

*В.А. Батенков***Равновесный полиоксидный электрод**

Наличие на поверхности электродов продуктов их окисления, обычно оксидов, общеизвестно. Однако эта реальность, особенно ультратонкие пленки в несколько нанометров, часто не учитывается при интерпретации кинетики электрохимических реакций, контактных явлений, фотопотенциала, коррозии и т.п. Причина — сложность химического и фазового анализа состава ультратонких пленок, их весьма малые количества (1-10 мкг/см²), легкость изменения состава оксидов и их химической связи с поверхностью электрода от внешних воздействий: состава раствора, внешнего тока, освещения и иных излучений, а при извлечении из раствора — от контакта с кислородом, углекислым газом, парами воды. В связи с этим практически непригодны для анализа тонких пленок "in-situ", в том числе фазового состава, современные высоко чувствительные спектроскопические методы (ЭОС, ЭСХА, РФЭС, МСВИ, АФС), так как анализируется сухая поверхность и в вакууме; энергия падающего, возбуждающего излучения велика, она превращает облучаемую поверхность в месиво, и вторичное излучение отражает не состав исходной пленки, а вновь образованного конгломерата; получаемые сигналы (спектры) обычно дают качественную, в лучшем случае полуколичественную картину. Эти методы полезны для анализа лишь достаточно толстых слоев в сотни нанометров, содержащих атомы материала электрода в высших степенях окисления.

Определенный прогресс в исследовании как химического, так и фазового состава очень тонких пленок (2-10 нм) на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ был достигнут в 80-х гг. группой химиков института неорганической химии СО АН СССР (Н.Ф. Захарчук, В.И. Белый, Т.П. Смирнова, Ф.А. Кузнецов), которые применили электрохимический метод, а именно дифференциальную вольтамперометрию, для анализа соскобленной пленки в составе угольно-пастового электрода и непосредственно поверхности полупроводника (см., например, [1]).

При исследовании состава поверхности электродов "in-situ" особый интерес также представляет метод прямой потенциометрии. Он позволяет судить о качественном, количественном и фазовом составе поверхности

электродов второго рода путем сравнения экспериментальных значений их потенциала со значениями, рассчитанными по термодинамическим данным (энергии Гиббса) для отдельных видов оксидов материала электрода.

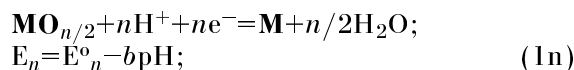
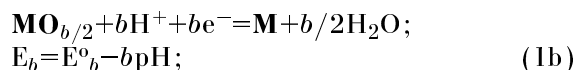
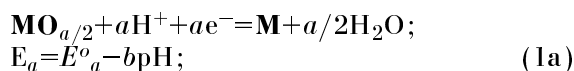
Цель данного сообщения — изложить теорию полиоксидного электрода, знание которой позволяет судить о составе поверхностных оксидов и видах электрохимических реакций, определяющих значение электродного потенциала.

Тонким слоем малорастворимых оксидов и гидроксидов при контакте с водой покрываются почти все электронпроводящие металлы и полупроводники. Образуется электрод второго рода, часто содержащий несколько оксидов материала электрода. Термодинамическая теория потенциала электрода, покрытого слоем оксида, нестехиометрического состава, детально рассмотрена К. Феттером [2-4]. В работе [5] приведены зависимости энергии Гиббса и электродного потенциала оксидов от количества кислорода в поверхностных оксидах ряда металлов. В этих сообщениях принимается, что потенциал оксидного электрода определяет лишь одна равновесная, последовательно протекающая электрохимическая реакция. Ниже получено уравнение смешанного, близкого к равновесному, потенциала для электрода, покрытого тонким слоем, состоящим из ряда его собственных, стехиометрических оксидов, участвующих в нескольких параллельных электрохимических реакциях. Ранее возможность реализации смешанного потенциала для x окислительно-восстановительных реакций в растворе описана Д. Греем и А. Кахиллой [6].

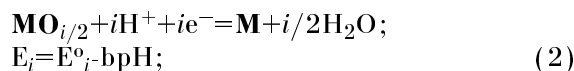
Представленная на рисунке схема типична для электрода второго рода. На границе $1|2a(2b)$ оксида с электродом равновесие (ток обмена) преимущественно обеспечивается катионами материала электрода, точнее, электронами, переход которых как более подвижных изменяет границу раздела при неподвижных катионах. На границе $2г(2в)|3$ оксида с электролитом преобладает равновесие (ток обмена) с участием частиц электролита (OH^-/H^+ , O^{2-}), из-за малой концентрации в растворе ионов металла. Когда на границе $2г|3$ равновесие обеспечивается ионами металла (при хорошей

растворимости оксидов), то это будет электрод первого рода, а если электронами, то потенциал электрода будет определяться окислительно-восстановительным потенциалом частиц раствора (см. рисунок).

Итак, пусть электрод **M** покрыт слоем собственных малорастворимых оксидов: $\text{MO}_{a/2}$, $\text{MO}_{b/2}$, ..., $\text{MO}_{n/2}$ с зарядами катионов: M^{a+} , M^{b+} , ..., M^{n+} (полиоксидный электрод). Равновесным электрохимическим реакциям с участием этих оксидов соответствуют уравнения потенциала второго рода:



или в общем виде:



где E_i^0 – стандартный потенциал i -того оксида с катионом M^{i+} , а в $b\text{pH}$ множитель $b=2,3\text{RT}/\text{F}$. Жирным шрифтом выделены твердые фазы.

| Электрод | Оксидный слой | | | Электролит | Вид равновесия |
|-------------------------------------|--|--|--|--|----------------|
| | Внутр. | Основной | Наруж. | | |
| I | 2а | 2б 2в | 2г | 3 | |
| $\text{M} \leftarrow \text{M}^+$ | $\text{M}^+ \leftarrow \text{M}^+$ | $\text{M}^+ \leftarrow \text{M}^+$ | $\text{M}^+ \leftarrow \text{M}^+$ | $\text{M}^+ \leftarrow \text{M}^+$ | Катионное |
| $\text{M} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | Катионное |
| $\text{M} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{M}^{2+}$ | Катионное |
| | | $\text{OH}^- \leftarrow \text{OH}^-$ | $\text{OH}^- \leftarrow \text{OH}^-$ | $\text{OH}^- \leftarrow \text{OH}^-$ | Анионное |
| | $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{O}^{2-}$ | $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{O}^{2-}$ | $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{O}^{2-}$ | $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{O}^{2-}$ | Анионное |
| $e^- \leftarrow e^-$ | $e^- \leftarrow e^-$ | $e^- \leftarrow e^-$ | $e^- \leftarrow e^-$ | $e^- \leftarrow e^-$ | Электронное |

Рис. Схема электрода, покрытого слоем собственных оксидов, находящихся в условиях катионного и электронного равновесия с электродом и анионного равновесия с электролитом. Разные линии условно обозначают относительную долю равновесия (тока обмена): $\longleftrightarrow \geq 0,9$; $\leftarrow \rightarrow 0,01 \dots 0,1$; $\leftarrow \rightarrow \leq 0,01$.

Если имеется система из n равновесных парциальных реакций с участием оксидов электрода, т.е. когда для каждого оксида анодный и катодный токи равны по абсолютной величине: $i_{i,a}^0 = |i_{i,k}^0|$, то смешанный потенциал полиоксидного электрода E_{mix} будет представлять сумму парциальных потенциалов оксидов:

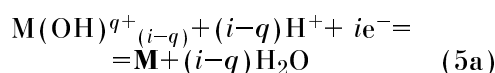
$$E_{\text{mix}} = f_a E_a + f_b E_b + \dots + f_n E_n = \sum f_i E_i = E_{\text{mix}}^0 - b\text{pH}, \quad (3)$$

где f_i – относительный вклад парциальной электрохимической реакции с участием i -того оксида в суммарную реакцию и в смешанный потенциал, причем: $f_a + f_b + \dots + f_n = \sum f_i = 1$, а стандартный потенциал полиоксидного электрода E_{mix}^0 равен сумме:

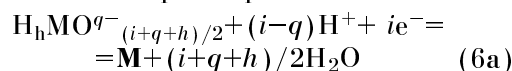
$$E_{\text{mix}}^0 = f_a E_a^0 + f_b E_b^0 + \dots + f_n E_n^0 = \sum f_i E_i^0. \quad (4)$$

Растворимость оксидов поверхностного слоя зависит от рН. У основного оксида она может значительно возрасти в кислой среде, у кислотного – в щелочной среде, у амфотерного – при низких и высоких рН. Для

отдельной равновесной реакции основного растворимого i -того гидроксида с зарядом катиона M^{i+}



или кислотного растворимого оксида



уравнение электродного потенциала соответствуют выражениям:

$$E_{i,al} = E_{i,al}^0 + (b/i) \lg a_{i,al} + (q/i) b\text{pH} - b\text{pH}, \quad (5б)$$

$$E_{i,ac} = E_{i,ac}^0 + (b/i) \lg a_{i,ac} + (q/i) b\text{pH} - b\text{pH}, \quad (6б)$$

где q – заряд иона в растворе, содержащего катион M^{i+} ; h – число ионов H^+ в составе аниона; $a_{i,al}$ и $a_{i,ac}$ – активность в растворе частиц i -го основного или кислотного оксида. В зависимости от рН электродная реакция с участием i -того оксида может изменяться с реакции типа (1) на реакцию типа (5a) или (6a) и наоборот. Учитывая это,

смешанный потенциал полиоксидного электрода можно представить в виде термодинамического уравнения:

$$E_{\text{mix}} = f(f_a E_a + f_b E_b + f_n E_n) + f(f_a E_a + f_b E_b + \dots + f_n E_n) = f \sum f_i E_i^0 + f \sum f_i [E_i^0 + (b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - b p H, \\ E_{\text{mix}} = f E_{\text{mix}}^0 + f E_{\text{mix}}^0 + f \sum f_i [b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - b p H, \quad (7)$$

где жирным шрифтом выделены значения для твердофазных оксидов, участвующих в реакции типа (1); f и f – суммарные доли участия соответственно твердых оксидов и их растворимых форм в общем электродном процессе; перед слагаемым $(q/i) b p H$ знак (+) справедлив для реакции (5а), а знак (–) – для реакции (6а).

Доля электродных реакций катиона M^{i+} в суммарной реакции определяется долей их парциального тока обмена i^0_i в общем токе обмена i_0 :

$$f_i = (f_i + f_i) = i_{i,o}/i_0 + i_{i,o}/i^0 = i^0_i/i_0, \quad (8)$$

где $i_{i,o}$ и $i_{i,o}$ – парциальный ток обмена с участием катиона M^{i+} соответственно в реакции типа (1) и (5а) или (6а). Он зависит от концентрации (относительного содержания) соединений катиона M^{i+} в оксидном слое или растворе, а также от константы равновесия электродной реакции, заряда катиона, высоты активационного барьера стадии разряда-ионизации, от скорости диффузии частиц, участвующих в электродной реакции.

Используя выражение (8), термодинамическое уравнение (7) можно записать в форме, включающей кинетические параметры:

$$E_{\text{mix}} = \sum (i_{i,o}/i_0) E_i^0 + \sum (i_{i,o}/i_0) [E_i^0 + (b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - b p H. \quad (9)$$

Уравнение (7) и его аналог (9) представляют в общем виде зависимость потенциала равновесного полиоксидного электрода от физико-химической природы отдельных оксидов материала электрода и их растворимых форм, от вида электродных реакций, в которых они участвуют, т.е. от значения стандартной энергии Гиббса; от относительного вклада отдельных электродных

реакций в суммарную реакцию, следовательно, в общий электродный потенциал; от рН раствора. Эти уравнения учитывают изменение растворимости отдельных оксидов в кислой и щелочной среде и, как следствие, изменение вида и обычно доли электродной реакции с участием данного вида катиона электрода.

Уравнения (7) и (9) справедливы для равновесных условий. С небольшой, мало заметной для оксидного электрода погрешностью (около 0,02 В) они применимы в условиях низкой скорости коррозии электрода, когда суммарный коррозионный ток, равный $i_{\text{корр}} = \sum i_{i,a} - \sum i_{i,k} = i_{m,a} - i_{m,o}$, одного порядка или меньше общего тока обмена: $i_{\text{корр}} \geq i_{m,o}$. Здесь $i_{m,a} = (i_{\text{корр}} + i_{m,o})$ – суммарный анодный ток реакции окисления электрода при его коррозии, а $i_{m,o}$ – суммарный анодный ток в условиях равновесия, равный общему току обмена i_0 . Действительно, в условиях слабой коррозии общее отклонение ΔE электродного потенциала E_{mix} от равновесного E , определенное по уравнению для электрохимического перенапряжения ($i_{\text{корр}} = i_0$, $b = RT/\alpha i F = 0,059$ В)

$$\Delta E = E_{\text{mix}} - E = b \lg (i_{m,a}/i_0) = b \lg [(i_{\text{корр}} + i_0)/i_0], \quad (10)$$

составляет 0,018 В (при 25°C), что лежит в пределах погрешности измерений потенциала оксидного электрода.

Уравнения (7) и (9) необходимы при анализе экспериментальных значений потенциала металла или полупроводника, покрытого пленкой полиоксидов. Эти экспериментальные значения, а также дополнительные данные по зависимости потенциала и растворимости отдельных оксидов от рН, по константам диссоциации и пределам существования растворимых форм оксида, вместе с данными по стандартной энергии Гиббса для отдельных оксидов, их модификаций и других участников электродных реакций позволяют на основе уравнений (7) или (9) получить полуэмпирическое уравнение потенциала полиоксидного электрода как функцию рН.

Литература

1. Белый В.И., Захарчук Н.Ф., Смирнова Т.П., Юделевиц И.Г. // Электрохимические методы анализа технологических сред и тонких слоев // Электронная промышленность. 1980. Вып. 11.
2. Vetter K.A. general thermodynamic Theory of the Potential of passive Electrodes and its Influence of passive Corrosion // Electrochem. Soc., 1963. V.110, N 6.
3. Феттер К., Егер Н. Механизм возникновения потенциала электрода из двуокиси марганца // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., 1965.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967.
5. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Зависимость стандартных электродных потенциалов и изобарно-изотермических потенциалов некоторых оксидов от их стехиометрического состава // ЖФХ. 1971. Т. 45. с 5.
6. Gray D., Cahill A. J. Electrochem. Soc., 1969. V. 116. N 4.