

3. Анодные процессы

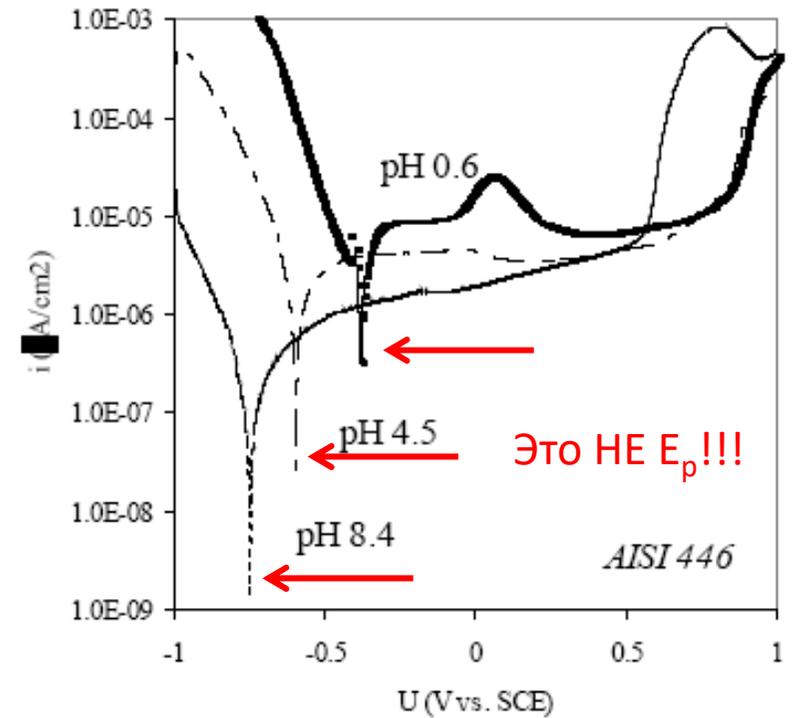
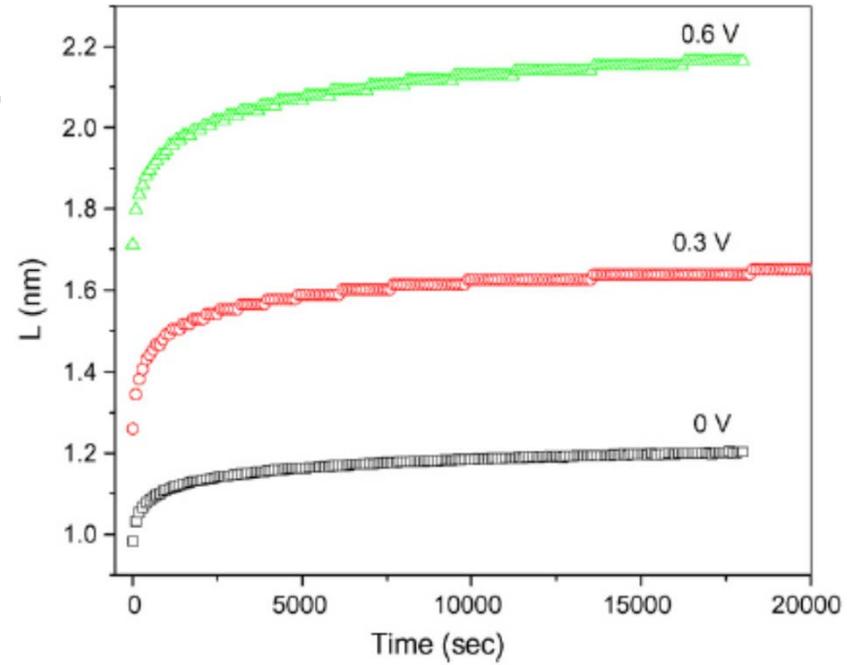
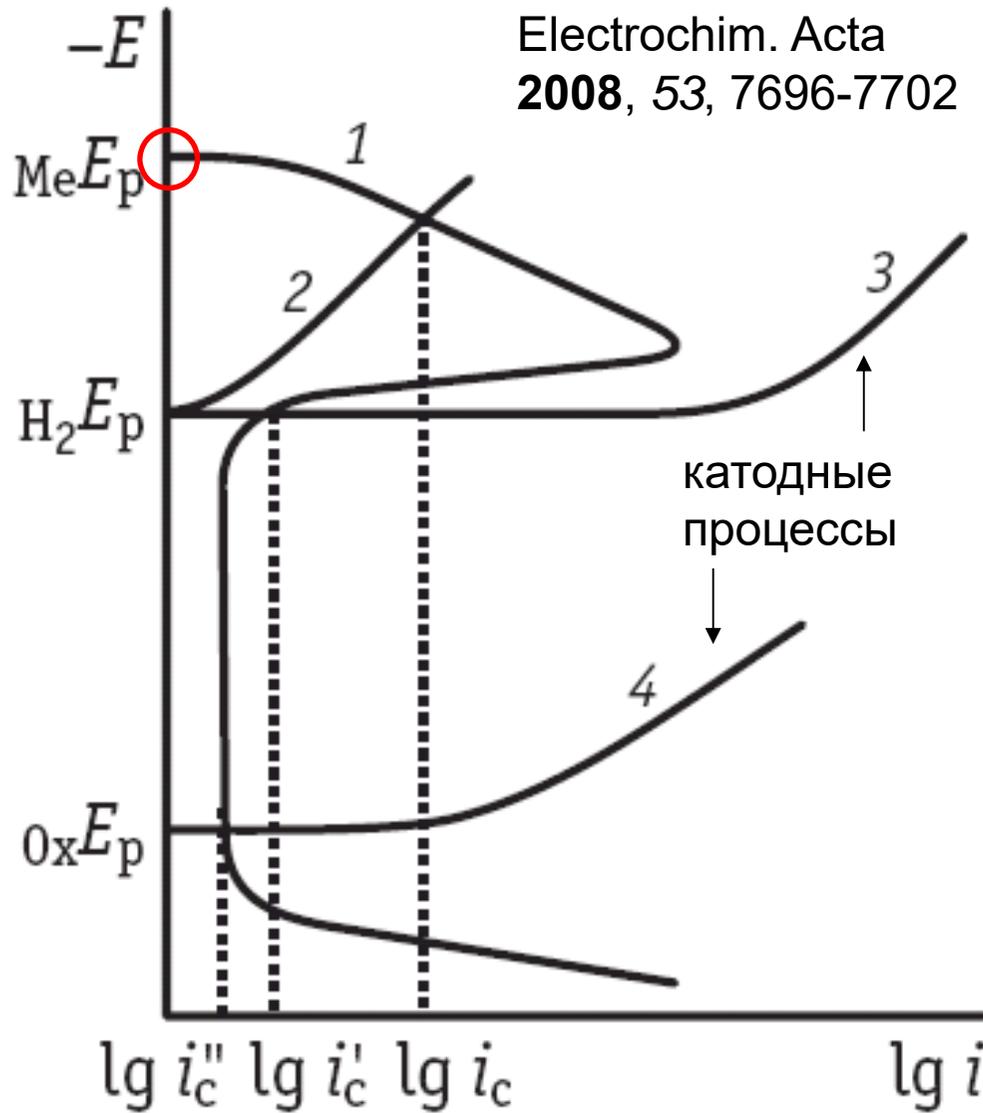
Анодные процессы без (или почти без) образования новой фазы. Кинетика растворения металла. Электрохимическая размерная обработка. Электрополировка. Селективное растворение сплавов, роль поверхностной диффузии.

Анодные процессы с образованием новой фазы. Адсорбционная и фазовая пассивация металлов. Формирование анодных оксидных покрытий. Цветное оксидирование. Анодное изменение стехиометрии оксидов.

Пассивация

Fe/боратный буфер,
эллипсометрия

Electrochim. Acta
2008, 53, 7696-7702



Активное растворение: стадийность (интермедиаты?) + осложнения, связанные с изменением морфологии поверхности + смещение равновесного потенциала из-за накопления ионов металла в растворе.

Причина аномально низких tafelевских наклонов?
(Например, 30-40 мВ, что формально отвечает $\alpha > 1$)

Пассивация: «скачком» или плавно? Сложные зависимости от скорости регистрации.

Пассивная область: пленка сплошная или островковая?

Перепассивация: разделение нескольких процессов, включая выделение кислорода.

Еще хуже – при растворении сплавов.

Требуются **независимые методы:**

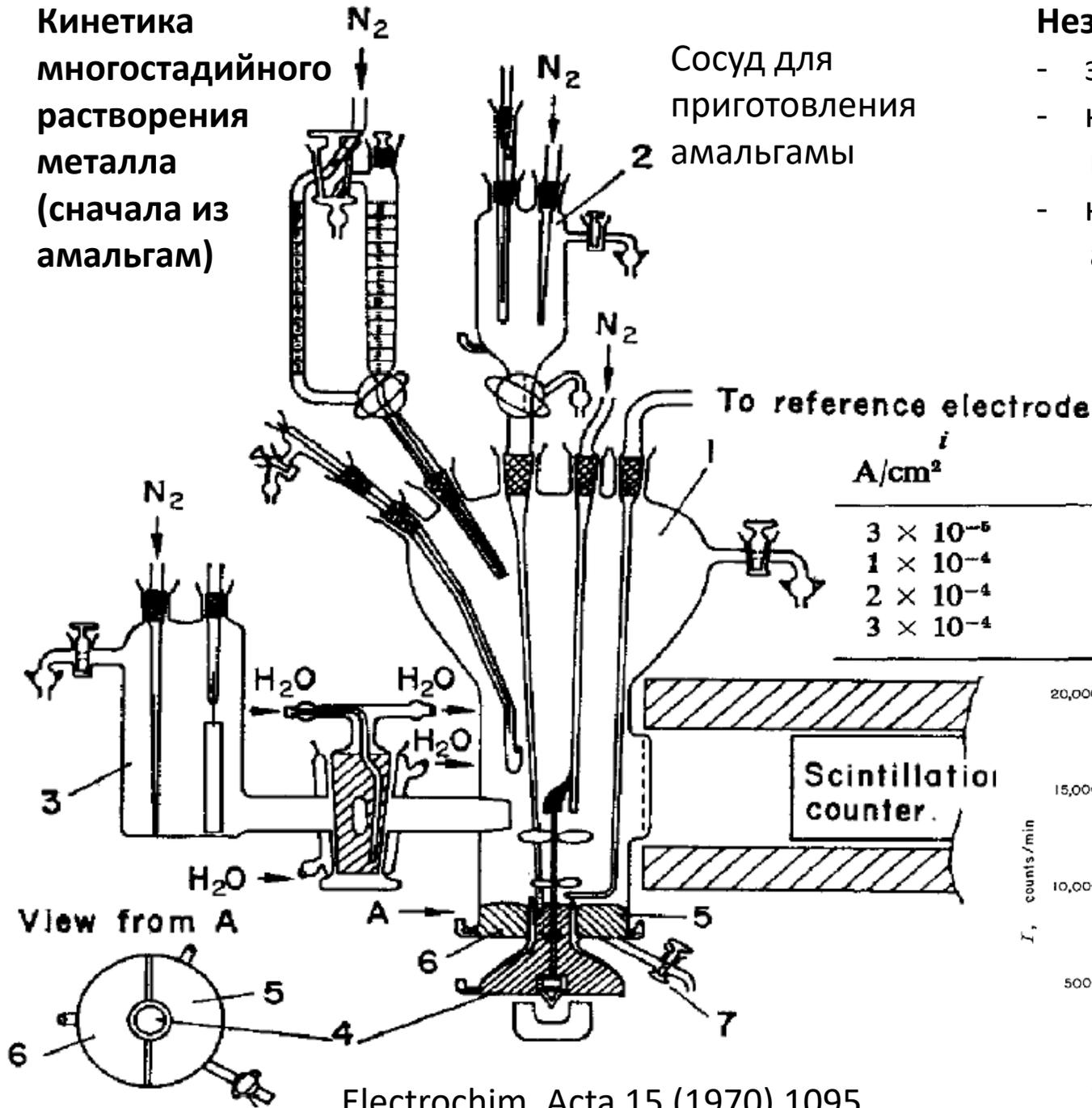
- on line анализа раствора,
- мониторинга толщины и состава пленок.

Кинетика
многостадийного
растворения
металла
(сначала из
амальгам)

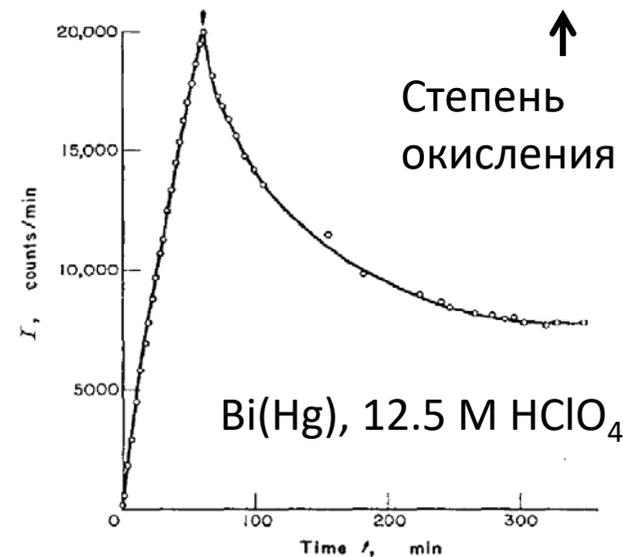
Сосуд для
приготовления
амальгамы

Независимое определение:

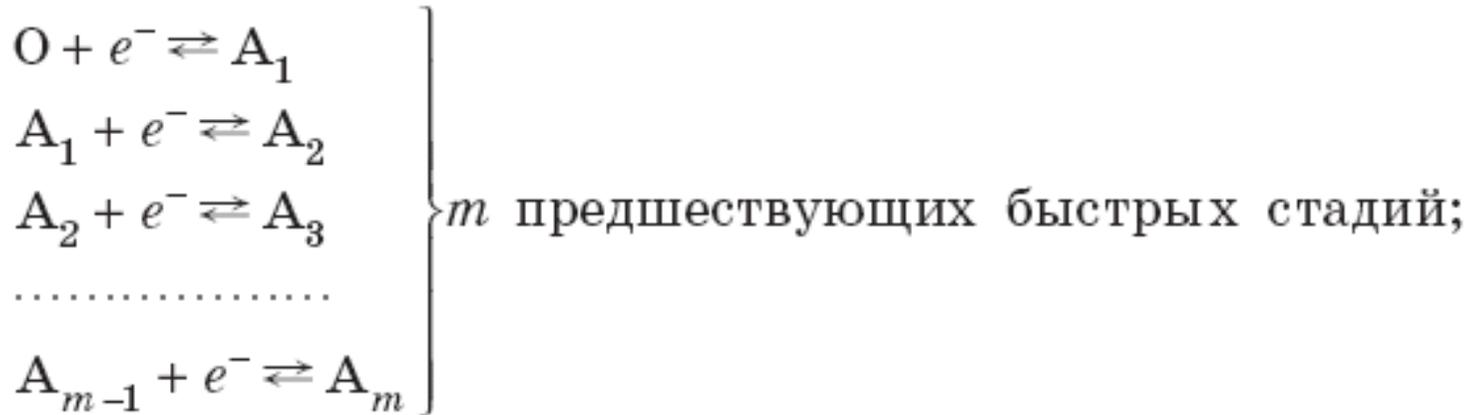
- затрат заряда,
- количества растворенного продукта
- количества металла в амальгаме



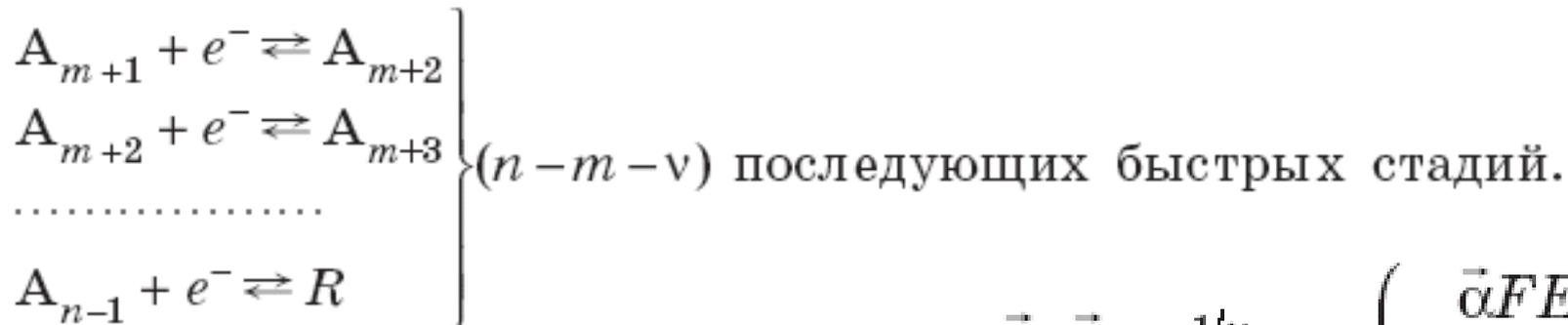
i A/cm ²	φ V	n_1
3×10^{-6}	0.307	3.4
1×10^{-4}	0.323	1.8
2×10^{-4}	0.329	1.3
3×10^{-4}	0.334	1.0



Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (ЕЕЕЕ...Е)



$v(A_m + e^- \rightarrow A_{m+1})$ лимитирующая стадия, повторяющаяся v раз;

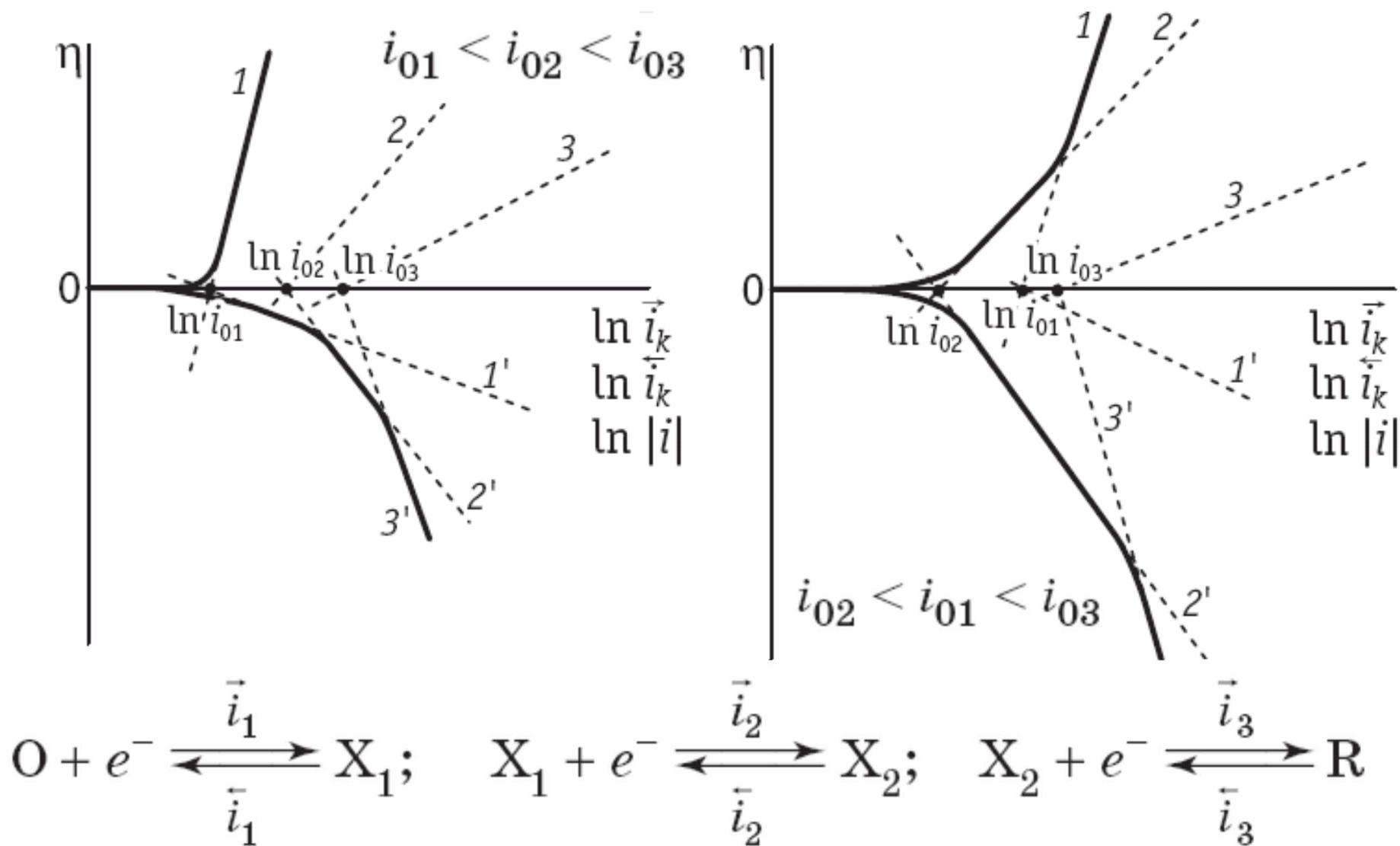


$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha$$

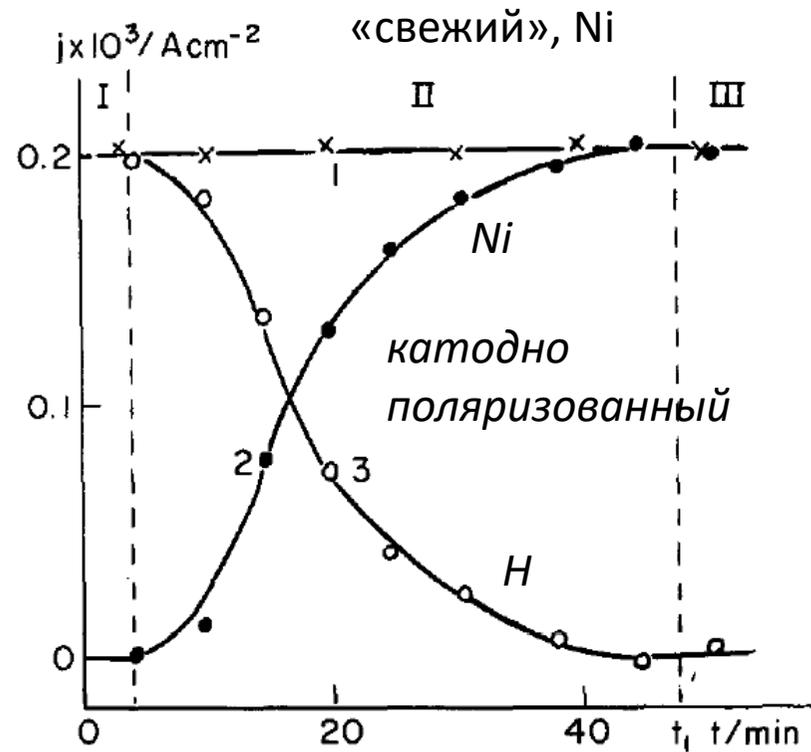
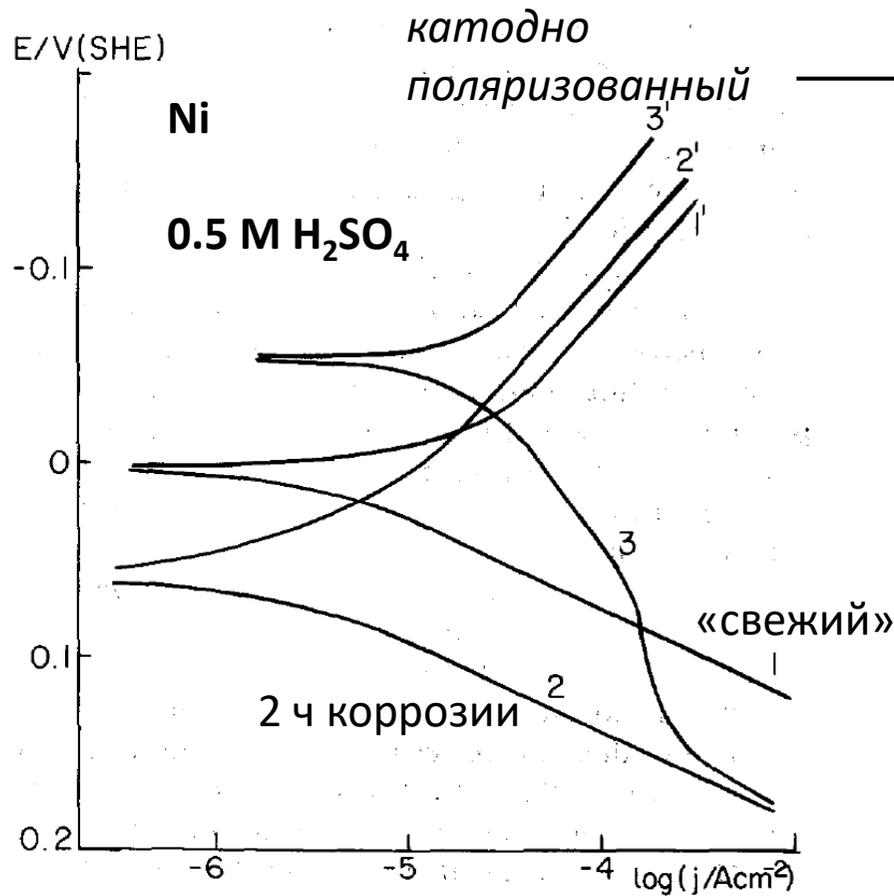
$$i_0 = n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_O)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right) =$$

$$= n F \bar{k} (\bar{K} c_R)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right).$$

Диагностический признак многостадийности – изломы, низкие наклоны (формально – коэффициент переноса больше 1)



Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.



Парциальные токи по данным метода радиоактивных индикаторов

J. Electroanal. Chem. 366 (1994) 311

Часто никакая предобработка не позволяет получить «свежую» поверхность, сохраняющуюся в заметной ширины интервале потенциалов.

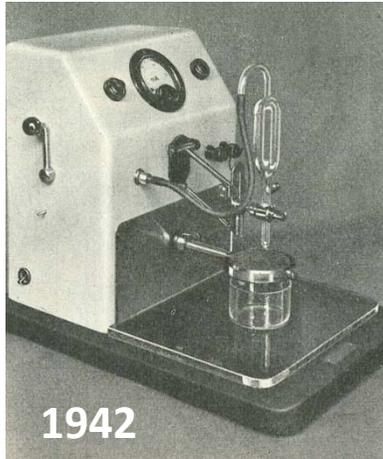


Обновляемые поверхности – плохая, но хоть какая-то альтернатива.

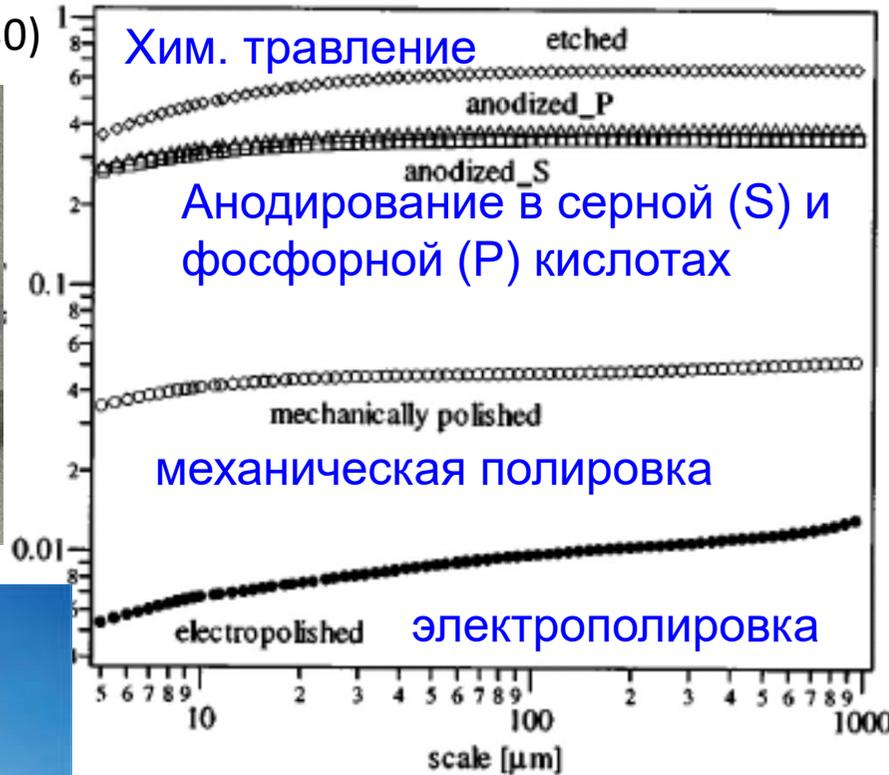
Е. И. Шпитальский (1879 – 1931),
 Способ придания поверхности металлов и гальванических осадков металлов полированно-блестящего вида.
 Привилегия 23896, опубл. 19.01.1911 г.
 German Patent Nr. 225873 (1910).



P. A. Jacouet (1930)



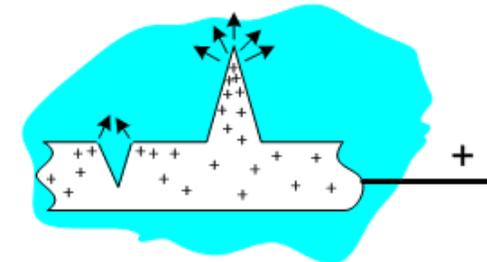
Шероховатость поверхности



Типичные растворы:
 неорганические кислоты 1 – 5 М
 в спиртовых средах
 (температуры ниже 0°C)



Electrical potential distribution

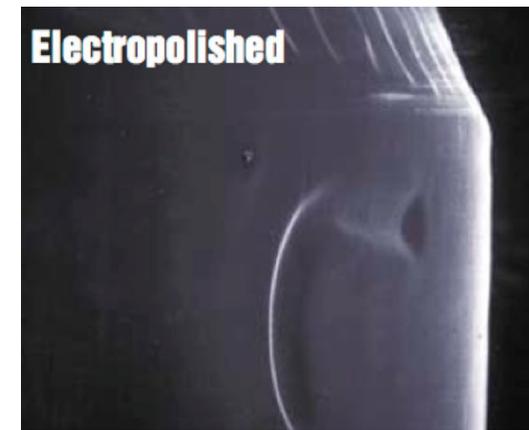
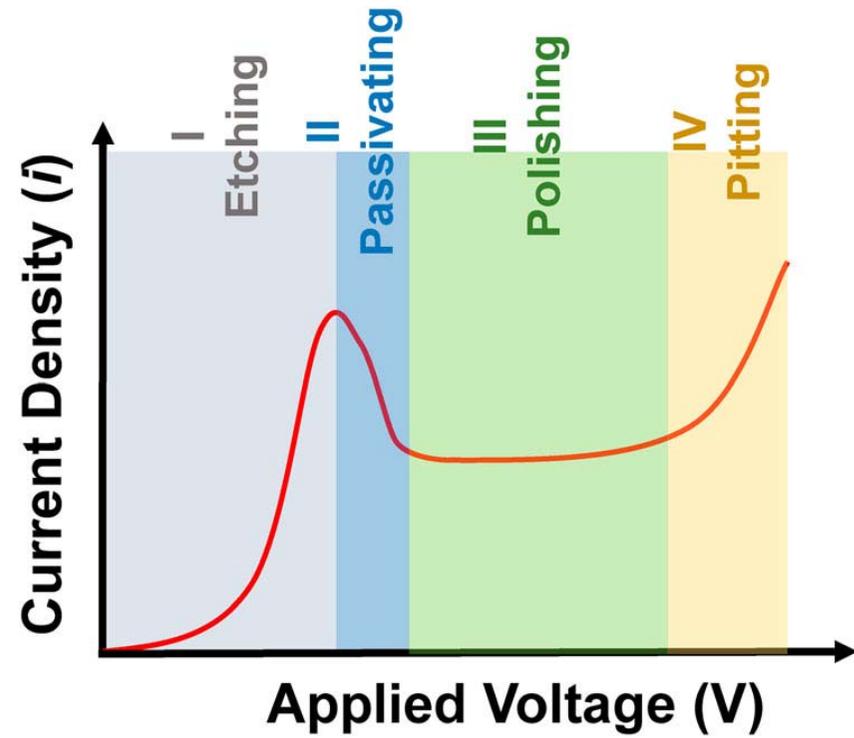
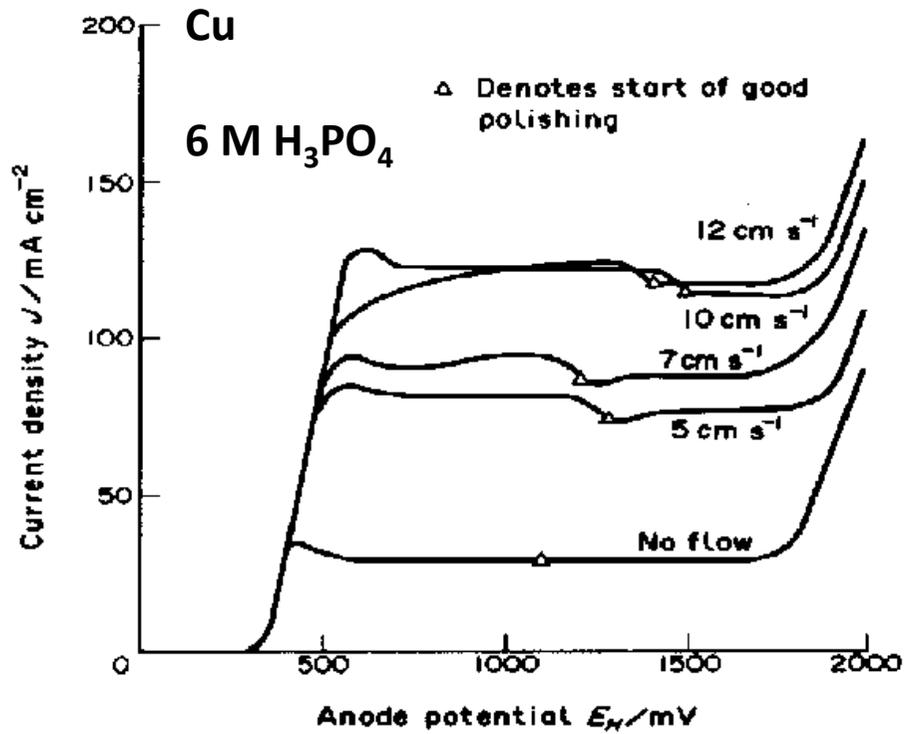


Surface profile before electropolishing



Surface profile after electropolishing

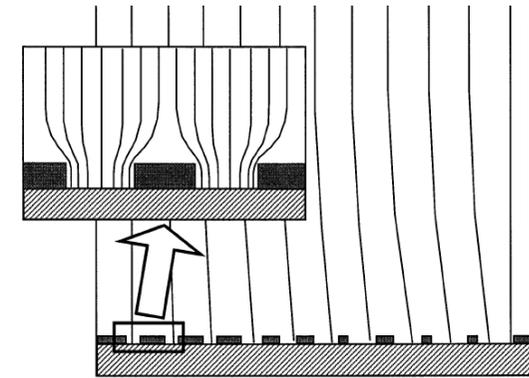
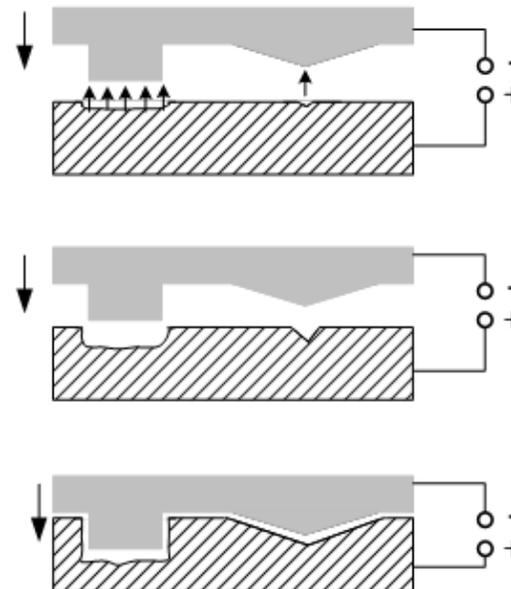
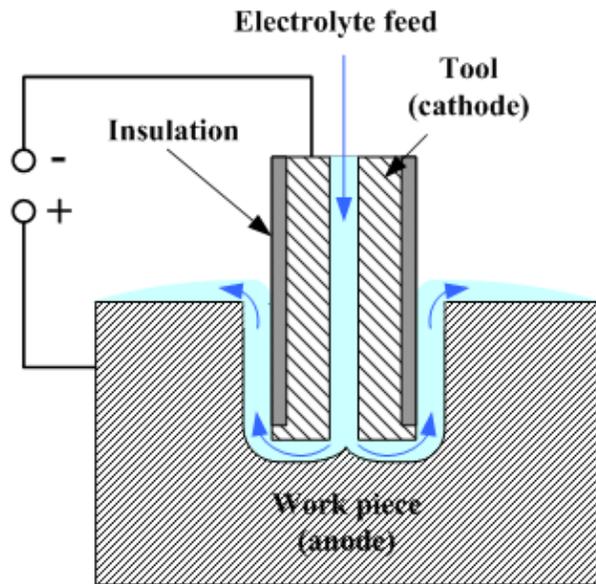




Электрохимическая размерная обработка

Electrochemical machining process

www.substech.com



Более широкие возможности обеспечивает предварительное нанесение маски.

Electrochim. Acta 45 (2000) 2535

Electrochim. Acta 26 (1981) 149

Anodic Electrochemical micromachining, electroetching, anodic etching, electrochemical photoetching

Anodic Electropolishing

Anodic Anodization

Anodic or open circuit Tunnel etching

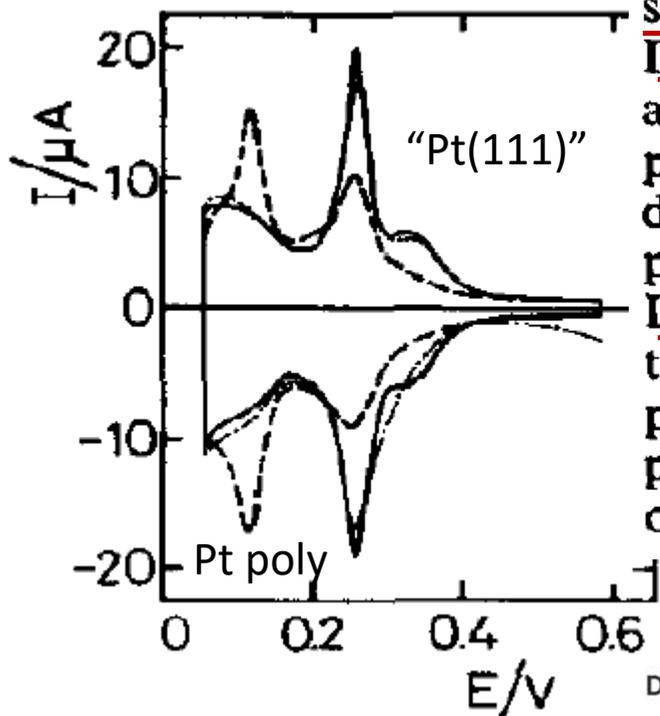
Selective anodic dissolution of a patterned electrode serving for precision shaping and surface structuring.

Anodic dissolution leading to leveling and brightening of the dissolving surface

Growth of an oxide film by anodic polarization

Formation of deep narrow tunnels on aluminum used for increasing the surface area of electrolytic capacitors

Электрохимическое
фасетирование



Low v ($v < 100 \text{ V s}^{-1}$): (i) H and O adatom electroadsorption/electrodesorption processes; (ii) platinum electrodisso- lution/electrodeposition; (iii) long time range sintering. The overall effect produces a slight surface roughening.

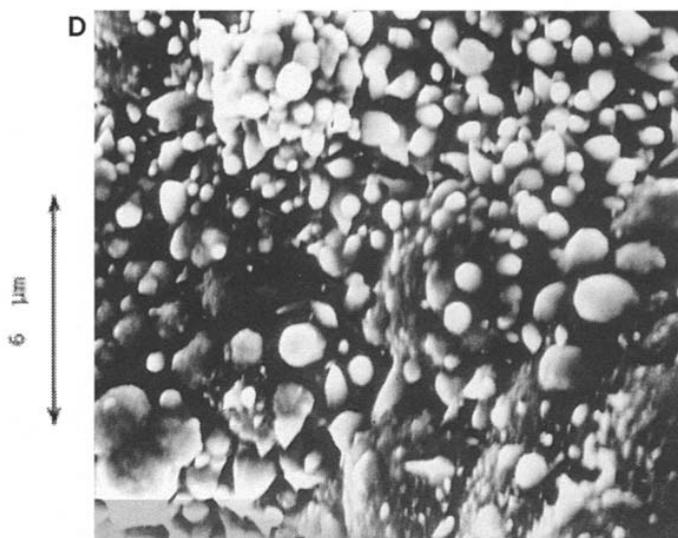
Intermediate v : ($100 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 1000 \text{ V s}^{-1}$) (i) H and O adatom electroadsorption/electrodesorption processes; (ii) platinum electrodisso- lution/electrodeposition. A remarkable surface roughening is produced.

Large v ($v > 1000 \text{ V s}^{-1}$) (i) H and O adatom elec- troadsorption/electrodesorption processes; (ii) local platinum electrodisso- lution/electrodeposition. The prevailing effect is the development of a preferred orientation with practically no surface roughening.

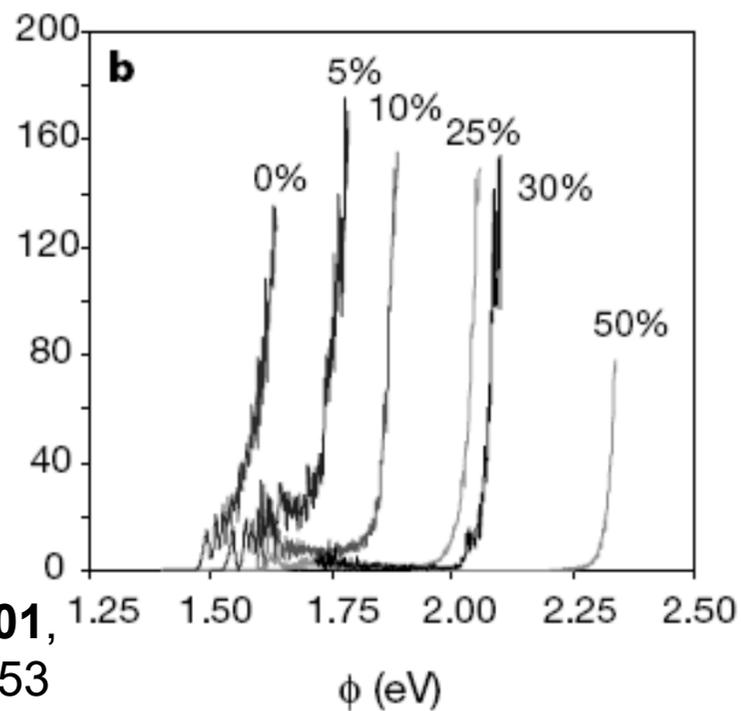
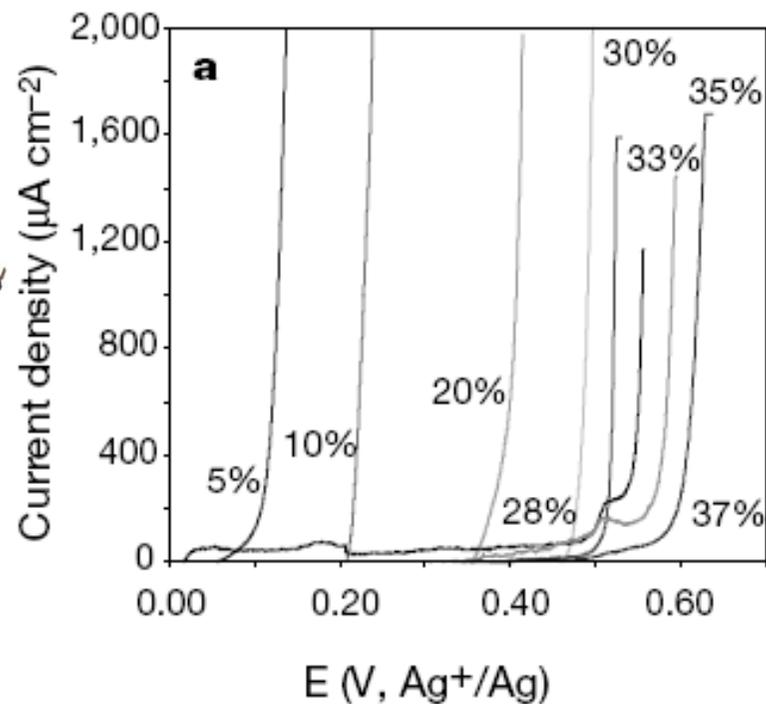
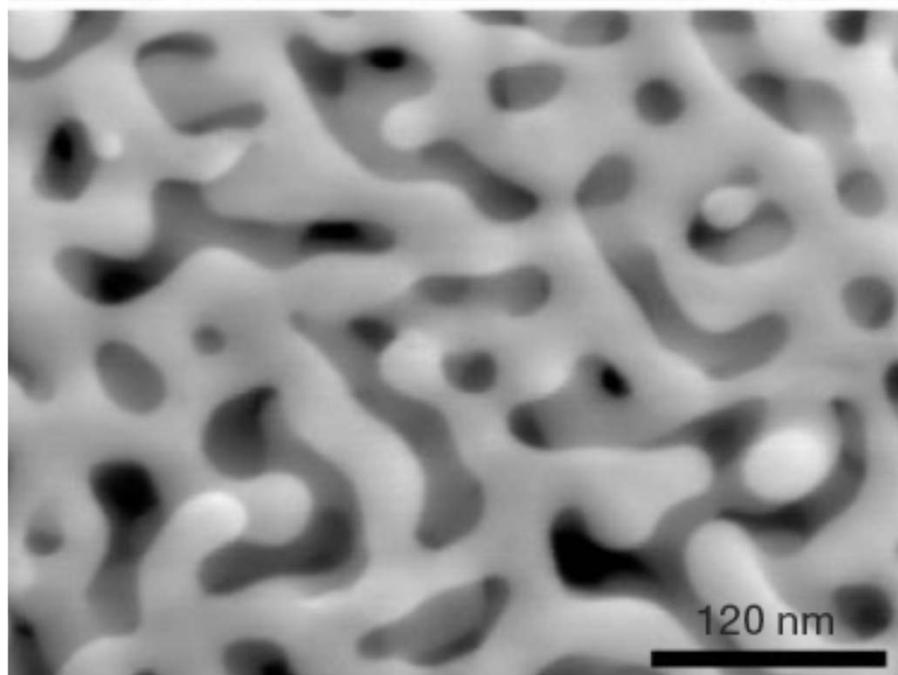
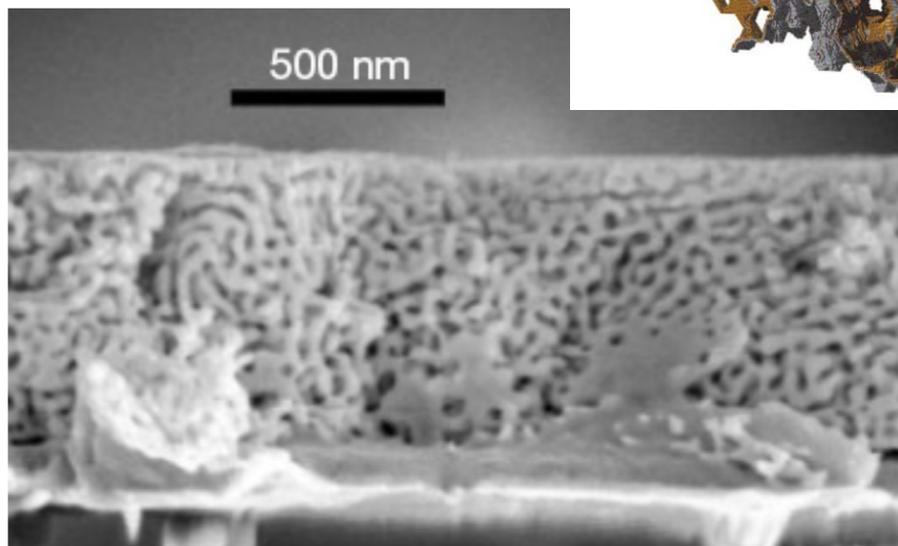
Electrochim. Acta 31 (1986) 1359

Электроосажденная медь
в 85% H₃PO₄.

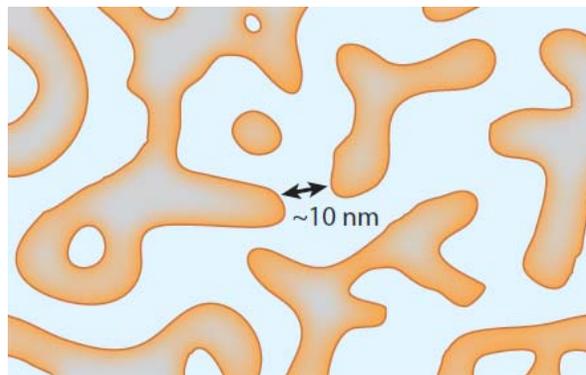
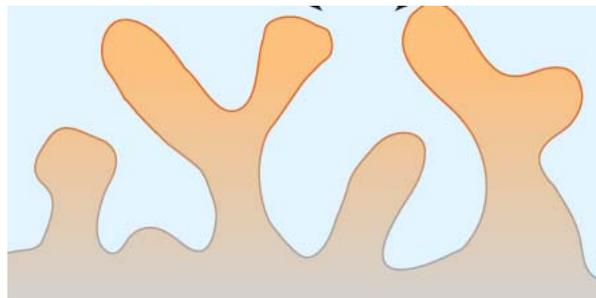
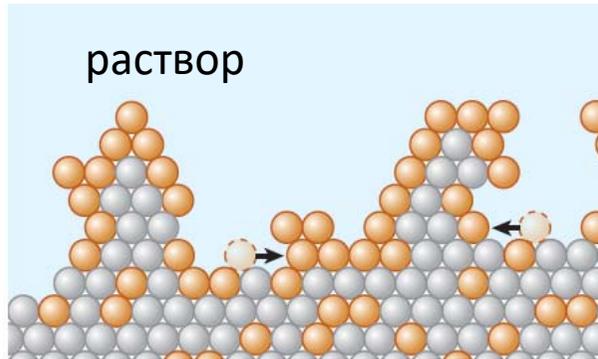
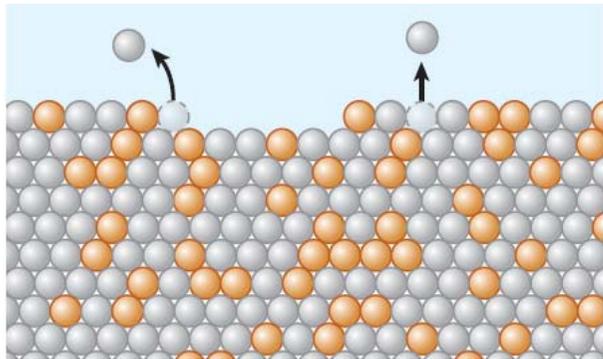
Appl. Surface Sci.
81 (1994) 387



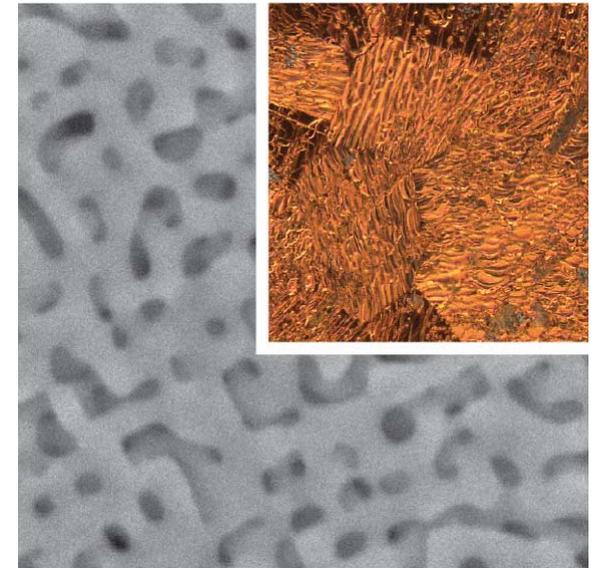
Селективное
растворение (важна
поверхностная диффузия)



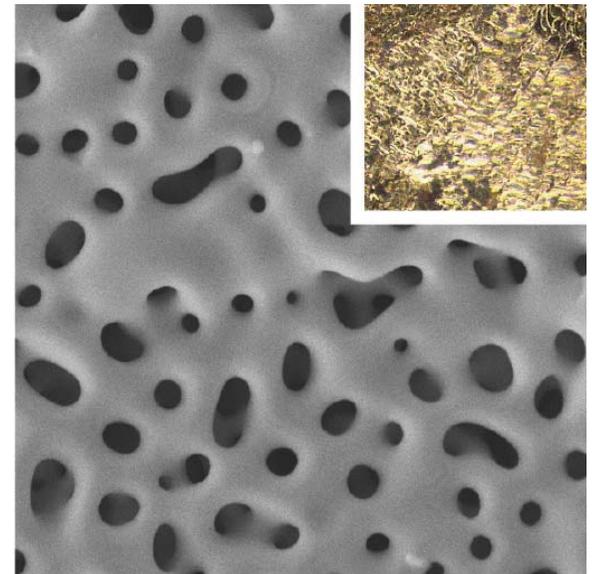
Nature, **2001**,
410, 450-453



● Au ● Ag



после растворения



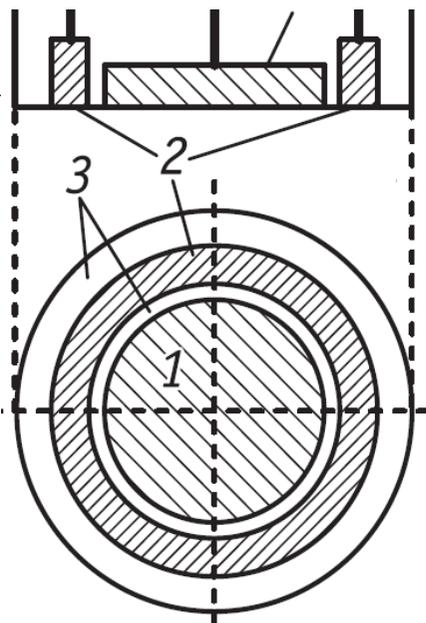
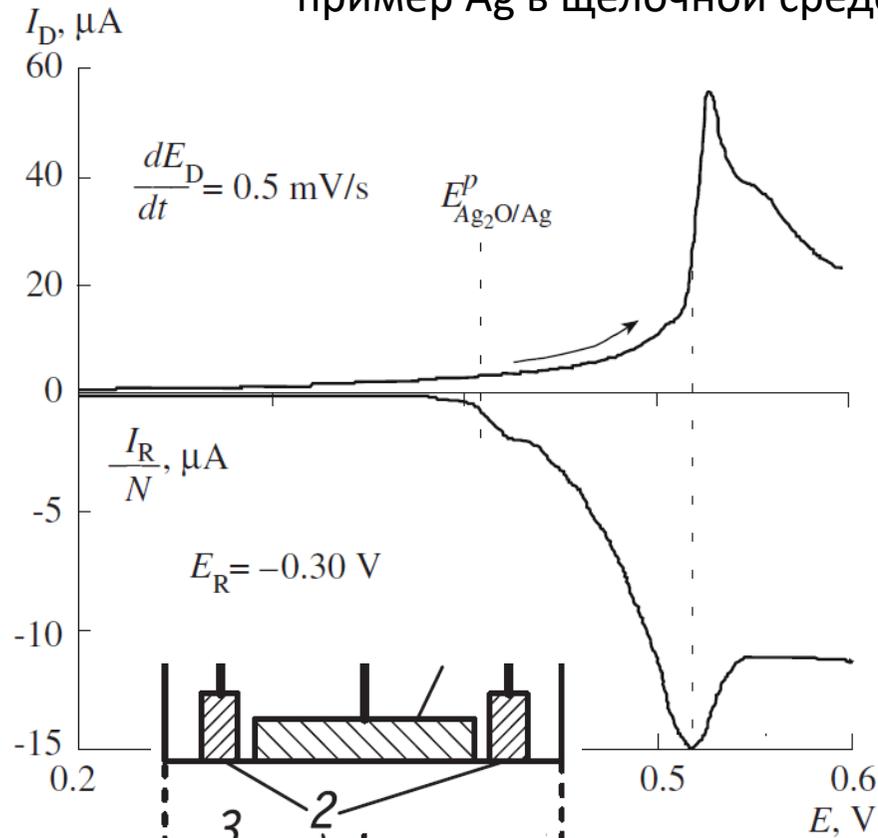
после отжига (800 °C)



Аналогичные процессы наблюдались для Pt-Cu (JACS 129 (2007) 12624) и Pd-Cu (ChemSusChem 9 (2016) 2922).

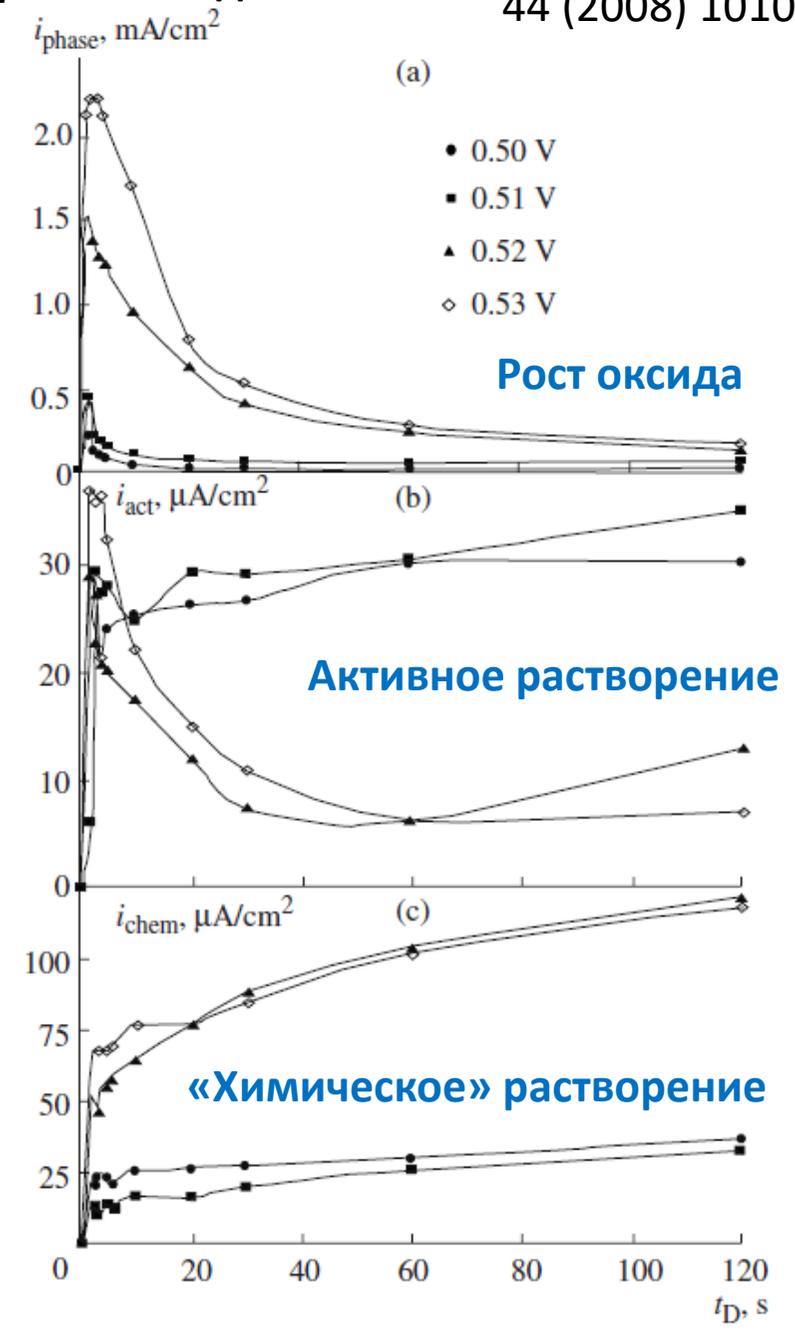
Acta Materialia 57 (2009) 2665

Параллельные процессы растворения металла и роста оксида:
пример Ag в щелочной среде



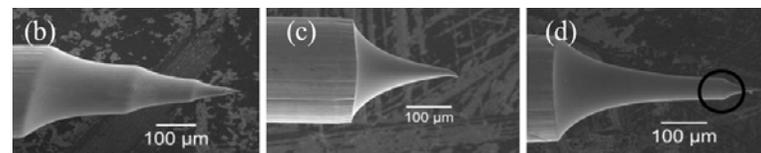
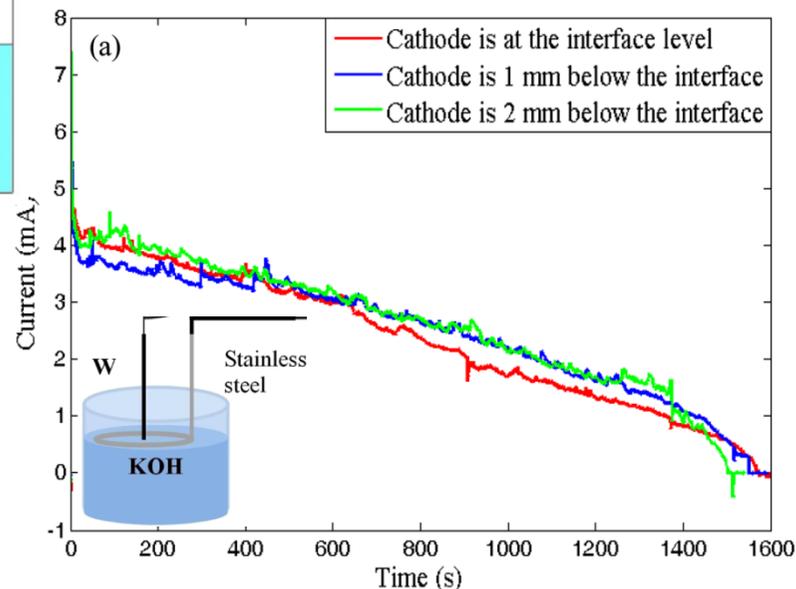
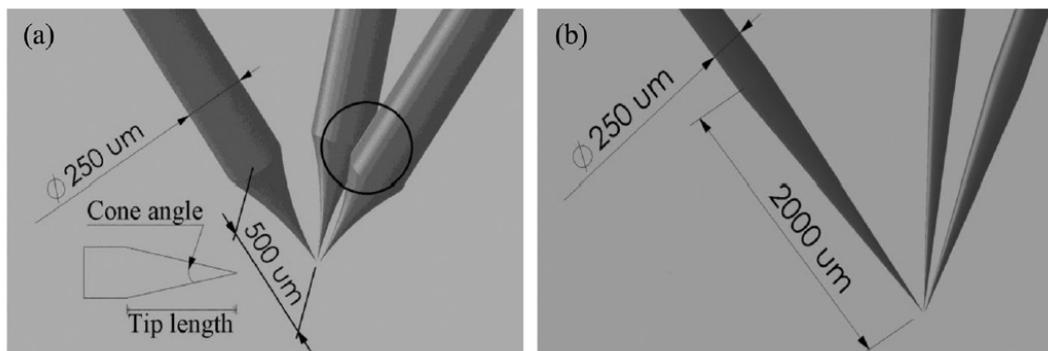
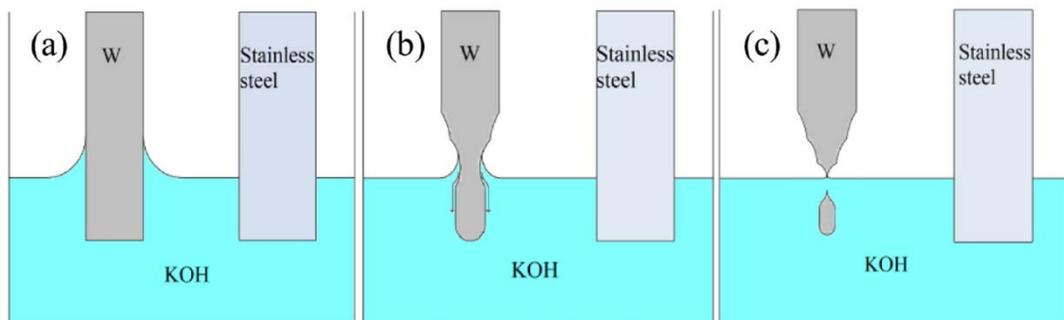
- 1 – диск (D)
- 2 – кольцо (R)
- 3 - изолятор

8.4



Электрохимическое травление вольфрама в щелочи

Растворение в мениске
(часто погруженную часть изолируют с последующим разрывом).

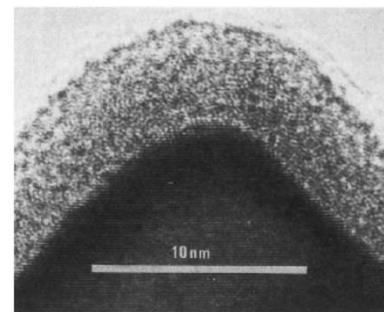


Нужно:

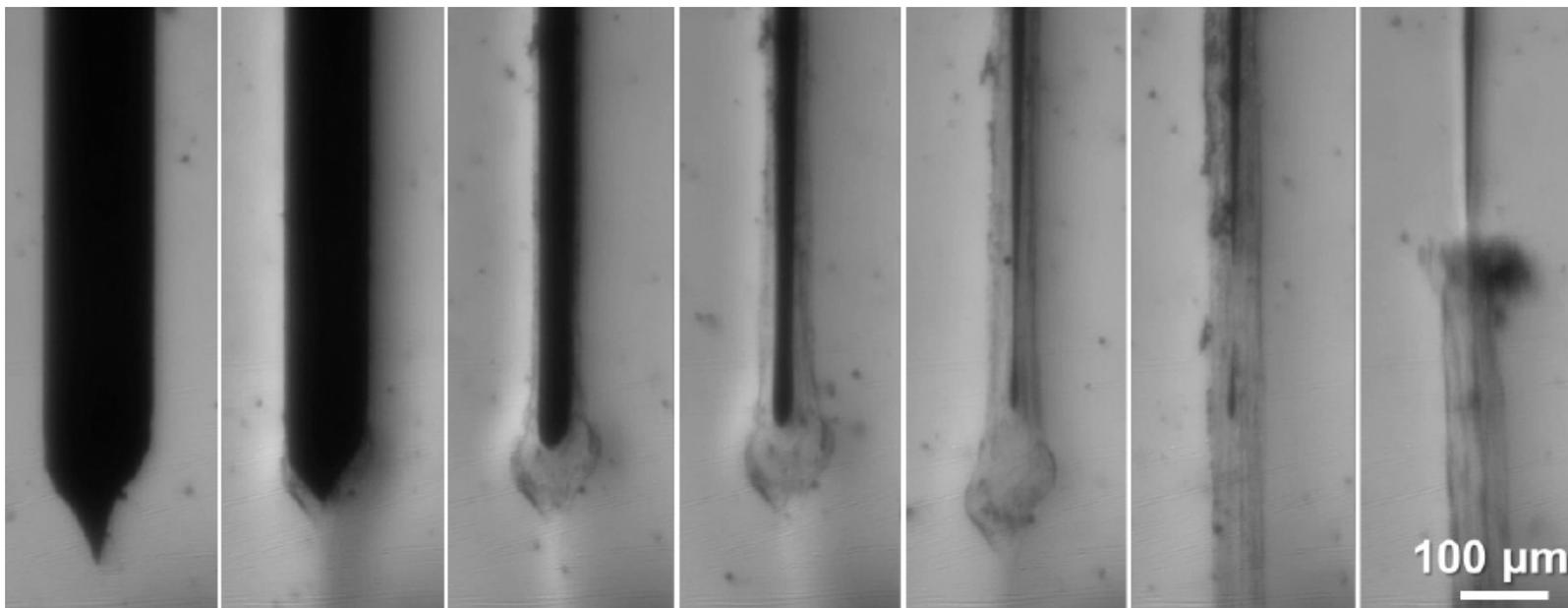
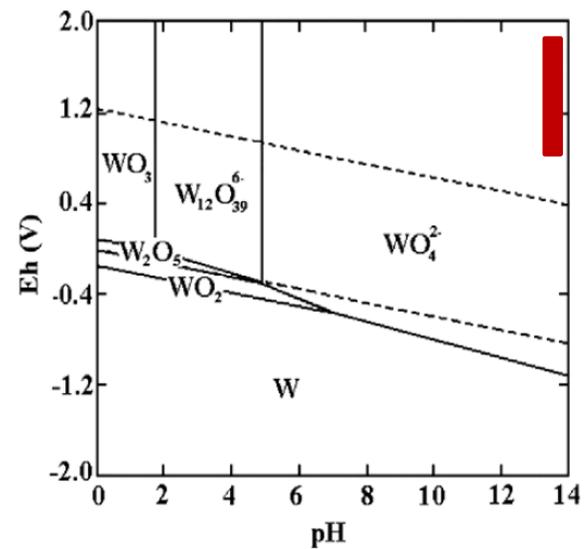
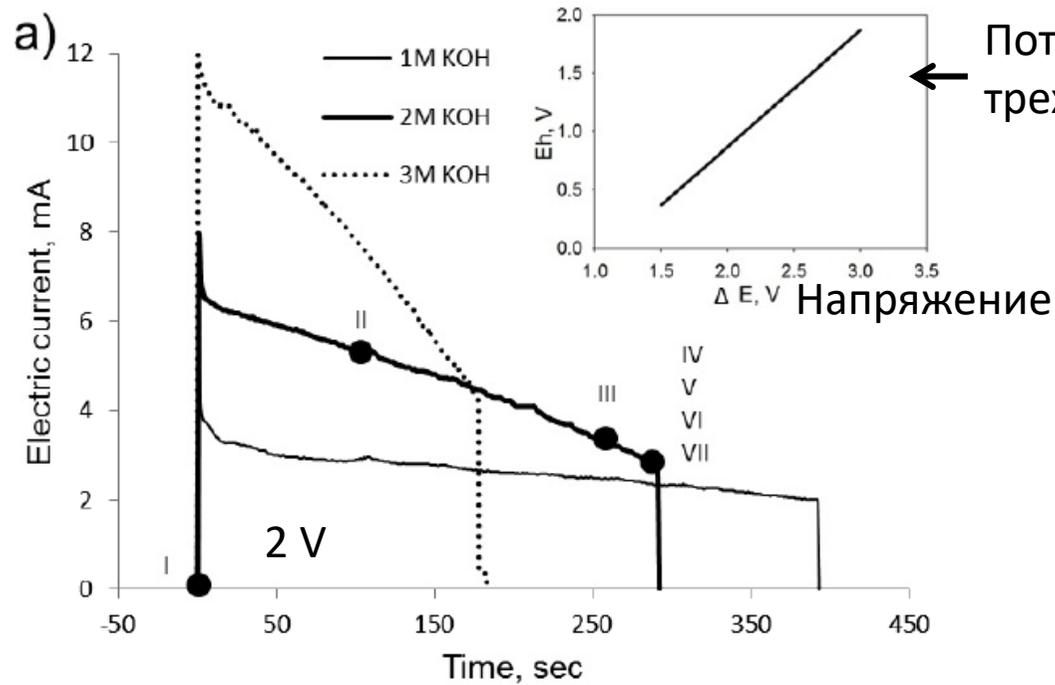
- для зондовых микроскопов – большие углы,
- для контактов манипуляторов – большая длина утонченной области;
- для всех – малые радиусы кривизны острия.

Rev.Sci.Instrum. 64 (1993) 159

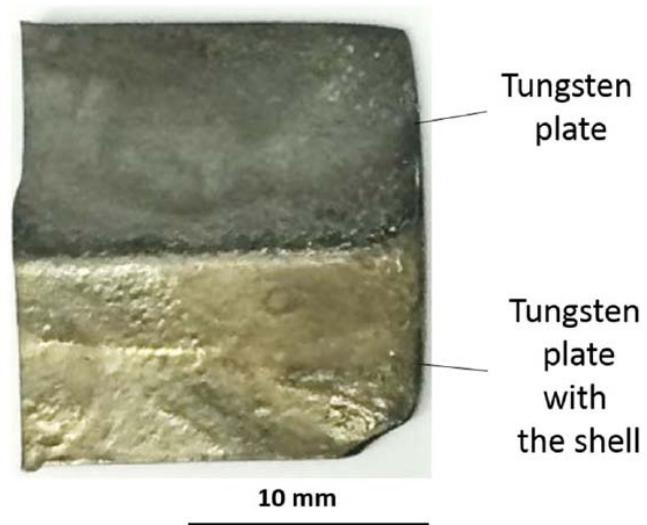
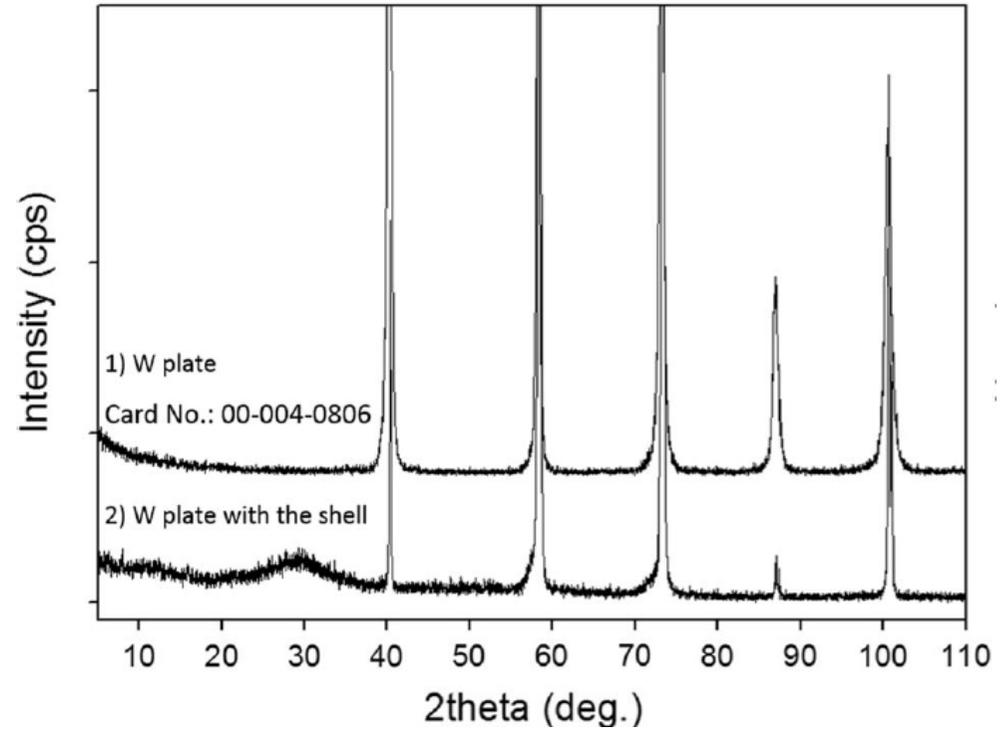
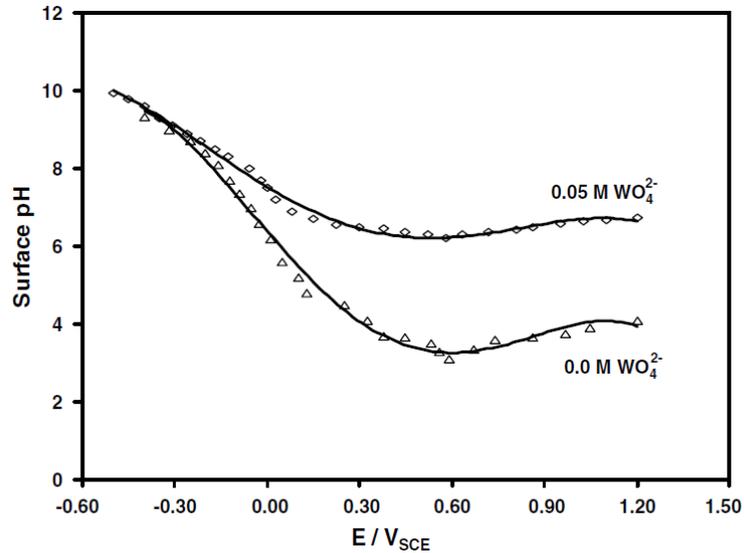
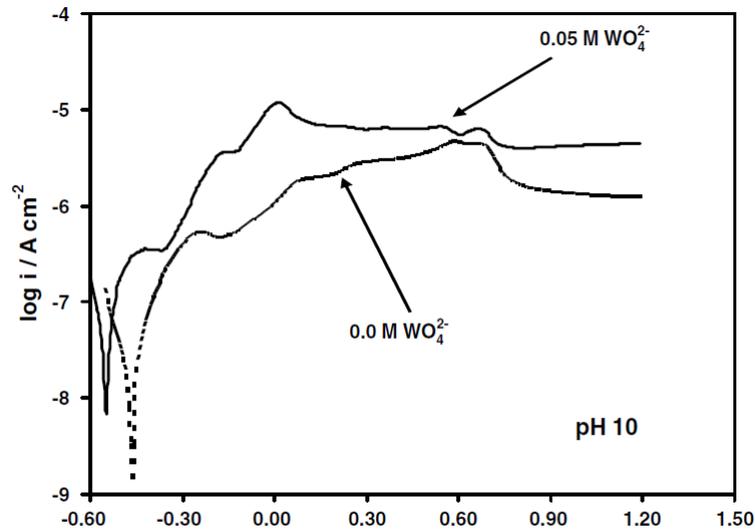
J. Vacuum Sci & Technol B 14 (1996) 1; 32 (2014) 031806



Оксид!



Анодное подкисление:



Corrosion Science 48 (2006) 4158

Metallurg. Mater. Trans. A 48 (2017) 1414

Изменении стехиометрии оксида (интеркаляция кислорода)

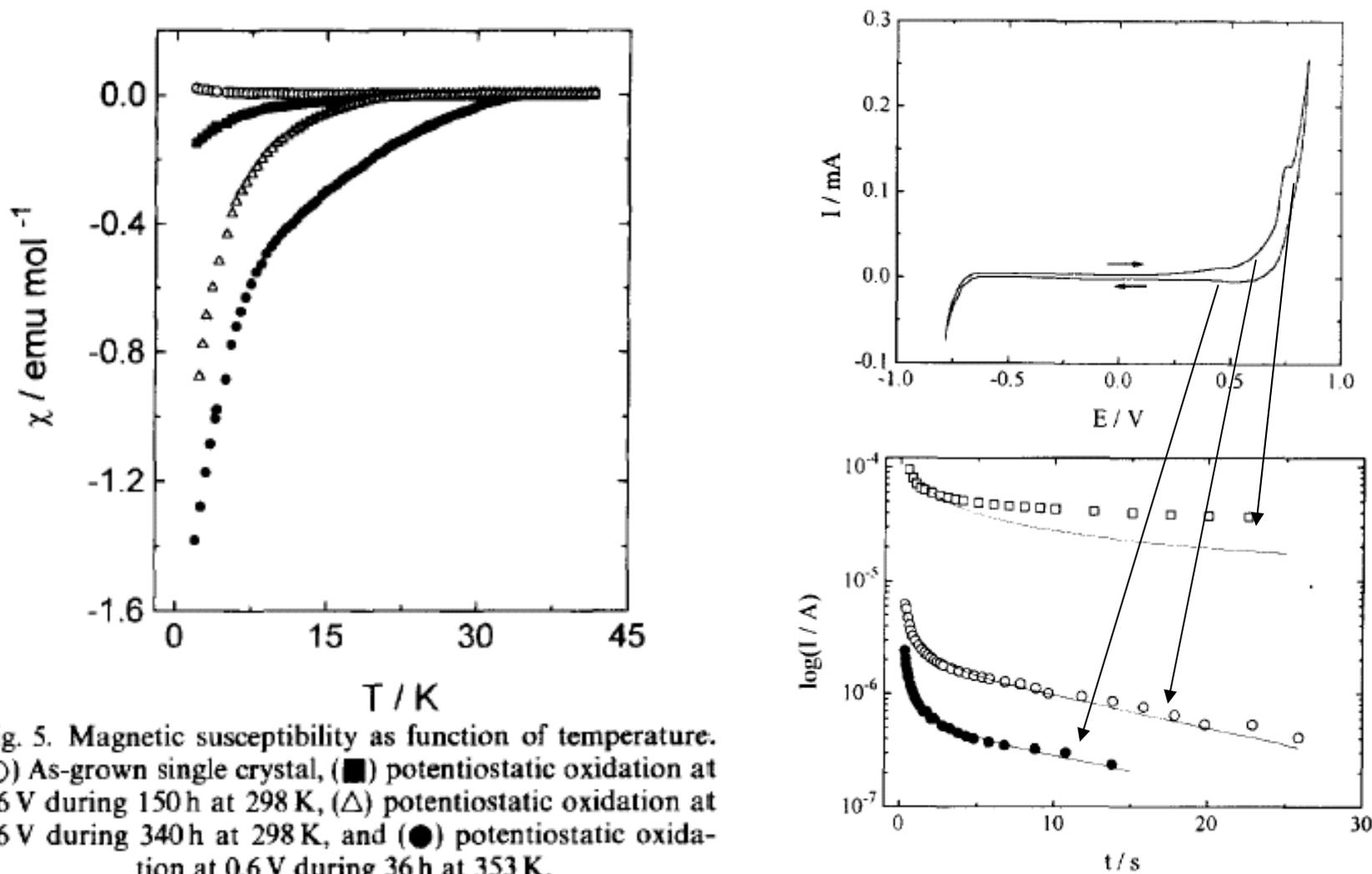


Fig. 5. Magnetic susceptibility as function of temperature. (○) As-grown single crystal, (■) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 150 h at 298 K, (△) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 340 h at 298 K, and (●) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 36 h at 353 K.

