції потенціалу обумовлені конкуренцією процесів електрохімічного формування плівки на міжфазній межі розподілу електрод/електроліт і її хімічного розчинення при меншій швидкості першого [5–12]. Плівка спричиняє подвійний вплив, оскільки, з одного боку, вона блокує поверхню електрода, а з іншого – генерує у прилеглому до електрода шарі розчину турбулентність [10], що призводить до руйнування і регенерації вільної поверхні металу. Осциляторний характер електрохімічних реакцій зумовлений структурою самої плівки, яка містить періодично повторювані гексагональні, квадратні, трикутні та інші форми комірок [13].

Швидкості процесів, які перебігають на поверхні електрода, залежать від типу провідності сформованої на ній плівки [14]. У міру того, як плівка зростає, її товщина досягає критичної величини, потім настає електричний пробій, внаслідок чого підвищується концентра-

ція електронів у зоні провідності. Підвищення електронної провідності різко збільшує швидкість електрохімічного розчинення металу і відновлення оксиду, що призводить до зменшення товщини плівки і стрибкоподібного зниження потенціалу.

У роботах [15–17] виникнення осциляцій потенціалу розглянуто з позицій термокінетичної нестійкості системи, оскільки спостерігаються коливання температури поверхні електрода і відповідно приелектродного шару електроліту. Коливання потенціалу електрода виникають тоді, коли температура поверхні досягає критичного значення $T_{S_{кр}}$ [15]:

$$T_{S_{кр}} = \frac{1-\sqrt{1-\frac{4R}{E}\left(T_o-\frac{V}{\alpha}\right)}}{\frac{2R}{E}},$$

де E – енергія активації електрохімічного процесу; $T_o$ – температура в об'ємі електроліту; V – густина теплового потоку, обумовленого теплообміном з навколишнім середовищем і не пов'язаного з електрохімічним процесом (в ізотермічних умовах V = 0); $\alpha$ – коефіцієнт теплопередачі.

Величина $T_{S_{кр}}$ визначається значенням перенапруги електрохімічної реакції.

Незважаючи на велику кількість експериментальних даних щодо періодичних явищ, які супроводжують багато процесів переносу електрона через міжфазну межу електрод/ електроліт, і спроби їхнього теоретичного опису [18; 19], загальна теорія автоколивань в електрохімічних системах, що пояснює різноманітність фактів, ще й досі не розроблена.

Відповідно до сучасних уявлень автоколивання в електрохімічних системах можуть спостерігатися у потенціо- і гальваностатичних умовах, а також у перехідному режимі [20; 21], коли лінія опору перетинає вольт-амперну характеристику в одній точці.

Різні теоретичні моделі виникнення періодичних явищ і різноманітність осциляцій, що виникають при формуванні на поверхні металів пасивних плівок, проаналізовані у роботах [13; 22; 23]. При цьому висловлене припущення, що осциляції зумовлені виключно процесом міграції $OH^-$-іонів [24].

Стійкість електрохімічних систем і умови виникнення періодичних явищ в електродних процесах в останні роки інтенсивно досліджуються із застосуванням методів нерівноважної термодинаміки [25–28].

**Наявність на вольт-амперограмах і хронопотенціограмах, отриманих як в умовах витримки електрода в розчині без поляризації, так і при поляризації, характерних затримок потенціалу**. Величина затримок потенціалу залежить від природи і концентрації ліганду, що міститься в електроліті [5], і часу витримки електрода [29].

Теорія ступеневих хронопотенціограм для довільного числа речовин, що відновлюються, була розглянута в роботах [30; 31; 32].

Остаточний результат записаний у такий спосіб (позначення загальноприйняті):

$$\left(\sum_{k=1}^{J}\tau_k\right)^{\frac{1}{2}}-\left(\sum_{k=1}^{J-1}\tau_k\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{n_j F\left(D_j\pi\right)^{\frac{1}{2}}C_j^o}{2\,i}.$$

Послідовне відновлення однієї речовини, що призводить до утворення стійких різних продуктів більш низьких ступенів окислення, може розглядатися як окремий випадок багатокомпонентної системи [33], тому в цьому випадку також спостерігається декілька перехідних часів.

Кінетична схема двоступеневого відновлення може бути показана в такий спосіб:

$$Ox_1 + n_1 e \rightarrow Red_1, \qquad t < \tau_1;$$

$$\left.\begin{array}{l} Ox_1 + (n_1 + n_1)e \rightarrow Red_2 \\ Red_1 + n_2 e \rightarrow Red_2 \end{array}\right\} \tau_1 < t < \tau_2.$$

До досягнення перехідного часу, для якого є правдивим вираз

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{nF(D_{ox}\pi)^{\frac{1}{2}}C^{o}_{Ox}}{2i}, \qquad (1)$$

$n_1$ електронів витрачається на процес відновлення $Ox_1$ до $Red_1$. Після досягнення перехідного часу $\tau_1$ на відновлення проміжної речовини $Red_1$ витрачається $n_2$ електронів, а $(n_1 + n_2)$ електронів — на відновлення $Ox_1$ відразу до $Red_2$.

Для поверхневих концентрацій речовин $Ox_1$ і $Red_1$ у роботах [31; 34] виведений такий вираз:

$$(n_1 + n_2)FD^{\frac{1}{2}}_{Ox_1}\left[C^{o}_{Ox_1} - C_{Ox_1}(0,t)\right] + n_2FD^{\frac{1}{2}}_{Red_1}C_{Red_1}(0,t) = 2it^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}.$$

У момент досягнення другого перехідного часу ($t = \tau_1 + \tau_2$) поверхневі концентрації обох речовин дорівнюють нулю. З урахуванням рівняння (1) можна визначити взаємозв'язок між числом електронів, що беруть участь у реакціях послідовного відновлення, і величиною відношення $\tau_2/\tau_1$:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2}\right)^2 - 1.$$

На величину перехідного часу і форму його залежності від густини струму поляризації впливають хімічні реакції, що перебігають як в об'ємі електроліту, так і на поверхні електрода. Це дає можливість використовувати результати хронопотенціометричних вимірів для з'ясування ролі хімічних реакцій в утворенні на міжфазній межі розподілу електрод/електроліт поверхневих шарів.

**Порушення подібності хронопотенціограм і хроновольт-амперограм** [35]. Якщо внеском процесів, що перебігають за участю плівок, сформованих на міжфазній межі електрод/електроліт, а також спряжених із зарядженням подвійного електричного шару, можна знехтувати, то хроновольт-амперограми і хронопотенціограми містять однакову інформацію про кінетику електродного процесу [36]. У зазначеному випадку обидві характеристики повинні бути подібними (конгруентними) і можуть бути перетворені одна в іншу заміною величини $i_д / i_{пр}$ ($i_{пр}$ – висота передхвилі) на $(t/\tau)^{\frac{1}{2}}$.

При зміні співвідношення швидкостей електрохімічного утворення плівки і її хімічного розчинення в електроліті у бік переваги першого процесу характер залежностей, які реєструються, змінюється. Якщо відношення $i_д / i_{пр}$ відповідає величині, обумовленій теорією [36], то значення параметра $(\tau/\tau')^{\frac{1}{2}}$ є функцією густини струму поляризації і з його зростанням зменшуються [35]. Це зумовлено тією обставиною, що склад приелектродного шару в нестаціонарних умовах змінюється інакше внаслідок внесення процесу відновлення речовини плівки.

Збільшення товщини плівки, сформованої на міжфазній межі розподілу електрод/електроліт, призводить до значніших розходжень у величинах $i_д / i_{пр}$ і $(\tau/\tau')^{\frac{1}{2}}$

**Наявність на хроновольт-амперограмах мінімуму струму (ділянки, на якій швидкість процесу зменшується при збільшенні поляризації).** Зазначений мінімум струму спостерігається зазвичай у вузькому діапазоні потенціалів [37–39].

Із зростанням перенапруги константа швидкості електрохімічного процесу збільшується, і процес з області хімічної або змішаної кінетики переходить до області дифузійної кінетики. Якщо при збільшенні перенапруги константа швидкості, навпаки, зменшується, то спостерігається зворотний перехід з дифузійної області в область змішаної або хімічної кінетики [40]. При цьому на вольт-амперограмах реєструються ділянки зменшення струму

($\frac{\partial i}{\partial E} < 0$), що зумовлено гальмуванням процесу переносу заряду через зформовану на поверхні електрода оксидну плівку [41]. У цій області потенціалів зміна швидкості масопереносу у всіх випадках спричиняє набагато меншу зміну швидкості переносу заряду, ніж аби це відповідало процесу з дифузійною кінетикою [40].

**Гістерезис вольт-амперних характеристик при їхньому записі у прямому і зворотному напрямках** [33; 42; 43]. Зміна форми вольт-амперної залежності при проходженні заданого інтервалу густин струму у прямому і зворотному напрямках є одним із критеріїв електрохімічного процесу, що супроводжується утворенням на поверхні електрода плівки важкорозчинних сполук.

**Близькість значень ефективної енергії активації електрохімічного процесу до величин, характерних для перебігу в системі хімічних реакцій** [44]. Збільшення кислотності електроліту призводить до зростання швидкості процесу хімічного розчинення плівки, зменшення її товщини і, отже, зниження ефективної енергії активації процесу переносу заряду [45]. На нашу думку, саме зміна співвідношення швидкостей електрохімічного і хімічного процесів на міжфазній межі розподілу плівка/електроліт, а не зниження заряду акваіонів металу внаслідок приєднання негативно заряджених лігандів [45] зумовлює зниження ефективної енергії активації процесу розряду.

Непрямим підтвердженням визначальної ролі поверхневих плівок є той факт, що при високих потенціалах [46] величини ефективної енергії активації зменшуються до таких значень, які мають відомі з літератури [47] енергії активації провідності іонів у твердих тілах.

Розгляд усіх наведених критеріїв, виконання яких може бути підставою для висновків про наявність на міжфазній межі розподілу електрод/електроліт плівки, свідчить про те, що кожен з них окремо є необхідним, але недостатнім і не дає можливості однозначно стверджувати про наявність плівки. З урахуванням цього лише одночасна відповідність параметрів електрохімічного процесу, які реєструються в експерименті, декільком з перерахованих критеріїв може з достатнім ступенем обгрунтованості свідчити про формування на електроді плівки при її вивченні непрямими методами.

## Список літератури

1. *Self-organization* phenomena in polyvalent metal electroreduction process. Experiment and theory / I.N.Karnaukhov, A.I.Karasevskii, N.D.Ivanova at all. // J.Electroanal.Chem. – 1990. – V.288, N 1. – P.35–44.

2. *Zin-Cai F., Plecher D.* Electrochemical study of a chromium plating bath. 2.Chromium metal and surface film formation // J.Appl.Electrochem. – 1983. – V.13, N 2. – P.245–252.

3. *Ivanova N.D., Ivanov S.V.* Electrochemical synthesis and properties of solid-phase films on electrode/electrolyte interface (a review) // Functional Materials. – 2000. – V.7, N 1. – P.5–26.

4. *Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б.* Периодические явления в электрохимических системах: (Обзор) // Электрохимия. – М.:ВИНИТИ, 1989. – С.170–231. (Итоги науки и техники. Т.30).

5. *Иванова Н.Д.* Осциллографические исследования процесса восстановления хромовой кислоты в присутствии фторсодержащих соединений // Электрохимия. – 1972. – Т.8, № 7. – С.1041–1044.

6. *Nizu H., Kaneko N., Shinohara N.* Колебания потенциала при электрокристаллизации кадмия в гальваностатическом режиме // Дэнки кагаку оеби коге буцури кагаку, Inform.Mater.Energy Theory Life. – 1987. – V.55, N 11. – P.849–852.

7. *Tsitsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A.* An ellipsometric investigation of reaction rate oscillations during the electrochemical anodization of Cu in $H_3PO_4$ solutions. Some preliminary results // Surface Sci. – 1987. – V.191, N 1-2. – P.225–238.

8. *Эйдельберг М.И., Сандулов Д.Б., Устименко В.Н.* Условия возникновения электрохимических колебаний в области перехода ниобия от активного к пассивному состоянию // Электрохимия. – 1990. – Т.16, № 3. – С.272–277.

9. *Russell P., Newman J.* Current oscillations observed within the limiting current plateau for iron in sulfuric acid // J.Electrochem.Soc. – 1986. – V.133, N 10. – P.2093–2097.

10. *Teschke O., Soares D.M., Kleinke L.U.* Colloidal iron sulfate layer formation and breakdown as a source of current oscillations // Langmuir. – 1989. – V.5, N 5. – P.1162–1169.

11. *Periodical* oscillations in the electrochemical system nickel – $H_2SO_4$ solution / R.Vasiliu, G.Bourceanu, G.Juncu, D.Lazar // Stud.si cerc.fiz. – 1990. – V.42, N 7. – C.681–685.

12. *St-Pierre J., Piron D.L.* A model for the potential oscillations of the zinc electrode polarized cathodically in an alkaline medium // J.Electrochem.Soc. – 1987. – V.134, N 7. – P.1689–1695.

13. *Jorne J.* Oscillations and concentration patterns in electrochemical systems // Electrochim.Acta. – 1983. – V.28, N 12. – P.1713–1717.

14. *Федченко В.М., Бойко А.В.* Периодические низкочастотные явления на оксиднотитановом электроде // Деп. в УкрНИИНТИ 01.03.88, 607–Ук88. – 14 с.

15. *Грицан Д.Н., Шатровський Л.Г.* Електротермографічне дослідження електроосадження кадмію // Доп. АН УРСР. Сер.Б. – 1964. – № 11. – С.1497–1498.

16. *Грицан Д.Н., Шатровский Л.Г.* Ячейка для электротермографического исследования электроосаждения металлов // Журн.физ.химии. – 1965. – Т.39, № 11. – С.2840–2842.

17. *Новичков В.Ю., Орлов В.М* Особенности анодного поведения ниобия в смеси серной и плавиковой кислот // Электрохимия. – 1990. – Т.26, № 6. – С.771–777

18. *Kelzer J., Scherson D.* A theoretical investigation of electrode oscillations // J.Phys.Chem. – 1980. – V.84, N 16. – P.2025–2032.

19. *Koper M.T., Sluyters J.H.* Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model // J. Electroanal. Chem. – 1991. – V.303, N 1–2. – P.73–94.

20. *Термодинамическая* характеристика электродных процессов в потенциостатических и гальваностатических условиях / А.И Лопушанская, В.Н.Кашпор, Е.С.Котелевец и др. // VIII Укр. респ. конф. по физ. химии: Тез.докл., 10–13 дек. 1968 г. – К.: Наук. думка, 1968. – С.36.

21. *К термодинамической* характеристике электродного процесса с учетом адсорбции / А.В.Памфилов, А.И.Лопушанская, В.Н.Капранов, С.В.Маркова // Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную поляризацию металлов: Материалы респ. конф. – Днепропетровск . ДХТИ, 1970. – С.20.

22. *Малинин В.Ф., Спиридонов Б.А., Сушкова В.П.* Исследование катодных процессов при электровосстановлении хромовой кислоты в низкоконцентрированных электролитах потенциодинамическими и гальваностатическими методами // Деп.в УкрНИИНТИ 01.04.86, 937-86Ук. – 11 с.

23. *Talbot J.B., Oriani R.A., DiCarlo M.J.* Application of linear stability and bifurcation analysis to passivation models // J.Electrochem.Soc. – 1985. – V.132, N 7. – P.1545–1551.

24. *Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л.* Колебания при анодном растворении металлов в потенциостатических условиях // Деп. в УкрНИИНТИ 22.07.85, 1460Ук-85Деп. – 26 с.

25. *Термодинамика* необратимых процессов / Под ред. А.И. Лопушанской. – М.: Наука, 1987. – 292 с.

26. *Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л.* Неустойчивость стационарных состояний при электроосаждении металлов в потенциостатических условиях // Укр.хим.журн. – 1989. – Т.55, № 7. – С.714–717.

27. *Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л.* Неустойчивость в системах с одной электрохимической реакцией // Укр.хим.журн. – 1989. – Т.55, № 8. – С.836–838.

28. *Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л.* Неустойчивость стационарных состояний в двухкомпонент-

35. *Уксене В.А., Сурвила А.А.* Хронопотенциометрическое исследование электровосстановления Cu(II) в растворах, содержащих глицин, α- и β-аланин // Chemija. – 1991. – № 2(181). – С.105–114.

36. *Сурвила А.А.* Электродные процессы в системах лабильных комплексов металлов. – Вильнюс: Мокслас, 1989. – 141 с.

37. *Карпавичене В.П., Степонавичюс А.А., Вишомирскис Р.М.* Основные закономерности осаждения Cu из щелочных этаноламиновых электролитов (1. Влияние состава моноэтаноламиновых растворов на скорость выделения Cu) // Тр. АН ЛитССР. – 1975. – № 6(91). – С.23–32.

38. *Сурвилене С.П., Вишомирскис Р.М.* Катодные процессы в растворах солей Ga (3. Кинетика пассивации катода в хлоридных электролитах)//Тр. АН ЛитССР. Сер.Б. – 1976. – № 1(92). – С.53–63.

39. *Paul R.L., Cartwright A.* The mechanism of the manganese dioxide. II. Electrode impedance studies // J.Electroanal.Chem. – 1986. – V.201, N 1. – P.113–131.

40. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1972. – 344 с.

41. *Dorfler H.-D., Muller E.* The analysis of current oscillations on the basis of the retardation of electrode processes by different surfactants // J.Electroanal.Chem. – 1982. – V.135, N 1. – P.37–53.

42. *Diaz A.F., Schermer D.* Electroreduction of chromium (VI) in aqueous acid solutions // J.Electrochem.Soc. – 1985. – V.132, N 11. – P.2571–2575.

43. *Cui C.Q., Tseing A.C.C.* Analysis of the current response on the reverse scan of potential sweep in electrodeposition // J. Electrochem.Soc. – 1992. – V.139, N 12. – P.3390–3397.

44. *Сурвилене А.А , Степонавичюс А.А.* Основные закономерности осаждения Cu из щелочных этаноламиновых электролитов (14. О природе поляризации процесса электроосаждения меди из щелочного диэтаноламинового раствора) // Chemija. – 1990. – № 3(178). – С.17–25.

45. *Лежава Т.И.* Влияние высоких концентраций кислоты на процесс электроосаждения меди // Электрохимия. – 1980. – Т.16, № 11. – С.1751–1753.

46. *Роль* поверхностных пленок в анодном растворении металлов / С.А. Лилин, Е.М. Румянцев, Г.А. Крестов и др. // ДАН СССР. – 1986. – Т.289, № 2. – С.409–412.

47. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела. – М.: Мир, 1969. – С.87.

Стаття надійшла до редакції 21.01.02.

УДК 621.793.7

**Ю.А. Куницький**, д-р фіз.-мат. наук,
**А.С. Волощенко**, асп.

# ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ АМОРФІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЮВАННЯ, ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЗАХИСНИХ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ЕКРАНІВ

*Розглянуто аморфізовані покриття, які мають підвищені екрануючі властивості, що необхідні для забезпечення технічного захисту інформації. Визначено вимоги до технології виготовлення аморфізованих покриттів на основі аналізу умов їх експлуатації та призначення.*

Підвищення вимог до технічного захисту інформації призводить до необхідності практичного застосування найсучасніших наукових технологій та нових матеріалів з певними фізичними параметрами.

У частотному діапазоні до 1 ГГц випромінювання відбувається як по електричній, так і по магнітній складовій електромагнітного поля, тому при побудові захисного екрана ці складові повинні бути однаково враховані. Тобто екрануюча дія матеріалу такого екрана має бути незалежною від типу падаючої хвилі розповсюдження. Через це до основи екрануючої дії треба покласти величину згасання $A$ при поглинанні, яка не залежить від типу падаючої хвилі [1]:

$$A = 0{,}132\, t\sqrt{f\sigma\mu}\,,$$

де $t$ – товщина екрана, мм; $f$ – частота, Гц; $\sigma$ – відносна провідність матеріалу екрана; $\mu$ – відносна магнітна проникність матеріалу екрана.