

Электрохимические бифункциональные системы

Н.Д.Иванова, С.В.Иванов

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Украины
Украина, 252680, Киев, просп. Палладина, 32/34, тел. (044) 444 – 1562*

Рассмотрено электрохимическое восстановление и окисление ионов металлов, сопровождающееся образованием пленки на границе электрод–электролит. Возникновение пленки, обладающей смешанной проводимостью и состоящей из соединений соответствующего металла, окисдно-гидроксидного характера, означает формирование новой системы электрод–пленка–электролит. Она названа бифункциональной электрохимической системой в соответствии с выполнением ею одновременно функций электролита и электрода.

Библиография — 112 ссылок.

Оглавление

I. Введение	963
II. Формирование пленки на границе электрод–электролит	963
III. Моделирование бифункциональных электрохимических систем	967
IV. Принципы управления процессом электровосстановления переходных металлов	972
V. Заключение	973

I. Введение

Интерес к процессам электровосстановления и электроокисления переходных металлов не ослабевает в течение многих десятилетий, несмотря на многочисленные фундаментальные исследования в этой области. Это объясняется сложностью протекающих электрохимических реакций, особенно в системах с поливалентными ионами металлов.

На поверхности электрода, когда pH прикатодного слоя значительно отличается от его значения в объеме электролита,³ продукты промежуточного восстановления (соединения выделяемого металла в низших степенях окисления или соединения растворяемого металла в высших степенях окисления) формируют так называемую катодную или анодную пленку, в состав которой и входят непосредственно разряжающиеся до металла соединения.

Возникновение пленки означает образование новой электродной системы, получившей название бифункциональной, что связано с протеканием электродных процессов на обеих сторонах пленки. Такая пленка обладает и электронной, и ионной проводимостью: ионная проводимость обеспечивает процесс электролиза со стороны электрода, а электронная — со стороны электролита. Таким образом, по отношению к электролиту пленка ведет себя как электрод, а по отношению к электроду — как электролит, выполняя две функции одновременно.

Н.Д.Иванова. Доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующая отделом электродных процессов ИОНХ АН Украины.

С.В.Иванов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела.

Исследования в области изучения процессов массопереноса и переноса заряда через межфазные границы при электровосстановлении и электроокислении ионов металлов, гальванотехники, создания новых химических источников тока.

Дата поступления 12 января 1993 г.

Поэтому целесообразно рассмотреть процессы электровосстановления и электроокисления с точки зрения, позволяющей оценить степень реализации бифункциональной электрохимической системы для различных объектов.

II. Формирование пленки на границе электрод–электролит

1. Катодные процессы

Впервые предположение о наличии катодной пленки было высказано в 1920-е годы при обсуждении одного из сложнейших процессов — электроосаждения хрома из растворов хромовой кислоты. В настоящее время существование катодной пленки при электроосаждении хрома не вызывает сомнений и подтверждается электрохимическими^{4–8} и оптическими методами, результатами наблюдений с помощью микрокино- и фотосъемок,^{7–9} а также анализом приэлектродной зоны с помощью специальной аппаратуры.^{10, 11}

Различают два типа пленок, образующихся на катоде в растворе хромовой кислоты в отсутствие тока и при поляризации, первичные и вторичные.^{12, 13} Эти пленки отличаются как составом и свойствами, так и природой образования.

Первичные пленки, формирующиеся на поверхности электрода до включения тока очень тонкие (~ 0.02 мкм), почти беспористые, они равномерно покрывают катод и обладают электронной проводимостью.^{5, 12} В их образовании принимают участие атомы металла катода, вследствие чего на различных катодах образуются разные по составу первичные пленки, что объясняет влияние материала катода и состояния его поверхности на природу и структуру пленок.^{11, 12, 14}

Вторичные пленки (собственно катодные) образуются при электрохимическом восстановлении хромовой кислоты. Эти пленки пористые, толще первичных, достигают макроскопических размеров (~ 0.1 мкм).^{10–12}

Совершенно очевидно, что свойства вторичных пленок не зависят от первоначального состояния поверхности элект-

рода. Предполагается,⁵ что вторичные пленки обладают полупроводниковыми свойствами.

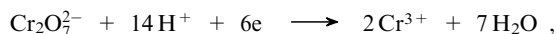
При единодушном признании наличия катодной пленки существуют значительные расхождения во мнениях относительно влияния на нее и, естественно, на катодный процесс посторонних ионов. Известно,¹² что хром не выделяется из растворов хромовой кислоты, если не введены небольшие количества H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF , HCl . Интерес к выяснению роли неорганических кислот в процессе формирования пленки закономерен также в связи с тем, что большинство исследователей, в частности авторы работ^{4, 5, 15–18}, склоняются к выводу о том, что на катоде хром восстанавливается до металла из вещества самой пленки.

Непосредственное изучение состава и поведения катодной пленки в процессе электролиза *in situ* затруднено. В связи с этим суждения о природе пленки делаются обычно на основании косвенных экспериментальных данных.^{4, 5} Так, в работах^{19, 20} показано, что независимо от отношения $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ в объеме электролита в пленке эта величина постоянна, что в известной степени может служить доказательством образования химических соединений CrO_3 с H_2SO_4 , разряжающихся на катоде: возможно образование соединений CrO_4^{2-} и Cr^{3+} (см.²¹), сложных частиц CrCrO_4^+ и CrCrO_4H^+ , а также комплексных соединений хрома с анионами^{22–24} и катионами хрома, соединенными через кислородный мостик $\text{Cr(III)}-\text{O}-\text{Cr(VI)}$.^{19, 22}

Обсуждая состав катодной пленки и процесс восстановления хромовой кислоты, многие исследователи пришли к заключению о возможности существования в прикатодном слое ионов Cr^{2+} . Впервые такое предположение было высказано еще в 1930-е годы.²⁵ В более поздних работах оно получило косвенное, а затем и прямое подтверждение.^{10, 12}

Наличие в растворе ионов двухвалентного хрома предполагает взаимодействие их с хромовой кислотой, в результате чего должны образовываться димер и ионы гексааква-хрома (трехвалентного), которые и были обнаружены экспериментально. Эти данные позволили предположить, что разряд до металла происходит из ионов двухвалентного хрома, а образование ионов трехвалентного хрома является следствием вторичной химической реакции.²⁶

Поскольку при электровосстановлении хромовой кислоты происходит также восстановление H^+ , имеет место сильное подщелачивание раствора в прикатодном слое,^{3, 12, 27} и как следствие — образование на поверхности катода гидроксидов хрома Cr(OH)_3 по реакции



а также некоторого количества Cr(OH)_2 . Таким образом, природа катодной пленки обусловлена характером взаимодействия твердой фазы свежего гидроксида Cr(OH)_3 с примесями ионов двухвалентного хрома и посторонними анионами типа SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- и т.д.¹² Превращение мелкодисперсного золь в раствор молекулярной дисперсности, названное в работе¹² «фазовым превращением», ускоряется в присутствии посторонних ионов в 6–94 раза в зависимости от их концентрации.

Использование современной аппаратуры¹⁰ позволило установить, что катодная пленка, образующаяся при потенциале выделения металлического хрома (–1.2 В), состоит (рис. 1) из двух слоев: внутреннего плотного, плохо растворимого (слой С) и внешнего рыхлого, легко растворимого (слой L). По оценке авторов статьи¹⁰ отношение толщин L- и С-слоев составляет 10:1. Несмотря на незначительную толщину плотного слоя С, именно на него приходится большая часть падения потенциала вследствие высокого электрического сопротивления этой части пленки. В работе¹⁰ получены также интересные данные о распределении ионов в катодной пленке. Поскольку исследовался электролит со смешанными добавками, содержащий ионы SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} , в составе пленки

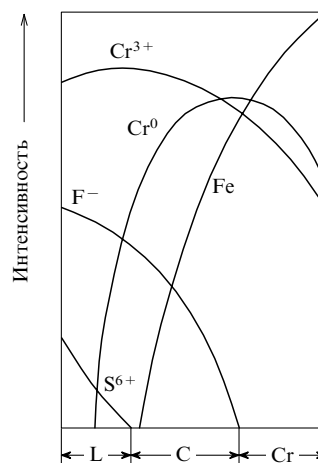


Рис. 1. Распределение ионов по глубине пленки.

Состав электролита, г/л: CrO_3 — 180; H_2SO_4 — 0.54; Na_2SiF_6 — 54; $T = 50^\circ\text{C}$; $i_k = 70 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 2 \text{ с}$

обнаружены ионы серы и F^- , причем резкое уменьшение концентрации F^- при переходе от рыхлого слоя к плотному и позволило определить границу между ними.

Исследование процесса восстановления ионов CrO_4^{2-} в присутствии CH_3COOH с помощью оптического фазового контрастного метода¹⁵ также показало наличие по крайней мере двух слоев, образующихся вблизи электрода. При этом обнаружено, что если толщина всей пленки $\sim 100 \text{ мкм}$, то основной электродный процесс протекает лишь в небольшой ее части, составляющей $\sim 0.01 \div 0.02\%$ от общей толщины пленки.

Образование соединений двухвалентного хрома, восстанавливающихся до металла, в процессе электроосаждения хрома в присутствии H_3BO_3 установлено методом оптической спектроскопии.²⁸ Каталитическое действие H_3BO_3 заключается, по мнению авторов работы²⁸, в образовании комплекса тетрагидроксидного иона B(OH)_4^- с Cr^{3+} , после чего этот комплекс восстанавливается до Cr(OH)_2 . Последний дегидратируется, образует CrO (который в свою очередь и дает комплекс с ионом B(OH)_4^-), адсорбируется на поверхности катода, и восстанавливается до металла. Таким образом, роль B(OH)_4^- аналогична роли, выполняемой HSO_4^- , но, поскольку константа гидролиза H_3BO_3 мала ($pK = 9.00$), мала и концентрация ионов B(OH)_4^- . Этим объясняется меньшее влияние B(OH)_4^- по сравнению с действием HSO_4^- .

Из изложенного можно заключить, что катодная пленка, образующаяся при электровосстановлении ионов Cr^{6+} , состоит из соединений хрома низшей валентности, являющихся продуктами промежуточного восстановления.

Продукты промежуточного восстановления обнаружены при исследовании многих катодных процессов. Особый интерес с этой точки зрения представляют процессы электровосстановления анионных форм металлов, осаждение которых происходит с выходом по току, значительно меньшим 100%.

К таким процессам следует отнести электровосстановление ионов ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_4^{3-} . Детальные исследования в этом направлении проведены в работе²⁹, где определены условия электролиза, при которых происходит образование продуктов промежуточных стадий восстановления ионов переходных металлов (в виде труднорастворимых, часто порошкообразных осадков), а также состав и свойства данных соединений. На основании совокупности полученных результатов сделан вывод, что состав таких соединений описывается общей формулой $\text{A}_2\text{O} \cdot x\text{MO}_n \cdot y\text{MO}_{n-q} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где А — щелочной металл, аммоний или водород. Установ-

лено²⁹ наличие в данных соединениях воды и гидроксидных групп, связанных между собой водородной связью различной степени прочности. Из параметров электроосаждения можно определить долю тока, расходуемого на реакцию образования этих оксидных соединений.^{30,31} На примере восстановления ионов ReO_4^- показано, что образующиеся черные мелкодисперсные осадки состоят из соединений рения разной валентности. Поскольку найденная средняя валентность рения близка к 4, предполагается наличие как более окисленных, так и более восстановленных форм. При электровосстановлении ионов ReO_4^- из электролитов с pH 1–2 средняя валентность рения менее 4, что объясняется²⁹ наличием в катодном осадке металлического рения.

Об образовании оксидов рения из водного электролита с pH ~ 1.65 сообщается в работе³². На основе поляризационных и рентгенографических исследований сделан вывод, что процесс восстановления протекает в две стадии. На первой стадии образуется пленка частично восстановленного оксида рения, а на второй — происходит восстановление его до металла. Состав оксидов определяется потенциалом катода: смещение потенциала в электроположительную область приводит к образованию черных осадков из оксидов рения более высоких степеней окисления. Осаждение металлического рения и выделение водорода происходят в области потенциалов менее -0.4 В.

В обычных условиях такие металлы, как Mo, W, V, Zr, Nb не осаждаются из водных электролитов; более подробно исследованы продукты неполного восстановления молибдена и вольфрама. Образование продуктов промежуточного восстановления ионов MoO_4^{2-} протекает последовательно через ряд промежуточных стадий (образование пяти-, четырех- и трехвалентных ионов) и зависит от потенциала электрода, состава электролита, его температуры и других факторов.³³

При электролизе нейтральных и слабокислых растворов молибдатов щелочных металлов или молибдата аммония на катоде осаждается черный осадок состава $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.²⁹ Кинетика осаждения и состав катодных осадков, образующихся при восстановлении ионов MoO_4^{2-} , подробно изучены в работах^{29,34}. Химическим анализом определена средняя валентность молибдена, равная 4.96, а соединению, выделяющемуся на катоде, приписана²⁹ формула $x\text{MoO}_{2.4 \pm z} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x : y = 1, z = 0.1$. Аналогичные данные получены при изучении восстановления молибдатов из водных растворов хлоридов. Молибденовой сини, образующейся на катоде, в этом случае приписана³⁵ формула $\text{MoO}_{2.89} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Это нестехиометрическое соединение — полупроводник,³⁶ причем величина проводимости определяется степенью дегидратации.

Образование на катоде пленки из нерастворимых оксидных и гидроксидных соединений молибдена низшей валентности отмечено также при изучении его восстановления в присутствии металлов подгруппы железа.³⁷ Экспериментальные факты позволяют сделать заключение, что пленка, состоящая из соединений молибдена низшей валентности [по-видимому, Mo(III)], даже при значительной толщине проницаема для ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} . Внедрение этих ионов в пленку приводит к изменению ее структуры и состава: ослабевают связи $\text{Mo}-\text{O}$, появляются связи между молибденом, железом и никелем, в результате чего происходит восстановление молибдена до металла с образованием сплава. Восстановление железа и никеля также протекает ступенчато,³⁷ причем повышение их концентрации в электролите способствует увеличению скорости восстановления пленки.

Оксидные соединения молибдена в низших степенях окисления, образующиеся на катоде, являются вполне идентифицируемыми и находят практическое применение. Так, полученный электрохимическим способом оксид молибдена используется в качестве катализатора³⁸ и функционального покрытия.^{38,39}

Процесс восстановления иона WO_4^{2-} из кислых и щелочных электролитов протекает с выделением на катоде низших оксидов вольфрама или смеси оксида и металла.⁴⁰ В работе²⁹ на основании исследований катодного осадка, выделяемого из раствора Na_2WO_4 , ему приписан состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{W}_2\text{O}_5 \cdot m\text{WO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$.

Образование продуктов промежуточного восстановления происходит и при электровосстановлении катионных форм металла. Так, в процессе электровосстановления меди из сульфатных,⁴¹ и дифосфатных[†] (см.⁴²) электролитов на катоде обнаружены малорастворимые соединения меди. В сульфатном электролите на катоде идентифицирован Cu_2O ,⁴¹ количество которого возрастает при уменьшении плотности тока. В дифосфатных электролитах также установлено существование катодной пленки,^{42,43} образование которой происходит при любых значениях поляризации электрода, а сама пленка полностью состоит из соединений одновалентной меди. Медь в таких соединениях может быть восстановлена до металлической меди в процессе катодной поляризации в фоновом электролите, не содержащем ионов меди.

Наличие пленки, содержащей Cu_2O , зафиксировано в дифосфатном электролите при исследовании границы раздела методом электроотражения.⁴⁴ В этом случае существование такой пленки наблюдалось, как и в работе⁴⁵, лишь в области сравнительно малых поляризаций (до -0.1 В). При более высоких значениях катодной поляризации спектры электроотражения имели вид, характерный для спектров металлической меди.

Образование оксидов меди установлено и в сульфатных электролитах при pH > 3 с помощью измерений фотоэлектрохимического эффекта.^{46,47} Предполагается, что пленка с n -проводимостью на поверхности медного электрода представляет собой оксид меди. Изменение типа проводимости при определенном потенциале обусловлено восстановлением CuO до Cu_2O .

Образование малорастворимых соединений оксидно-гидроксидного характера отмечено в работах^{48,49} при исследовании фторсиликатных электролитов меднения. Определена роль концентрации ионов водорода в процессе образования этих соединений, методами электрохимического восстановления и электронографии исследован их состав. В результате установлено, что на поверхности медного электрода образуются Cu_2O , CuO , Cu(OH)_2 . Количественное соотношение этих соединений определяется величиной pH электролита: содержание Cu(OH)_2 возрастает при увеличении pH раствора, а в электролитах с низким значением pH кислотосодержащие соединения на поверхности медного электрода вообще не обнаружены.

В интервале низких плотностей тока в этих электролитах идет образование Cu(OH)_2 , однако доля тока, потребляемая на этот процесс, мала.⁴⁸ Основным процессом является восстановление ионов Cu^{2+} . Высказано предположение о том, что увеличение катодной поляризации обусловлено блокированием поверхности электрода этими соединениями.⁴⁹

Образование малорастворимых соединений меди на поверхности катода приводит к увеличению катодной поляризации и во фтороборатных электролитах.⁵⁰

При электровосстановлении цинка из сульфатного электролита в определенных условиях на катоде происходит образование твердой фазы (черного цинка).⁵¹ Рентгенографическим методом анализа показано, что черный цинк состоит из мелкодисперсного металлического цинка, ZnO и незначительного количества неорганической соли, входящей в состав электролита. Образование оксидных соединений при осаждении цинка зафиксировано также в работе⁵².

† Устаревшее название — пирофосфатные.

При изучении механизма катодного осаждения никеля⁵³ и кадмия⁵⁴ также сделан вывод об образовании на поверхности катода твердой фазы.

При электролизе растворов, содержащих FeCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , PbCl_2 , на катоде получены рыхлые черные осадки оксидных соединений состава $\alpha\text{-FeOOH}$, Ni(OH)_2 , Cu_2O , ZnO , $\text{PbO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ соответственно.⁵⁵

Наличие пленки гидроксида на поверхности электрода установлено и при осаждении кобальта из дифосфатных электролитов.⁵⁶ В этом случае имеет место не разряд малоустойчивых дифосфатных комплексных анионов $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ или $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, а их распад в прикатодном слое вследствие повышения pH с образованием значительного количества Co(OH)_2 . Действительно, при электровосстановлении ионов кобальта визуально наблюдается образование пленки значительной толщины. Формирование при распаде дифосфатных комплексов кобальта мелкодисперсного золь состава $\{x[\text{Co(OH)}_2] \cdot z[\text{Co(OH)}^+]\}$ пассивирует поверхность электрода, оказывая существенное влияние на протекание катодного процесса даже тогда, когда пленка визуально не фиксируется.⁵⁷ На основании данных изучения электрокристаллизации кобальта методом импеданса сделан вывод⁵⁸ о многостадийности процесса его разряда и образовании соединений промежуточного восстановления кобальта типа $\text{Co(OH)}_{\text{алс}}$ аналогично восстановлению ионов Cu^{2+} и Ag^+ . Это и обуславливает индуктивную составляющую фарадеевского импеданса в области низких частот. Состав же пленки определяется условиями электролиза.⁵⁹

Анализ поляризации при электроосаждении сурьмы из фторидных электролитов позволил сделать вывод⁶⁰ об участии в катодном процессе частично гидролизованного иона металла, не содержащего ионов F^- . Наблюдающееся торможение процесса в области низких плотностей тока обусловлено пассивацией поверхности оксидными соединениями, при этом возможен многостадийный механизм процесса.⁶¹

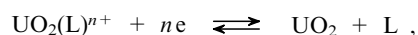
При осаждении марганца в области потенциалов до -0.88 В наблюдается⁶² образование черных осадков, в состав которых входят оксиды. Общее содержание металла в этих соединениях не превышает 70–80%.

Применение эллипсометрии, оже-спектроскопии, спектроскопии в УФ- и видимой области позволило обнаружить пассивирующий слой и на поверхности золотого электрода в слабокислых и щелочных растворах KAu(CN)_2 .^{63, 64}

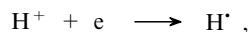
При выделении золота из слабокислого электролита образующаяся катодная пленка состоит из Au(OH)_3 либо Au_2O_3 , адсорбированного KAu(CN)_2 и металлического золота. Образование соединений трехвалентного золота, по мнению авторов работы⁶⁴, обусловлено реакцией диспропорционирования неустойчивого соединения одновалентного золота, появляющегося в результате подщелачивания прикатодного слоя. Элементный состав поверхностных слоев, формируемых при потенциалах -0.33 и -0.88 В, характеризующих начальный этап процесса химического и электрохимического золочения соответственно, определен методом оже-спектроскопии. Поверхностный слой, сформированный при потенциале -0.88 В, более обогащен золотом, чем сформированный при -0.38 В. При этом суммарное содержание примесных элементов не может обеспечить полное связывание поверхностного золота в соединения, что свидетельствует о наличии в пленке металлического золота. После начала электролиза величина pH прикатодного слоя раствора повышается от 5.5 до 9.0, что создает условия для образования на поверхности катода нерастворимого Au(OH)_3 . Первоначально это соединение образуется, вероятно, в результате окисления иона одновалентного золота имеющимся на поверхности адсорбированным и хемосорбированным кислородом. Эти неустойчивые соединения одновалентного золота в дальнейшем диспропорционируют, давая трехвалентное золото.

В начальной стадии процесса электроосаждения золота из щелочных цианидных растворов происходит торможение электродной реакции, обусловленное образованием на катоде труднорастворимой пленки общего состава $\text{Au}_x(\text{OH})_y(\text{CN})_z$. Толщина этой пленки с низкой проводимостью увеличивается с ростом концентрации KAu(CN)_2 , что подтверждено методом эллипсометрии.⁶⁵ При этом не только концентрация ионов CN^- , но и величина pH электролита оказывают существенное влияние на процесс заполнения поверхности электрода пленкой. Максимальная степень его заполнения составляет 0.9 монослоя и достигается при pH 13.6 и потенциале -0.2 В.

Образование оксидных соединений предполагается и при электроосаждении урана из фторидно-аммонийного раствора.^{66, 67} Оксид урана UO_2 формируется на катоде в результате разряда и диссоциации образующихся в растворе комплексных частиц $\text{UO}_2(\text{L})^{n+}$, мигрирующих к катоду



где L — лиганд комплексующего агента. Поскольку одновременно с осаждением металла происходит выделение водорода, логично предположить, что оксид может восстанавливаться атомарным водородом



При этом в области низких плотностей тока металл осаждается совместно с оксидными соединениями с дефицитом по кислороду из-за низкой скорости разряда H^+ . Увеличение плотности тока приводит к повышению скорости разряда водорода и восстановлению UO_2 до металла.

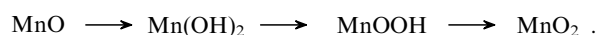
Изучение кинетики и механизма пассивации электрода при электроосаждении галлия из хлоридных электролитов⁶⁸ показало, что основной причиной этого является образование в процессе электролиза на поверхности галлия пленки труднорастворимых соединений, которой приписана общая формула $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{H}_z\text{Cl}_m$.

Результаты исследования катодного восстановления иона TcO_4^- свидетельствуют^{69–71} о его стадийном характере, обуславливающим получение как соединений технеция в более низких валентных формах, так и металлического технеция. При этом катодные процессы осаждения технеция и образования продуктов неполного восстановления являются параллельными, хотя четкая симбатность изменения их скоростей отсутствует.⁷¹

2. Анодные процессы

Пленки на границе электрод–электролит образуются и при окислении металлов, получении оксидных соединений, при анодном травлении, электрополировании, размерной обработке металлов. В этих случаях, как и при катодных процессах, они состоят из продуктов переменного состава оксидно-гидроксидного характера.

Примером может служить процесс окисления марганца в щелочных средах. На поверхности электрода в зависимости от pH раствора и величины поляризации могут образовываться соединения MnO , Mn(OH)_2 , MnOOH .⁷² Процесс окисления протекает в твердой фазе путем превращения одних оксидных фаз в другие



По данным работы⁷³, полученным в результате импедансных измерений, анализа хроноамперограмм и исследований с помощью дискового вращающегося электрода, механизм электроосаждения MnO_2 из растворов на основе

соединений двухвалентного марганца заключается в образовании промежуточных соединений типа MnOOH , Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_4$ и затем MnO_2 . Если скорость превращения этих соединений в MnO_2 меньше скорости их образования, происходит рост слоя вещества на внешней поверхности. Этот слой препятствует транспорту ионов Mn^{2+} из объема электролита к границе раздела электрод–электролит. Вследствие увеличения толщины слоя происходит изменение скорости диффузии ионов Mn^{2+} до величины, сравнимой со скоростью трансформации промежуточных продуктов типа MnOOH , Mn_2O_3 в MnO_2 . В результате достигается динамическое равновесие системы электрод–пленка–электролит.

Формирование пленки происходит и при полировании металлов. В основе процесса полирования также лежит соотношение скоростей образования оксидной пленки со стороны металла и растворения ее со стороны электролита. Превалирование той или иной реакции определяет характер процесса: травление либо полирование металла. Наибольшая степень блеска достигается при минимальной толщине оксидной пленки, которая вместе с тем должна быть достаточной для предотвращения травящего действия электролита. Это обеспечивается в условиях динамического равновесия функционирования системы при равенстве скоростей электрохимического процесса формирования пленки и химического процесса ее растворения.⁷⁴

Исследования емкости и поляризационного сопротивления на границе металл–раствор при полировании стали показали, что в оптимальных условиях проведения этого процесса наблюдается минимум емкости наряду с резким возрастанием сопротивления. Это свидетельствует о формировании на металле пленки оксидной природы, поскольку наличие солевой пленки не может вызвать столь значительные изменения параметров границы электрод–электролит.⁷⁴ Процесс полирования осуществляется, как правило, в достаточно агрессивных средах, в связи с чем велика роль лигандного состава в растворении формирующейся на аноде пленки.

При электрохимической обработке никеля на его поверхности также образуется оксидная пленка нестехиометрического состава, имеющая p -тип проводимости. На основании анализа поляризационных измерений и данных об энергии активации процесса сделан вывод⁷⁵ об анодном растворении металла в объеме поверхностной пленки, поэтому рассмотрение последнего с позиций определяющей роли формирующихся на границе электрод–электролит пленок вполне правомерно.

Аналогичная картина образования пленки наблюдается при полировании и размерной обработке поверхности металлов. Так, на потенциостатических кривых анодного растворения титана в щелочных растворах наблюдается снижение скорости процесса в области потенциалов $-0.5 \div -0.7$ В, обусловленное насыщением прианодного слоя продуктами реакции и образованием пористой пленки сложного состава на поверхности электрода.⁷⁶

Следствием процессов образования и растворения пленки являются осцилляции потенциала электрода, наблюдаемые в ряде катодных и анодных процессов. Необходимо отметить, что наилучшие результаты полирования достигаются именно в автоколебательном режиме.⁷⁷

III. Моделирование бифункциональных электрохимических систем

Как отмечено выше, первой стадией любого процесса электровосстановления акваионов металлов (а также их комплексов с различными лигандами) или электроокисления металлов является образование пленки на границе раздела фаз электрод–электролит. Пленка представляет собой динамическую многослойную систему,⁷⁸ содержащую восстанавли-

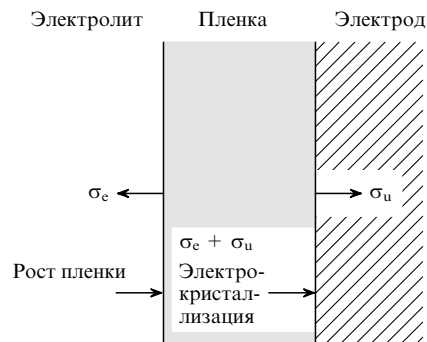


Рис. 2. Модель бифункциональной электрохимической системы

ваемые или окисляемые вещества в промежуточных степенях окисления. Использование различных методов исследования приэлектродного слоя позволило зафиксировать формирование пленки на границе раздела фаз и ее существование в течение конечного промежутка времени при реализации электродных процессов в водных и расплавленных средах.

Основным свойством пленок, образующихся на межфазной границе электрод–электролит, является наличие определенного количественного соотношения долей ионной и электронной проводимостей, что обуславливает характер и закономерности процесса переноса электрона в системе электрод–электролит. На внешней стороне пленки (со стороны электролита) протекают параллельные процессы частичного электрохимического восстановления ионов разряжающегося металла или их окисления до максимально возможной в данных условиях степени окисления и процесса химического растворения пленки за счет его взаимодействия с компонентами раствора. На внутренней стороне пленки (со стороны электрода) происходит топохимический⁷⁹ процесс дальнейшего электровосстановления до металла или электроокисления металла (рис. 2).

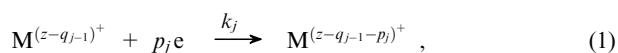
Пленка, образующаяся на поверхности электрода, принимает непосредственное участие в электрохимических реакциях, которые, в свою очередь, определяются ее физико-химическими свойствами, в том числе химической стойкостью по отношению к реакционной среде. Формирование пленки происходит, если скорость ее электрохимического образования превышает скорость гетерогенного процесса химического растворения.^{80, 81}

Трудности непосредственного изучения пленки в процессе образования и функционирования обусловили необходимость ее моделирования на основе сформулированных в работе⁸² критериев подобия.

1. Феноменологическое описание модели бифункциональных электрохимических систем

Вдоль нормали к электроду пленка характеризуется неоднородностью ее состава и физико-химических свойств. Следует отметить, что трудно определить, приводит ли данная неоднородность к образованию дискретных фаз или ограничивается плавным изменением свойств. В первом случае необходимо моделирование образования последовательных бифункциональных систем со смешанной проводимостью. В этом случае каждую межфазную границу можно связать с конкретной последовательной стадией процесса электровосстановления или электроокисления.

Электрохимическая стадия катодного процесса в общем случае может быть описана следующей реакцией:



где

$$q_{j-1} = \sum_{i=1}^{j-1} p_i$$

— суммарное число электронов, перешедших на ион на $j-1$ предыдущих стадиях процесса; p_j — число электронов, принимающих участие в j -й стадии реакции; k_j — константа скорости электрохимического процесса. Образующиеся при этом продукты реакции в результате химического процесса растворяются со стороны электролита с константой скорости k'_j .

Каждая из промежуточных фаз (от $j = 1$ до $j = m-1$, рис. 3) характеризуется средней концентрацией c_j частично восстановленного поливалентного металла $M^{(z-q)_j+}$, который входит в состав соединений, формирующих данную фазу. Электрохимический процесс, приводящий к частичному, а на границе электрод–пленка — к полному твердофазному восстановлению поливалентных ионов, происходит при все более электроотрицательном потенциале каждой последующей стадии процесса. Динамическое поведение такой многослойной структуры описано в работе ⁷⁸.

Реакции (1), протекающие на межфазных границах, могут приводить к изменению объемов промежуточных фаз. При постоянной концентрации поливалентных ионов металла в каждом из слоев толщиной h_j процесс может быть описан следующим образом:

$$c_j \frac{\partial h_j(t)}{\partial t} = Q_{j-1,j} - Q_{j,j+1} ; j = 1, 2, \dots, (m-1) . \quad (2)$$

Здесь

$$Q_{j,j'} = k_{j,j'} c_j n_{j,j'}^{p_j} - k'_{j,j'} c_{j'} ; h_j(t)|_{t=0} = 0 , \quad (3)$$

где $Q_{j,j'}$ — поток, определяемый общим числом поливалентных ионов $M^{(z-q)_j+}$, образующихся за одну секунду в результате электрохимических и химических процессов на единице площади поверхности раздела фаз j и j' ; $n_{j,j'}$ — концентрация электронов проводимости в j -й фазе у границы с фазой j' . Константа скорости электрохимической реакции на границе фаз, согласно уравнению Тафеля, имеет вид

$$k_{j,j'} = \tilde{k}_{j,j'} \exp(\alpha_{j,j'} e \beta \delta E_{j,j'}) , \quad (4)$$

где $\alpha_{j,j'}$ — коэффициент переноса; $\beta^{-1} = k_B T$, k_B — постоянная Больцмана; δ — среднее расстояние между центрами локализации зарядов; $E_{j,j'}$ — напряженность электрического поля на границе фаз.

При возрастании величины тока I_0 (в гальваностатическом режиме) растет напряженность поля E_0 на границе электрод–электролит. Когда потенциал достигнет величины, при которой протекает электрохимическая реакция восстановления (1), соответствующая первой стадии разряда ионов металла, произойдет их восстановление до первого промежуточного состояния $M^{(z-p)_1+}$.

В процессе роста пленки на границе раздела металл–полупроводниковая пленка формируется область пространственного заряда; наличие нескомпенсированного заряда изменяет напряженность электрического поля в объеме, ограниченном областью пространственного заряда. Размер этой области в случае полупроводников составляет $10^{-5} - 10^{-4}$ см.

Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до поверхности катода ($x = 0$) приводит к зависимости от x константы скорости электрохимического процесса, что определяет пространственное разделение фаз в бифункциональной системе при стадийном процессе разряда ионов поливалентных металлов. Область пространственного заряда на границе металл–полупроводник (бифункциональные пленки, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами) описана ⁸⁰ с использованием

модели Шоттки при допущении, что объемный заряд обусловлен главным образом зарядом однородно распределенных ионизированных доноров с концентрацией n_0 . В том случае, когда толщина пленки H превышает размер слоя Шоттки L , напряженность поля в области пространственного заряда ($x < L$) определяется следующим образом:

$$E(x) = E_0 - \frac{en_0}{\epsilon} (L - x) \Theta(L - x) , \quad (5)$$

где

$$L = \left(\frac{2\epsilon\Delta\phi}{e^2 n_0} \right)^{1/2} .$$

Здесь E_0 — однородная напряженность поля; Θ — функция Хевисайда; ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника; $\Delta\phi$ — высота барьера на границе металл–полупроводник.

В области $0 < x < L$ от координаты x зависит также концентрация электронов $c_e(x)$ ⁸³

$$c_e(x) = n_0 \exp[-\beta\phi(x)] ,$$

где

$$\phi(x) = eE_0(x - L) + \frac{e^2 n_0}{2\epsilon} (L - x) \Theta(L - x) . \quad (6)$$

Наличие сильного электрического поля $E(x)$ [уравнение (5)] обуславливает протекание реакций восстановления поливалентных ионов металла в объеме пленки. Стационарному состоянию пленки отвечает равенство потоков на границах раздела фаз электролит–пленка и электрод–пленка $Q_S = Q_0$. Продукты промежуточного восстановления образуются в том случае, когда $Q_0 > Q_S$ и скорость роста пленки равна

$$V = Q_0 - Q_S . \quad (7)$$

При доминировании химических процессов над процессом переноса заряда пленка не образуется и, следовательно, выделения металла не происходит. Эта система может быть динамически неустойчивой. Область устойчивого состояния определяется соотношением скорости электрохимического процесса (зависящей от плотности тока) и скорости процесса химического растворения пленки, зависящей от концентрации лиганда, его природы, температуры электролита и других параметров.

Механизм формирования бифункциональной структуры рассмотрен в работе ⁸⁰ на примере наиболее детально изученного процесса электровосстановления ионов CrO_4^{2-} . Здесь кинетические уравнения, описывающие процессы типа (1), могут быть представлены в виде следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{III}}(x)}{dt} &= k_1(x) c_{\text{VI}}(x) c_e^3(x) - k'_1 c_{\text{III}}(x) , \\ \frac{dc_{\text{II}}(x)}{dt} &= k_2(x) c_{\text{III}}(x) c_e(x) - k'_2 c_{\text{II}}(x) , \\ c_{\text{III}}(x, t)|_{t=0} &= c_{\text{II}}(x, t)|_{t=0} = 0 , \end{aligned} \quad (8)$$

где k_i , k'_i — константы скорости реакции, описывающие i -й процесс разряда ионов хрома; $k_i(x) = \tilde{k}_i \exp[\alpha_i \beta \delta E(x)]$; $c_{\text{VI}}(x, t)$, $c_{\text{III}}(x, t)$, $c_{\text{II}}(x, t)$ — концентрации ионов шести-, трех- и двухвалентного хрома соответственно.

Режим функционирования рассматриваемой электрохимической системы зависит от величины протекающего тока. В зависимости от значения $E(x)$, т.е. тока, протекающего через систему, параметров слоя Шоттки и т.д., а также от значения концентрации поливалентных ионов металлов на

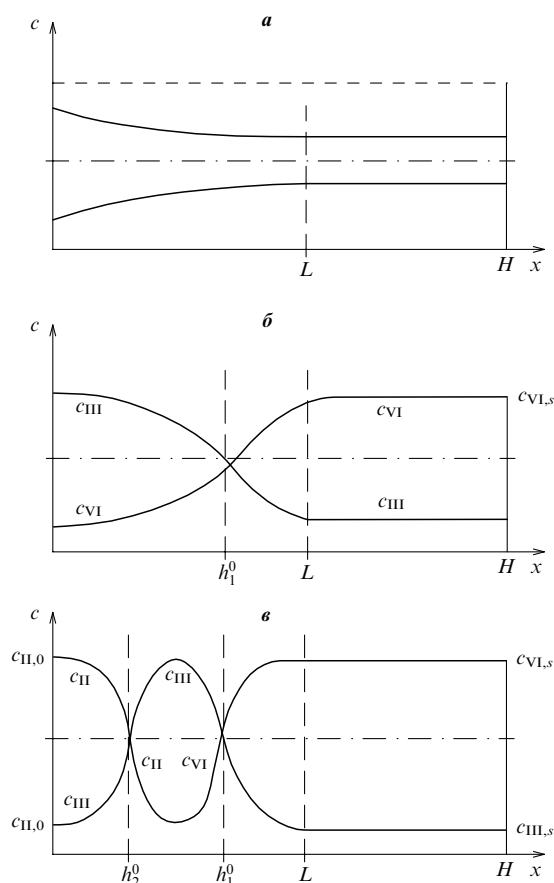


Рис. 3. Концентрационный профиль продуктов неполного восстановления в бифункциональной электрохимической системе. *a* — плавное распределение; *б* — с одной границей ($h_1^0 < L$); *в* — с двумя границами ($h_2^0 < h_1^0 < L$)

поверхности пленки, определяемой скоростью электрохимического процесса на границе электролит–пленка и электрод–пленка, система уравнений (8) может иметь два, одно или не иметь ни одного решения.

В случае больших токов, когда напряженность поля E_0 , созданного поляризацией электрода, превосходит напряженность внутреннего поля слоя Шоттки, распределение концентрации ионов c_{III} и c_{VI} в пленке мало изменяется в зависимости от расстояния до электрода (рис. 3, *a*). С уменьшением тока поле E_0 сравнивается с полем двойного электрического слоя и рассматриваемая система уравнений дает последовательно одно (рис. 3, *б*) и два решения (рис. 3, *в*), т.е. под влиянием поля формируется внутренняя многослойная структура пленки. Дальнейшее уменьшение тока приводит к снижению скорости электрохимической реакции на внешней поверхности пленки, в результате чего преобладающим становится процесс ее растворения. Критерии существования многослойной структуры в стационарном состоянии имеют следующий вид: при $k_1 c_e < k'$ и $k_2 c_e < k'_2$ химический процесс доминирует над процессом электровосстановления и пленка не образуется. Достижение в системе состояния $V = 0$ влечет за собой периодически изменяющийся рост и растворение пленки,⁸⁴ что приводит к появлению осцилляций потенциала с частотой $\omega_{кр}$. При таком режиме выделения металла не происходит, что и наблюдается экспериментально.⁸² Параметры h_1^0 , h_2^0 , $\omega_{кр}$ и другие, определяющие динамическое поведение бифункциональной системы, существенным образом зависят от констант растворения k'_1 и k'_2 . В свою очередь, величина k'_1 определяется природой и концентрацией c_L лиганда в электролите и в объеме пленки,

благодаря чему, изменяя величину c_L в электролите, можно достаточно легко управлять функционированием системы.

Наиболее адекватной моделью бифункциональных электрохимических систем, максимально учитывающей все их свойства и особенности, являются соединения, образующиеся на электроде в результате фиксирования процесса переноса заряда при электровосстановлении или электроокислении на промежуточной стадии. Эти соединения образуют сложную электропроводную гетерогенную систему, содержащую оксиды и гидроксиды соответствующего металла более низкой или высокой степени окисления по сравнению с таковой в объеме электролита, которые способны восстанавливаться или окисляться. В связи с этим в качестве критерия подобия экспериментальной модели реально существующим на электроде пленкам выбраны следующие: наличие низковалентных соединений, наличие смешанной проводимости и способность к электровосстановлению в твердой фазе.⁸⁵

2. Наличие низковалентных соединений

Рассмотрим фторсодержащие электролиты. Скорость образования соединений промежуточного восстановления определяется в основном концентрацией иона F^- в электролите и в значительно меньшей степени — параметрами электролиза.^{86–90} Для хрома, никеля и марганца, сравнительно легко выделяющихся из водных растворов, существует некоторая оптимальная концентрация лиганда в электролите, при которой достигается максимальная скорость образования твердой фазы на катоде. Для молибдена и циркония, электроосаждение которых из водных растворов затруднено, наблюдается плавное снижение скорости осаждения продуктов промежуточного восстановления в зависимости от концентрации лиганда.

Степень восстановления разряжающегося иона, количественным выражением которой является общее содержание металла в твердой фазе, зависит от концентрации лиганда в электролите. На примере хрома и рения показано,⁹¹ что на эту величину влияет также повышение температуры электролита. Увеличение количества металла в осадках приводит к изменению их свойств (цвет, микротвердость, коррозионная стойкость). Для каждой из исследованных систем, в том числе для молибдена и циркония, существует концентрация лиганда, обеспечивающая полное восстановление до металла.

Состав продуктов промежуточного восстановления ионов различных металлов приведен в табл. 1. Из анализа данных следует, что концентрация лиганда в электролите определяет количество металла в осадке. Так, для хрома концентрация металла в осадках, полученных из электролита, включающего шестивалентный хром, выше, чем из электролитов, содержащих трех- и двухвалентный хром (табл. 2). Это обусловлено изменением соотношения скоростей электрохимических реакций образования соединений металлов низших валентностей и их дальнейшего восстановления до металла. Чем выше скорость реакции образования таких соединений по сравнению со скоростью электрохимической реакции их последующего восстановления, тем, естественно, ниже содержание металла в осадке. В этих условиях происходит электроосаждение соединений промежуточного восстановления, что и подтверждается данными табл. 1. Так, для продуктов промежуточного восстановления ионов рения и молибдена характерно наличие соединений, средняя валентность рения в которых составляет 3, молибдена — 4.

Осаждение металла происходит в условиях динамического равновесия процессов образования и последующего восстановления вещества катодной пленки. Наличие низковалентных соединений в твердой фазе свидетельствует о существовании их в прикатодном слое — веществе катодной пленки, являющейся барьером между объемом электролита

Таблица 1. Условия образования и состав оксидных соединений низших валентностей

Разряжающийся металл	Содержание иона F ⁻ в электролите, %	Общее содержание металла в соединении, %	Фазовый состав, %					
			M ⁰	M ⁺	M ²⁺	M ³⁺	ОН ⁻	H ₂ O
Медь	5	92	28	28	—	—	Следы	7
	10	95	54	40	—	—		4
	25	97	71	25	—	—		2
	50	99	79	19	—	—		1
Никель	1	—	85	—	—	—	1.5	1.5
	2	—	90	—	—	—	1.5	1.0
	3	—	98	—	—	—	1.0	1.0
Цинк	2	79	29	—	—	—	8	2
	4	84	40	—	—	—	7	2
	6	87	47	—	—	—	7	1
	8	88	53	—	—	—	6	1
Рений	5	66	—	—	—	—	5	4
	10	72	—	—	—	—	4	3.5
	20	88	—	—	—	—	3	3.5
	25	98	—	—	—	—	1	1
Марганец	2	72	25	—	18	29 ^a	5	2
	5	83	37	—	19	27 ^a	4	2
	8	88	—	—	—	—	4	1
	12	95	—	—	—	—	4	1
Хром(III)	0	39	7	—	3	29	6	5
	1	42	11	—	4	27	5	4
	2	42	12	—	4	24	4	4
	5	60	21	—	8	31	3	3
Хром(VI)	0.2	70	30	—	18	22	6	5
	0.4	73	41	—	13	19	5	4.5
	0.6	75	49	—	11	15	5	4.5
	0.8	83	—	—	—	—	4	4
	1.2	90	—	—	—	—	3	4
	2.0	100	—	—	—	—	—	—
Молибден	5	56	—	—	—	—	14	9
	10	58	—	—	—	—	13	7
	25	61	—	—	—	—	12	6
Цирконий	5	25	—	—	—	—	—	—
	10	38	—	—	—	—	—	—
	15	58	—	—	—	—	—	—

^a Приведено суммарное количество трех- и четырехвалентного марганца.

и непосредственно реакционной зоной. В пленке при высоких концентрациях лиганда в растворе происходит электровосстановление соединений низшей валентности до металла, а при малых концентрациях лиганда образуются продукты неполного восстановления. Регулируя концентрацию лиганда в электролите, можно легко управлять катодным процессом, фиксируя его на стадии промежуточного или полного восстановления.

Идентичность структуры и состава соединений промежуточного восстановления ионов хрома, рения, марганца, молибдена, циркония, меди, никеля и цинка свидетельствует об одинаковом механизме процесса их восстановления из

водных растворов независимо от формы существования в объеме электролита.

3. Проводимость продуктов промежуточного восстановления ионов металлов

Согласно рассматриваемой модели бифункциональной электрохимической системы, пленка должна обладать смешанной (ионной и электронной) проводимостью. Количественная оценка долей ионной и электронной проводимостей проведена в работе⁹² импульсным методом (табл. 3).

Результаты исследования температурной зависимости проводимости переменного токовыми методами приведены на рис. 4. Соответствующие кривые имеют либо максимум, либо минимум, определяемые природой исследуемой системы. Системы с большей долей вклада ионной составляющей в суммарное значение проводимости (молибден, вольфрам) обнаруживают минимум на кривых $\ln \sigma = f(T)$, а системы с меньшей долей ионной проводимости имеют максимум (марганец, хром, никель) или стремятся к нему (медь).

Таблица 2. Состав и скорость осаждения черного хрома

Валентность хрома в электролите	Содержание хрома в осадках, %				Скорость осаждения, мкм/мин
	Cr _{общ}	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Cr ⁰	
II	45–55	10–11	20–27	12–17	3–5
III	45–55	30–35	5–10	5–15	4–5
VI	65–80	7–25	10–20	20–60	0.5–1

Таблица 3. Электрофизические параметры катодной пленки

Металл-содержащая система	Температура изменения хода зависимости $\ln \sigma - 1/T$	Данные термогравиметрического анализа: температура эффектов, °C	Общая проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Доля ионной проводимости, %
			на переменном токе	на постоянном токе	
Медь	140	130–140	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	4
Никель	80–90	80–90	0.22	0.18	8
Марганец	60	60–80	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	10
Хром	120	120–130	0.25	0.80	11
Молибден	90–100	100–120	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	17
Вольфрам	110–120	110–130	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	22

Термогравиметрический анализ рассматриваемых систем в интервале 120–160°C (дальнейший нагрев приводит к существенным структурным изменениям) показал наличие эндотермического эффекта в области температур 80–120°C. Такие эффекты незначительно влияют на суммарную проводимость, поскольку в противоположном случае должен наблюдаться экстремум электропроводности одного вида.

Температурная зависимость проводимости обусловлена структурными изменениями, связанными с удалением кристаллизационной воды и групп OH^- , о чем свидетельствует корреляция с данными термогравиметрического анализа (см. табл. 3).

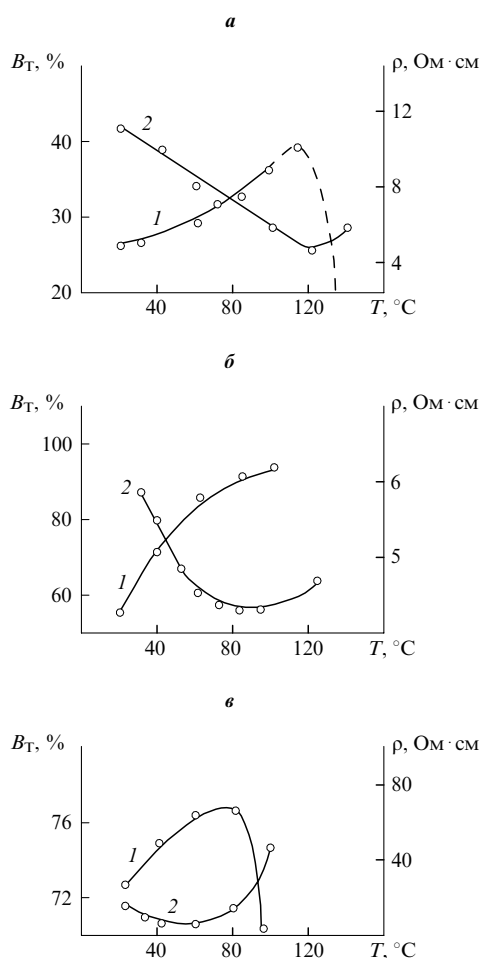


Рис. 4. Температурные зависимости выхода металла по току (1) и удельного сопротивления (2) продуктов неполного восстановления хрома (а), никеля (б) и марганца (в)

При сопоставлении зависимостей выхода металла (B_T), осаждаемого в обычных условиях, по току и удельного сопротивления (ρ) соединений промежуточного восстановления от температуры также обнаружена⁹² корреляция, из чего следует, что чем выше электропроводность системы, тем выше выход металла по току. Это свидетельствует о прямой зависимости технологических параметров электролиза (скорости осаждения металлов и выхода их по току) от физико-химических свойств катодной пленки.

4. Электровосстановление в твердой фазе

Значительный вклад в изучение процесса катодного восстановления внесли авторами работ^{93–97}. Сочетание электрохимических и структурных методов исследования позволило получить информацию о механизме процессов твердофазного восстановления труднорастворимых соединений (оксидов и солей) в протонных электролитах. Применение уравнения гетерогенной кинетики Авраами–Ерофеева⁹⁸ дало возможность количественно оценить этот процесс. Такой подход был успешно использован и в других работах.^{99, 100}

При исследовании процессов твердофазного восстановления отмечены наличие диффузионных ограничений в твердой фазе и зависимость скорости этого процесса от градиента концентрации кислорода в ней. Структурными исследованиями установлено, что процесс начинается на границе с раствором, постепенно распространяясь в объем оксида. При этом состав соединения отклоняется от стехиометрического.⁹⁷ В пограничной области развиваются поля напряжений^{101, 102} вследствие концентрационных и структурных изменений.

Процесс образования металлической фазы локализуется в объеме соединений промежуточного состава.^{103–105}

Возможность электровосстановления соединений промежуточного восстановления металлов, разряжающихся из анионной (хром) и катионной (медь) форм, в фоновых электролитах, не содержащих одноименных с твердой фазой ионов, показана в работах^{106–108}.

Электрохимический процесс восстановления^{106–108} и химический процесс растворения¹⁰⁹ этих соединений в фоновых электролитах описываются уравнением гетерогенной кинетики Авраами–Ерофеева. Кинетические параметры этих процессов, определенные для некоторых систем, приведены в табл. 4. Константы скорости процесса электровосстановления и растворения всех изученных соединений, моделирующих катодную пленку, во фтористоводородной кислоте выше, чем в серной. Эти данные позволяют объяснить образование соединений низших валентностей только в области низких концентраций в электролите фтористоводородной кислоты⁸² и снижение скорости этого процесса при увеличении концентрации лиганда в электролите.

Сравнение констант скорости гетерогенного процесса растворения оксидов низшей валентности хрома и меди во фтористоводородной и серной кислотах с константами топохимического процесса электрохимического восстановления этих соединений в тех же фоновых электролитах¹⁰⁹ дает

Таблица 4. Скорости химического и электрохимического процессов, протекающих в бифункциональной электрохимической системе

Система	HF			H ₂ SO ₄		
	$K_{\text{хим}}, \text{см/с}$	$K_{\text{эх}}, \text{см/с}$	$\lg \beta$	$K_{\text{хим}}, \text{см/с}$	$K_{\text{эх}}, \text{см/с}$	$\lg \beta$
Медь	$4.41 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	0.85	$2.75 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	0.50
Молибден	$5.07 \cdot 10^{-2}$	—	3.90	$5.01 \cdot 10^{-3}$	—	2.16
Марганец	$5.31 \cdot 10^{-2}$	—	5.48	$3.02 \cdot 10^{-2}$	—	2.30
Хром	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$3.22 \cdot 10^{-1}$	4.4	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-2}$	1.76

возможность оценить роль химических процессов в управлении бифункциональными электрохимическими системами.^{110, 111}

При электроосаждении хрома вклад химических реакций растворения катодной пленки невелик, что подтверждается малой величиной формальной константы этого процесса. Это объясняет значительное накопление вещества пленки на электроде, которое может быть легко зафиксировано, в том числе визуально. Вероятно, именно поэтому катодные пленки впервые были идентифицированы при электроосаждении хрома. При электроосаждении меди наблюдается принципиально иная картина, поскольку величины скоростей химического растворения катодной пленки и электрохимического восстановления ее вещества до металла сравнимы. Очевидно, что в этом случае наличие пленки может быть зафиксировано только при условии, что скорость реакции ее образования превышает скорости двух названных выше процессов. В связи с этим становится понятной сложность идентификации и накопления вещества пленки при электроосаждении меди из всех электролитов, кроме фторсодержащего,¹¹² поскольку только в последнем возможно целенаправленное достижение требуемого перераспределения скоростей протекающих процессов.

Таким образом, механизм восстановления определяется физико-химическими свойствами соединения — электропроводностью и химической стойкостью по отношению к среде, в которой процесс осуществляется. Непосредственное восстановление труднорастворимых соединений в твердой фазе реализуется в тех случаях, когда вещество обладает достаточной электронной проводимостью. При низкой электропроводности восстановление происходит лишь в точках непосредственного контакта восстанавливаемого соединения с поверхностью токоподвода. Реализация твердо- или жидкофазного механизма определяется скоростью химической реакции в исследуемом электролите, поэтому чем выше ее величина, тем больше вероятность осуществления процесса через стадию предварительного растворения.

При определенном соотношении скоростей химического и электрохимического процессов возможно электрохимическое восстановление по обоим механизмам. Вклад каждого из них определяется свойствами как самого вещества, так и составом раствора, и особенно природой лиганда.

IV. Принципы управления процессом электровосстановления переходных металлов

Представления о бифункциональной электрохимической системе, теоретическое описание закономерностей протекающих в ней процессов позволили разработать принципы управления электровосстановлением переходных металлов.

В основе управления электрохимическими процессами лежит регулирование состава и, следовательно, свойств бифункциональной электрохимической системы путем направленного изменения внешних факторов, таких как состав электролита, природа и концентрация лиганда, температура электролита, плотность тока. Именно эти параметры позволяют изменять скорость электрохимических и

химических процессов, протекающих на межфазных границах электрод–пленка и электролит–пленка, и соотношение ионной и электронной составляющих проводимости системы. Последнее особенно важно, поскольку от этого соотношения зависят чисто технологические показатели — скорость осаждения или растворения металлов и их выход по току.

Природа и концентрация лиганда. Скорости электрохимических и химических реакций на границах электрод–пленка и электролит–пленка определяются природой лиганда и его концентрацией, поскольку от этих факторов в значительной мере зависит прочность образующихся комплексных соединений и скорость растворения продуктов промежуточного восстановления. В связи с этим существует оптимальная концентрация лиганда $c_{L_{\text{опт}}}$ в электролите, обеспечивающая соответствующее соотношение скоростей электрохимических и химических процессов.

При концентрации $c_L < c_{L_{\text{опт}}}$, согласно уравнению (7), скорость электрохимических процессов превалирует над скоростью химических. Вблизи электрода происходит образование и накопление продуктов промежуточного восстановления. При концентрации $c_L \gg c_{L_{\text{опт}}}$ скорость химических реакций значительно выше скорости электрохимических, пленка не успевает образоваться и новая фаза не появляется.

Электроосаждение металла наблюдается лишь при концентрации лиганда, близкой к оптимальной, т.е. в условиях достижения динамического равновесия процессов образования пленки и дальнейшего восстановления ее вещества до металла, т.е. при выполнении равенства $Q_S = Q_0$.

В целом же при прочих равных условиях отклонение концентрации лиганда от оптимального значения в ту или иную сторону позволяет варьировать состав получаемого на электроде соединения, создавая условия для электроосаждения или растворения металла или его соединений промежуточной валентности. Изменение содержания металла в продуктах промежуточного восстановления позволяет управлять соотношением ионной и электронной составляющих проводимости.

Плотность тока. Скорость электрохимических реакций на межфазных границах электрод–пленка и электролит–пленка, а также в самой пленке определяется плотностью тока. С помощью этого легко изменяемого параметра можно задавать режим работы бифункциональной электрохимической системы. При заданной концентрации лиганда существует оптимальная величина плотности тока.

При $c_L < c_{L_{\text{опт}}}$ увеличение плотности тока позволяет значительно повысить скорость процесса образования на электроде новой фазы. Из-за невысокой скорости химического процесса на межфазной границе электролит–пленка будет происходить образование продуктов промежуточного восстановления с более высоким содержанием низковалентных соединений и меньшим содержанием металлической фазы. В таких условиях доля ионной составляющей в образующихся оксидных соединениях увеличивается.

При $c_L > c_{L_{\text{опт}}}$, когда скорость химического процесса велика, для его подавления с целью получения новой фазы необходимо увеличить скорость электрохимического процесса, т.е. увеличить плотность тока.

Температура электролита. Этот фактор при прочих равных условиях оказывает менее существенное влияние на электродный процесс по сравнению с концентрацией и природой лиганда, а также плотностью тока.

При $c_L < c_{L_{\text{опт}}}$ скорость химических реакций обычно невелика. Повышение температуры электролита приводит к росту скорости электрохимических процессов восстановления. Следствием этого является увеличение скорости образования на электроде соединений промежуточной валентности и повышение содержания в них металлической фазы.

При $c_L \gg c_{L_{\text{опт}}}$ повышение температуры электролита приводит обычно к превалированию химических процессов над электрохимическими. Вследствие этого для приведения бифункциональной электрохимической системы в динамическое равновесие требуется значительное повышение плотности тока. Поэтому температурная зависимость критических параметров процесса имеет такой же характер, как и их зависимость от концентрации лиганда.

V. Заключение

Из рассмотренного материала следует, что необходимым условием электроосаждения или электрорастворения переходных металлов является формирование на электроде бифункциональной электрохимической системы из низко- или высоковалентных соединений данного металла, обладающей смешанной проводимостью. На границе раздела электролит–пленка происходит формирование самой пленки за счет восстановления ионов разряжающегося металла или растворения самого металла до промежуточной степени окисления, а на границе электрод–пленка — расходование вещества пленки за счет дальнейшего восстановления его до металла или окисления до высших валентных форм. В результате одновременного протекания этих процессов пленка постоянно находится в состоянии динамического равновесия.

Возможность направленного изменения скоростей процессов, протекающих на двух указанных границах раздела фаз, в достаточно широких пределах обуславливает высокую степень управляемости бифункциональной электрохимической системой.

Литература

- Б.Г.Ершов. *Успехи химии*, **50**, 2137 (1981)
- Ю.П.Китаев, Т.В.Тропольская, Г.К.Будников. *Промежуточные продукты в электрохимических реакциях*. Наука, Москва, 1982
- В.С.Кублановский, А.В.Городынский, В.Н.Белинский, Т.С.Глушак. *Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза*. Наукова думка, Киев, 1978
- Ю.Ю.Матулис. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.*, **3(154)**, 3 (1986)
- H. Gerischer, M. Käppel. *Z. Phys. Chem.*, **8**, 258 (1956)
- M. Käppel, H. Gerischer. *Z. Elektrochem.*, **72**, 235 (1960)
- Z. Kolanko. *Powl. ochr.*, **7**, 16 (1979)
- J.P. Hoare. *Plat. and Surf. Finish*, **67**, 42 (1980)
- J. Chmiel, K. Cieszyzyk-Chmiel, J. Matosik. *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 259 (1979)
- K. Yoshida, Y. Tsubahara, K. Kuyama. *J. Metal. Finish Soc. Jpn.*, **30**, 457 (1979)
- K. Yoshida, A. Susuki, K. Doi, K. Arai. *J. Metal Finish Soc. Jpn.*, **30**, 338 (1979)
- Блестящие электролитические покрытия*. Минтис, Вильнюс, 1979
- Ю.Ю.Матулис, М.А.Мицкус. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.*, **1(36)**, 57 (1964)
- В.Т.Степаненко, А.И.Виткин. *Журн. прикл. химии*, **45**, 1247 (1972)
- F. Zin-Cai, D. Plecher. *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 245 (1983)
- J.P. Hoare, M.A. Laboda, A.N. Holden. *Plat. and Surf. Finish*, **79**, 101 (1982)
- М.Н.Шлепаков, А.М.Сухотин, Ю.П.Костиков, Е.Г.Кузьмина. *Электрохимия*, **22**, 125 (1986)
- L.D. Burke, M.E. Lyons. *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 403 (1981)
- N.E. Ryan. *Metal Finish*, **63**, 1 (1965)
- М.А.Шлугер, Е.Н.Особоженкова. *Электрохимия*, **5**, 1070 (1969)
- Ю.Ю.Матулис. В кн. *Вопросы теории хромирования*. Госиздат, Москва, 1959. С.7
- В.Ю.Скоминас, Б.С.Раджюнене. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.*, **2(153)**, 153 (1986)
- М.А.Лабода, J.P. Hoare. *Plat. and Surf. Finish*, **72**, 66 (1985)
- J.P. Hoare, M.A. Laboda. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 798 (1985)
- Н.Д.Бирюков, С.П.Макарова. *Вестн. металлопром-сти*, **14**, 118 (1934); **5/6**, 103; **11**, 145
- J. Levitan. *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 286 (1964)
- С.С.Савельев. *Электрохимия*, **11**, 563 (1975)
- J.P. Hoare. *Plat. and Surf. Finish*, **71**, 50 (1984)
- А.С.Гончаренко. *Дис. ... д-ра хим. наук*. Алма-Атинск. ун-т, Алма-Ата, 1974
- В.М.Гершов, Б.А.Пурин. *Изв. АН ЛатвССР*, **4**, 404 (1972)
- Г.С.Синякова, Д.Р.Арш. *Изв. АН ЛатвССР*, **4**, 414, (1976)
- K. Higashi, H. Fukushima, O. Takamatsu, O. Hidetsugu. *J. Mining and Metal Inst. Jpn.*, **95**, 467 (1979)
- В.Е.Мерцалова, Е.Ф.Сперанская, Д.Б.Малебеева. *Химия и хим. технология (КазССР)*, **5**, 72 (1966)
- А.Г.Самарцев, Э.И.Левитина. *Журн. физ. химии*, **32**, 1023 (1958)
- L. Sacconi, R. Cini. *Ann. Chim.*, **42**, 706 (1952)
- L. Sacconi, R. Cini. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1124 (1950)
- А.А.Голубков, Б.П.Юрьев. *Журн. прикл. химии*, **44**, 2419 (1971)
- А.с. 336377 СССР; *Бюл. изобрет.*, **14**, 95 (1972)
- Le molubdene dans la protection de metaux, et sa protection. *Galvano*, **41**, 231 (1972)
- T. Inui. *J. Metal. Finish Soc. Jpn.*, **8**, 224 (1957)
- Е.И.Отглене, И.И.Житкявичюте, А.А.Степонавичюс. В кн. *Материалы XII Респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Т.1*. Вильнюс, 1973. С.61
- Р.П.Соколов, Н.А.Зотов. *Изв. вузов. Цв. металлургия*, **1**, 20 (1972)
- Б.А.Пурин. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по электрохимии*. Тбилиси, 1969. С.543
- А.Г.Акимов, Е.Я.Миненко, М.Г.Астафьев, В.А.Казаков. *Электрохимия*, **12**, 1619 (1976)
- В.Д.Рейпа, К.К.Лейнартас, Р.М.Вишомирскис. *Эллисометрическое исследование поверхности катода в процессе электроосаждения меди из этилендиаминных растворов*. Вильнюс, 1986; Деп. в ЛитНИИНТИ 23.09.86. №1725-ЛИ
- А.И.Фоломеев. В кн. *Исследования в области осаждения металлов*. Минтис, Вильнюс, 1985. С.10
- Н.Г.Крапивный, Г.Ф.Афанасьев, В.И.Черненко. *Электрохимия*, **13**, 315 (1977)
- Ю.Ю.Матулис, С.П.Пилите, С.Б.Янкаускас. *Исследование процесса электроосаждения меди из кремнефтористых электролитов меди*. Вильнюс, 1980; Деп. в ЛитНИИНТИ 26.09.80. №614-80
- С.Б.Янкаускас, С.П.Пилите, Ю.Ю.Матулис. В кн. *VI Всесоюз. конф. по электрохимии. Тез. докл. Т.1*. Москва, 1982. С.334
- И.Р.Шикшнене, С.П.Пилите, Ю.Ю.Матулис. *Исследование процесса электроосаждения меди из фтороборатных электролитов. I. Влияние состава электролита на катодную поляризацию меди*. Вильнюс, 1981; Деп. в ЛитНИИНТИ 08.09.81. №756-81
- Э.Д.Кочман, А.М.Нагорный, Г.Г.Кринари. В кн. *Химические и электрохимические методы защиты металлов*. Саратов, 1977. С.32
- C. Cathet, B. Saidani, R. Wiart. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 678 (1991)
- V. Le Gorres. *These doct. Univ. Sci. et med. Grenoble*. 1972. P.36
- Г.Статулявичюс, Ю.Шивидис. *Chemija*, **4**, 66 (1992)
- В.П.Чалый. В кн. *Тр. IV совещ. по электрохимии АН СССР*. Изд-во АН СССР, Москва, 1959. С.517
- Б.А.Пурин, О.Б.Киселев, Г.А.Озоль-Калнинь. *Изв. АН ЛатвССР*, **2**, 245 (1970)
- Н.А.Бугене, Л.В.Орловская, Ф.П.Фролова, В.С.Рачинскис. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.*, **6(127)**, 39 (1981)
- F. Lenoir, R. Wiart. *Metaux*, **47**, 59 (1972)

59. С.П.Семашка, В.В.Кадзюскене, А.К.Бярнотас. *Электроосаждение кобальта из яблочнокислых электролитов*. Вильнюс, 1986; Деп. в ЛитНИИТИ 15.08.86. №1695-ЛИ
60. В.М.Бигелис, М.Н.Тахирова. *Докл. АН УзССР*, **2**, 19 (1983)
61. В.М.Бигелис, М.Н.Тахирова. *Докл. АН УзССР*, **6**, 23 (1983)
62. Р.И.Агладзе, С.Н.Басманова, Дж.А.Метревели. *Сообщ. АН ГССР*, **73**, 621 (1974)
63. В.Д.Рейпа, Р.М.Вишомирский. В кн. *Исследования в области осаждения металлов*. Вильнюс, 1985. С.62
64. Г.А.Курносин, А.Н.Москвичев, В.Н.Флеров, В.А.Сидоров, А.И.Финкельштейн. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 77 (1986)
65. В.Д.Рейпа, Р.М.Вишомирский. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б*, **4(149)**, 44 (1985)
66. M.M.Elsemongy, Y.A.Elewady, M.M.Gouda, A.Elaskiany. *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 359 (1977)
67. Y.A.Elewady. *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett.*, **103**, 359 (1986)
68. С.П.Сурвилене, Р.М.Вишомирский. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б*, **1(92)**, 53 (1976)
69. T.C.Pinkerton, W.R.Heineman. *J. Electroanal. Chem.*, **158**, 323 (1983)
70. C.D.Russell. *Int. J. Appl. Radiat. and Isot.*, **33**, 883 (1982)
71. Е.Н.Захаров, С.П.Багаев, В.Н.Кудрявцев, К.С.Педан. *Электрохимия*, **26**, 266 (1990)
72. А.М.Сухотин, И.Г.Осипенкова. *Журн. прикл. химии*, **51**, 830 (1978)
73. R.L.Paul, A.Cartwright. *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 113 (1986)
74. С.Я.Триликс. *Электрохимическое и химическое полирование*. Машиностроение, Ленинград, 1987
75. С.А.Лилин, Е.М.Румянцев, Г.А.Крестов, А.Д.Бочаров, А.В.Балмасов. *Докл. АН СССР*, **289**, 409 (1986)
76. Б.И.Байрачный, Ф.К.Андрющенко. *Электрохимия вентиляльных металлов*. Вища школа, Харьков, 1985
77. Р.И.Анисимов, Н.Я.Коварский. *Защита металлов*, **19**, 325 (1983)
78. Н.Д.Иванова, И.Н.Карнаухов, А.И.Карасевский, Е.И.Болдырев. *Укр. хим. журн.*, **54**, 928 (1988)
79. Н.Д.Иванова, С.В.Иванов, А.В.Городыский. *Укр. хим. журн.*, **52**, 1048 (1986)
80. I.N.Karnaikhov, A.I.Karasevskii, N.D.Ivanova, A.V.Gorodyskii, Y.I.Boldyrev. *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 35 (1990)
81. А.В.Городыский, Н.Д.Иванова, Н.И.Тараненко. *Укр. хим. журн.*, **44**, 3 (1978)
82. Н.Д.Иванова, С.В.Иванов, Е.И.Болдырев. *Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы: Справочник*. Наукова думка, Киев, 1993
83. К.Као, В.Хуан. *Перенос электронов в твердых телах. Электрические свойства органических полупроводников. Ч.2*. Мир, Москва, 1984
84. Г.Хакен. *Синергетика*. Мир, Москва, 1985
85. A.V.Gorodyskii, N.D.Ivanova, S.V.Ivanov, Y.I.Boldyrev. *Surf. Coat. Technol.*, **29**, 59 (1986)
86. А.В.Городыский, Н.Д.Иванова, А.Е.Алексенко. *Укр. хим. журн.*, **48**, 658 (1982)
87. Н.Д.Иванова, Г.А.Алфинцев. *Электрохимия*, **8**, 332 (1972)
88. Н.Д.Иванова, К.Б.Кладницкая. *Укр. хим. журн.*, **47**, 1199 (1981)
89. Н.Д.Иванова, Т.С.Псарева. *Укр. хим. журн.*, **48**, 948 (1982)
90. Н.Д.Иванова, Н.И.Тараненко, А.В.Городыский. *Технология и организация производства*, **12**, 55 (1975)
91. Н.Д.Иванова. *Укр. хим. журн.*, **43**, 252 (1978)
92. А.В.Городыский, Н.Д.Иванова. *Электрохимия*, **18**, 275 (1982)
93. Л.И.Лямина, К.М.Горбунова. *Электрохимия*, **1**, 546 (1965)
94. Л.И.Лямина, Н.И.Королькова, К.М.Горбунова. *Электрохимия*, **6**, 394 (1970)
95. К.М.Gorbunova, L.I.Liamina, N.I.Korolkova. *Electrochim. Acta*, **15**, 1597 (1987)
96. И.В.Горбунова, Л.И.Лямина, К.М.Горбунова. *Электрохимия*, **23**, 1083 (1987)
97. Л.И.Лямина, Н.И.Тарасова, К.М.Горбунова. *Кинетика и катализ*, **16**, 1158 (1975)
98. Б.Дельмон. *Кинетика гетерогенных реакций*. Мир, Москва, 1972
99. Е.Ф.Завгородняя, Т.Ю.Инютина, Ю.П.Родак. *Электрохимия*, **11**, 1727 (1975)
100. И.А.Курмашова. *Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИФХ АН СССР*, Москва, 1982
101. В.В.Болдырев, Е.Ю.Иванов. *Кинетика и катализ*, **17**, 1447 (1976)
102. Л.И.Лямина, Н.И.Королькова, К.М.Горбунова. *Электрохимия*, **8**, 651 (1972)
103. Е.Ф.Завгородняя, В.П.Галушко, Т.П.Дорош. *Укр. хим. журн.*, **27**, 43 (1961)
104. В.П.Галушко, Е.Ф.Завгородняя, Н.В.Подольская. *Укр. хим. журн.*, **39**, 1217 (1973)
105. В.П.Галушко, Е.К.Оше, Т.Ю.Инютина, Ю.П.Родак, Е.Ф.Завгородняя. *Укр. хим. журн.*, **42**, 594 (1976)
106. Н.Д.Иванова, С.В.Иванов. *Электрохимия*, **18**, 314 (1982)
107. Н.Д.Иванова, С.В.Иванов. *Электрохимия*, **18**, 1126 (1982)
108. А.В.Городыский, Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, С.В.Иванов. *Электрохимия*, **19**, 1155 (1983)
109. С.В.Иванов, Н.Д.Иванова. *Докл. АН Украины*, **9**, 129 (1992)
110. С.В.Иванов. *Докл. АН Украины*, **58**, 864 (1992)
111. С.В.Иванов. *Докл. АН Украины*, **59**, 292 (1993)
112. А.В.Городыский, Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев. *Укр. хим. журн.*, **48**, 1262 (1982)

ELECTROCHEMICAL BIFUNCTIONAL SYSTEMS

N.D.Ivanova, S.V.Ivanov

*Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Ukraine
32/34 Palladina Prosp., 252680 Kiev, Ukraine, Phone: +7(044)444-1562*

Electrochemical reduction and oxidation of metal ions was shown to be accompanied by the formation of a film on the electrode/electrolyte surface. The appearance of such a film which has mixed conductivity and is formed by oxide-hydroxide compounds of respective metal means the formation of a new self-organised electrode/film/electrolyte system. Taking into account properties of both the film and its position, this system is called as bifunctional electrochemical system since it behaves as electrolyte in respect to electrode and as electrode to electrolyte.

Bibliography — 112 references.

Received 12th January 1993