

КС в условиях эксплуатации. Дальнейшее повышение уровня коррозионной стойкости сплавов может быть обеспечено созданием конверсионных бесхроматных покрытий либо покрытий сложными оксидами. Для усиления защиты возможно нанесение пигментированных органических покрытий, что, учитывая морфологию поверхности после МДО, позволяет ожидать высокий уровень адгезионного взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено значення параметрів апроксимації. Доведено, що рівень корозійної стійкості сплавів може бути суттєво підвищений при мікродуговому оксидуванні в розчинах, які містять сполуки кобальту та мангану, в присутності яких відбувається формування покриттів складними оксидами. Хімічний опір таких оксидів суттєво зростає внаслідок більш значної товщини, меншої поруватості, підвищеної тривкості у лужних середовищах і вищого питомого електричного опору.

SUMMARY. The dynamic model of aluminum alloys surface layers' homogenization using intermetallic phase's dissolution in partial anodic reactions is proposed and approximating parameters are found. The alloys' corrosion resistance level rises due to the complex oxides formation du-

ring micro arc oxidizing in cobalt and manganese containing electrolytes. Chemical resistance of such oxides increases sufficiently because of their lower thickness, less porosity, higher specific electric resistance and chemical immunity for alkaline media.

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. -Киев: Наук. думка, 1995.
2. Пат. 9332, Украина, МКИ С 25 D 11/02, 11/06. -Опубл. 15.09.05; Бюл. № 9.
3. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. -М.: Машиностроение, 1988.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л. и др. Микродуговое оксидирование (Теория, технология, оборудование). -М.: ЭКОМЕТ, 2005.
5. Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Materialia. -2006. -54. -P. 1985—1993.
6. Долговесова И.П., Баковец В.В., Никифорова Г.Л. и др. // Защита металлов. -1987. -23, № 7. -С. 699—702.
7. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. -2007. -№ 10. -С. 36—40.
8. Ведь М.В. // Вопросы химии и хим.технологии. -2005. -№ 6. -С. 153—156.
9. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. -Новосибирск: Наука, 1991.
10. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Поступила 24.11.2009

УДК 541.135

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

КИНЕТИКА ЕЛЕКТРОХРОМІЗМУ В КАТОДНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВКАХ ГІДРООКСИДУ НІКЕЛЮ ТА ОКСИДУ НІОБІЮ

Методом катодного осадження отримані плівки гідрооксиду нікелю та оксиду ніобію. Встановлено, що електрохромні характеристики плівок добре відтворюються. Контраст забарвлення таких плівок є високим і знаходиться на рівні з іншими широко застосовуваними електрохромними матеріалами. Дослідження кінетики процесів забарвлення-знебарвлення виявило сповільненість дифузії протонів чи йонів літію в об'єм плівок. З результатів експерименту встановлена спільність механізму процесів забарвлення-знебарвлення плівок двох оксидів.

ВСТУП. Електрохромні оксиди NiO, Nb₂O₅ та оксиди деяких інших перехідних металів знаходять застосування в електрохромних дисплеях, оптичних модуляторах, вікнах з регульованим світ-

лопропусканням, дзеркалах заднього огляду в автомобілях [1]. Електрохромні плівки оксидів нікелю та ніобію значно поступаються в швидкості забарвлення-знебарвлення іншим електрохро-

© С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, 2010

ним матеріалам, але по контрасту забарвлення вони на рівні з такими речовинами, як триоксид вольфраму і берлінська лазурь, що робить їх об'єктами, перспективними для дослідження. Забарвлення плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ під час анодного зміщення потенціалу дозволяє використовувати їх в електрохромних пристроях в якості протиелектрода по відношенню до робочого і тим самим підвищити ефективність їх сумарного електрохромного ефекту. У більшості робіт вивчення електрохромізму проводилося на плівках $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 , одержаних золь-гель методом, і лише в деяких з них досліджувались плівки, які осажені катодно [2, 3].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі представлено результати вимірювань швидкості процесів зворотного забарвлення електрохромних оксидів нікелю та ніобію із застосуванням методу, що дозволяє одночасно вимірювати швидкість зміни забарвлення і струму від часу. Вимірювання кінетики процесів зворотного забарвлення одночасно з вимірюванням зміни струму дає можливість оцінити сповільнені стадії електрохромного процесу. В експериментах нами використані потенціостат ЕР-21, генератор сигналів прямокутної форми Г6-26, спектрофотометр, два вольтметри з цифровим виходом сигналу В7-23, блок-схема з'єднання з ЕОМ та програмне забезпечення, що дозволяє вимірювати та обробляти циклічні характеристики зміни струму та інтенсивності забарвлення при фіксованих значеннях довжини хвилі і потенціалу. Плівки електрохромних оксидів нікелю та ніобію отримували катодно, застосовуючи джерело живлення Б5-50.

Осадження гідроксиду нікелю проводили в 1 М розчині нітрату нікелю катодним струмом густиною 0.3—0.5 mA/cm^2 [2]. Оксид ніобію Nb_2O_5 отримували на катоді струмом 1 mA/cm^2 з неводного електроліту на основі ацетону, що містить розчинений бром та домішки води. Електроліт з оптимальним вмістом броду і води, розчиненої в ацетоні, дозволяє отримувати плівки чистого Nb_2O_5 , без домішок металічного ніобію і його нижчих оксидів [3].

Із співставлення спектрального розподілу зміни оптичної густини катодно осаджених плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 при їх електрохромному забарвленні в 1 н. КОН (для гідроксиду нікелю) і пропіленкарбонаті з 1 М LiBF_4 (для Nb_2O_5) видно, що їх максимум оборотного забарвлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 припадає на видиму ділянку оптичного спектру. Встановлено, що поглинання світла за-

барвлених електрохромних плівок оксидів нікелю та ніобію найбільше на довжинах хвиль 500—600 нм. На рисунку, *a* показано результат одночасного вимірювання величини струму і світлопропускання зразків катодно осаджених плівок гідроксиду нікелю в ході проведення циклів забарвлення і знебарвлення шляхом зміни їх потенціалу.

Процес забарвлення електрода з електрохромною плівкою NiO при протіканні анодного струму в області потенціалів $E > 0.6$ В деякі автори розглядають як результат інтеркаляції в плівку аніонів OH^- , а знебарвлення утвореного при цьому гідроксиду нікелю — як вихід цих аніонів знову в електроліт згідно з рівнянням [4]:



У роботах [2, 5] та інших забарвлення такої плівки анодним струмом розглядається як процес її окиснення за рахунок дифузії в ній протонів у бік границі розподілу плівка/електроліт, де протони реагують з аніонами OH^- з утворенням молекул води. Тоді як при обезбарвленні плівки її відновлення протікає за рахунок того, що утворені з молекул води на її поверхні протони дифундують в об'єм плівки.

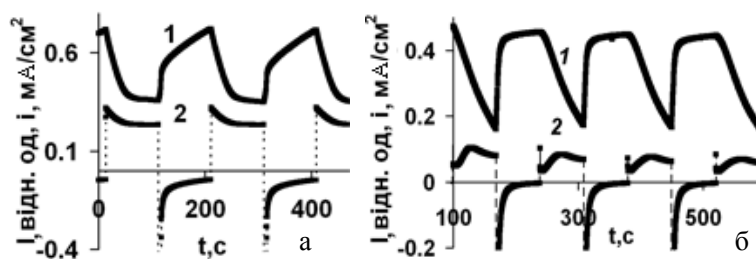
Загальне рішення дифузійних рівнянь для потоку протонів через границю розділу плівка/електроліт у цьому випадку має вигляд [2]:

$$i(t) = \frac{2eN_0D_{\text{еф}}}{d} \sum \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2D_{\text{еф}}t}{4d^2}\right), \quad (2)$$

де $D_{\text{еф}}$ — ефективний коефіцієнт спільної дифузії протонів та електронів; e — заряд електрона; t — час забарвлення. Такий же вид має рішення і для знебарвлення. Ряд (2) швидко сходиться, причому збіжність його тим краще, чим більше t , і при $t \geq t_D = 0.25d^2/D$ (t_D — характеристичний час дифузії) можна обмежитися першим членом суми, з помилкою не більш, ніж 1 %. Тоді, за винятком початкової стадії забарвлення, при $t \geq t_D$

$$\ln|i(t)| = \ln(2eN_0D_{\text{еф}}/d) - \pi^2D_{\text{еф}}t/(4d^2), \quad (3)$$

тобто залежність $i(t)$ у координатах $\ln|i(t)|$ — t представляє пряму лінію з нахилом — $D_{\text{еф}}t/(4d^2)$, яка перетинає вісь ординат при значенні, рівному $\ln(2eN_0D_{\text{еф}}/d)$. По експериментальним точкам на рисунку, *a* величини катодного струму електрода $i(t)$, в масштабі $\log(i)$ — t , можна провести пряму лінію, що підтверджує дифузійний механізм



Кінетика забарвлення–знебарвлення катодно осаджених плівок гідроксиду нікелю (а) та оксиду ніобію (б). а — $\lambda = 600$ нм, $E = 0.75$ — -0.75 В, відносно Ag/AgCl у 0.1 н. КОН; б — $\lambda = 500$ нм, $E = -2.5$ — 1.5 В, відносно графітового протиелектрода в пропіленкарбонаті з 1 М LiBF₄. 1 — графік світлопропускання, 2 — густини струму.

руху носіїв заряду у плівці з боку границі розділу Ni(OH)₂/електроліт. З нахилу прямої лінії, що проведена по експериментальним точкам на рисунку, а, для випадку обезбарвлення плівки при $E = 0.5$ В одержали $D_{\text{ef}} = \sim 3 \cdot 10^{-13}$ см²/с.

Знебарвлення плівки гідроксиду нікелю при значенні потенціалу $E = 0$ В протікає швидше, ніж при $E = 0.5$ В, тому що на її поверхні вже не може встановитися рівноважна для даного потенціалу концентрація протонів. Навіть повне зникнення забарвлення у поверхні електрохромної плівки не може компенсувати різниці потенціалів, прикладеної до границі розподілу плівка/електроліт. Нескомпенсована частина цієї різниці потенціалів створює електричне поле, що проникає в об'єм напівпровідникової плівки Ni(OH)₂ і прискорює входження протонів у плівку.

На рисунку, б показано результат вимірювання величини струму і світлопропускання катодно осадженої плівки Nb₂O₅ у циклах забарвлення і знебарвлення шляхом зміни її потенціалу.

Незважаючи на різні електрохімічні реакції, що протікають у циклах забарвлення і знебарвлення на електродах з плівками оксидів Ni і Nb, їх механізм має багато спільного. З наведених вище графіків кінетики електрохромного процесу видно, що реакції, пов'язані із знебарвленням, мають швидку стадію за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, що виникає в об'ємі плівки. Напруженість цього поля пропорційна швидкості процесу знебарвлення таких плівок і

зростає в міру зміщення їх потенціалу відносно стаціонарного потенціалу цих електродів.

Таким чином, плівки NiO і Nb₂O₅, одержані методом катодного осадження, мають подібний електрохромний механізм знебарвлення, що проходить за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, в об'ємі оксиду. При дослідженні кінетики їх зворотного забарвлення виявилось, що лімітуючою стадією електрохромних процесів на даних оксидах є дифузія йонів H⁺ або Li⁺ в об'єм плівок.

РЕЗЮМЕ. Методом катодного осадження отримані плівки гідроксиду нікелю та оксиду ніобію. Встановлено, що електрохромні характеристики плівок добре воспроизводяться. Контраст окраски таких плівок високий і знаходиться на рівні з іншими широко використовуваними електрохромними матеріалами. Дослідження кінетики процесів окрашування–обесцвечивання показало повільність дифузії протонів або йонів літію в об'єм плівок. Розгляд результатів експериментів встановив загальність механізму процесів окрашування–обесцвечивання плівок двох оксидів.

SUMMARY. The method of cathodic deposition obtained film hydroxide nickel and oxide niobium. Electrochromic properties of films are well reproduced. Contrast coloring such films as the other widely used electrochromic materials. Study the kinetics of coloration-bleaching processes showed slowness of diffusion a protons or lithium ions in the volume of films. Consideration of the results of experiments established common mechanism coloration-bleaching process of the two oxide films.

1. *Granqvist C.G.* // Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Podolske K., Newman J.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 11. -P. 3860—3874.
3. *Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y.* // Electrochim. Acta. -2004. -49. -P. 321—327.
4. *Noh W., Shin Y., Kim J. et al.* // Solid State Ionics. -2002. -152-153. -P. 827—832.
5. *Mothupally S., Jain M., Srinivasan V., Weidner J.W.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 1. -P. 34—39.