

гидридом приводит к завершению реакции восстановления на стадии образования достаточно малых частиц Ag. О прекращении реакции восстановления свидетельствует и тот факт, что частицы Ag, получаемые при использовании NaBH_4 , характеризуются узким распределением по размерам.

Глюкоза и формальдегид в качестве восстановителей позволяют получать частицы серебра больших размеров, чем в случае NaBH_4 (рис. 2,а), полоса поглощения этих частиц расположена в длинноволновой части спектра. При этом существенное влияние на характер спектров поглощения оказывает распределение формирующихся частиц серебра по размерам, которое при восстановлении ионов Ag^+ глюкозой и формальдегидом смещается в область больших размеров.

Исследование показало, что варьированием концентрации ионов Ag^+ и природы восстановителя можно регулировать размеры частиц серебра, образующихся при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах, в пределах 3—40 нм. С целью получения меньших по размеру частиц, для которых можно ожидать проявления квантоворазмерных эффектов, целесообразно использовать метод восстановления борогидридом натрия ионов серебра непосредственно в полимерной пленке [4]. Регулирование размеров частиц серебра, полученных с использованием активных восстановителей в полимерных пленках, можно осуществлять доразмачиванием частиц с использованием реакций химического осаждения серебра.

1. Б о р е н К., Х а ф м е н Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.
2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова и др. Мн., 1987.
3. Л е в ч у к Г. А. Исследование каталитических свойств серебра в рекациях, используемых при бессеребряном проявлении фотографических слоев: Дисс. ...канд. хим. наук. Мн., 1981.
4. Р о г а ч А. Л., Х в а л ю к В. Н., Г у р и н В. С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 2. С. 276.

УДК 541.138:541.183

Г. А. РАГОЙША

ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Anodic oxidation of multielectron reducers (formaldehyde, H_2PO_2^- -ions, etc.) on the nanostructures formed as a result of spontaneous transformations of the nonequilibrium metal nanophase proceeds with the self-ordering phenomena (periodic oscillations of the potential, bistability, etc.). A model based on the experimental results provides computer simulations of the nonlinear phenomena. The application of the self-ordering in the nanostructured electrochemical systems has been suggested to ensure efficient information processing with chemical reactions in «molecular» devices.

Нелинейные явления, связанные с самоорганизацией в электрохимических системах, — бистабильность, периодические, квазипериодические и детерминированные хаотические колебания электрического тока или потенциала электрода — наблюдались во многих электрохимических реакциях [1—7]. Системы с электрохимическими колебаниями привлекают внимание исследователей в первую очередь как модели, позволяющие в довольно простых экспериментальных условиях изучать особенности самоорганизации, реализуемой на молекулярном уровне.

Обычно генерация электрохимических колебаний происходит в результате образования и разрушения диэлектрических слоев на поверхности электрода [6, 7]. Образование диэлектрического слоя в ходе электрохимической реакции приводит к увеличению сопротивления в электрической цепи, а его разрушение — к уменьшению, что проявляется соответственно в уменьшении и увеличении тока при постоянном потенциале электрода. Данный метод формирования обратных связей, обуславливающих эффекты самоорганизации, однако, существенно ограничивает скорость отклика на внешние воздействия, а математическое

описание соответствующих процессов представляет значительную трудность из-за сложностей расчетов скоростей роста и разрушения пленок.

Более эффективен метод формирования обратных связей, основанный на создании на поверхности электрода наноструктур, для которых характерна сложная зависимость каталитической активности от потенциала [8, 9]. В системах, содержащих в растворе компоненты, способные подвергаться селективным электрохимическим превращениям на активированных наноструктурах, активные центры на поверхности электрода выполняют роль шлюзов, регулирующих электронный обмен между электродом и раствором. Благодаря электрохимическим эффектам активации и дезактивации наноструктур, величина электрического тока не определяется однозначно величиной потенциала. При этом могут реализовываться различные необычные режимы процессов, характерные для нелинейной динамики, — мультистабильность, колебания и т. п. [8, 10]. Управление электрохимическими реакциями в системах этого типа не требует больших затрат энергии, а процессы переключения из активного состояния наноструктур в пассивное и обратно осуществляются значительно быстрее, чем рост и разрушение диэлектрических пленок на поверхности металлических электродов. Поэтому эффекты самоорганизации в наноструктурированных электрохимических системах могут представлять интерес не только как модельный объект, но и как основа для разработок новых типов приборов, использующих в своей работе элементы самоорганизации.

В данной работе на примере результатов экспериментального исследования и компьютерного моделирования эффектов самоорганизации, стимулируемых постоянным анодным током в присутствии необратимо окисляющихся восстановителей на поверхности агрегатов кластеров, рассматриваются возможности управления сложным поведением наноструктурированных электрохимических систем.

В предыдущих работах [9, 11] нами было показано, что в результате неравновесного восстановления ионов металлов на поверхности неметаллических электродов при выполнении ряда условий могут формироваться устойчивые наноструктуры из кластеров и малых частиц металлов, характеризующиеся необычными электронными и каталитическими свойствами. Атомы металла в этих наноструктурах обладают избыточной энергией по сравнению с равновесным состоянием, а их поверхностные слои частично окислены, причем в ходе электрохимических реакций, катализируемых наноструктурами, соотношение атомов в окисленном и восстановленном состояниях может изменяться, что влечет за собой существенные изменения активности и ее зависимости от потенциала при анодных электрохимических превращениях растворенного субстрата. Указанный эффект был использован для проведения электрохимических реакций в режиме самоорганизации, характеризующемся генерацией сложных неперiodических или периодических колебаний потенциала с амплитудой 0,5 В и более при постоянной величине тока 10^{-7} — 10^{-6} А·см⁻² [8, 10].

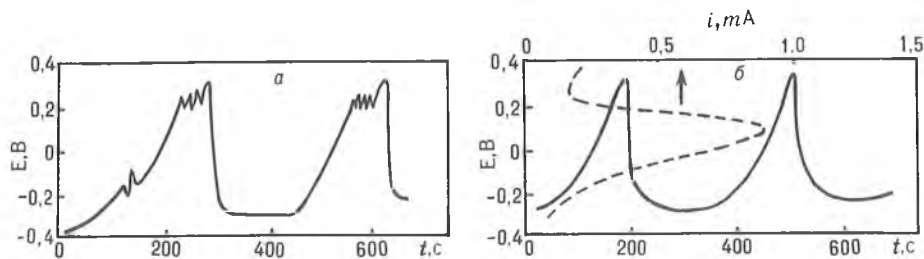


Рис. 1. Типичные колебания потенциала стеклогуглеродного электрода модифицированного Ag-наноструктурами; 0,1 М CH_2O , 0,1 М NaOH , гальваностатические условия; а — исходные наноструктуры, свойства которых рассмотрены в работе [9], б — те же наноструктуры после разрушения в них фракций с потенциалом окисления, меньшим 0,3 В (х.с.э.). Пунктирной линией показана потенциодинамическая вольтамперограмма

На рис. 1 показаны типичные колебания потенциала при анодном окислении формальдегида в гальваностатических условиях на Ag-нано-

структурах, сформированных на поверхности стеклоуглеродного электрода, на рис. 1,а наноструктуры сформированы из фрагментов, различающихся по потенциалам окисления Ag, а на рис. 1,б — наноструктуры, однородные по потенциалам окисления составляющих их фрагментов (условия получения структур обоих типов и данные по потенциалам окисления приведены в работах [8, 12], значения потенциала измерены относительно хлорсеребряного электрода). Энергетически однородным наноструктурам соответствуют простые периодические колебания, а неоднородным — сложные колебания, содержащие низкочастотные и высокочастотные составляющие.

Пунктирной линией на рис. 1,б представлена потенциодинамическая вольтамперограмма, характеризующая зависимость скорости анодного окисления формальдегида на Ag-наноструктурах от потенциала. Каталитическая активность Ag-наноструктур максимальна при потенциалах, несколько меньших потенциала окисления образующих их малых частиц Ag. Как показано в работах [8, 9], экстремальный тип зависимости активности от потенциала характерен для неравновесных наноструктур и не наблюдается при анодном окислении формальдегида на частицах равновесной фазы Ag, которые не способны катализировать данную реакцию в периодическом режиме.

Поскольку в области максимума активности серебро находится на поверхности наноструктур как в восстановленном, так и в окисленном состоянии [11, 12], будем полагать, что в специфичном для наноструктур механизме анодного окисления формальдегида требуется одновременное участие Ag(0) и Ag(1). Для большей конкретности при проведении расчетов предположим, что активный центр Y образуется одним атомом X (Ag в состоянии (0)) и одним атомом Z (Ag в состоянии (1)), а специфичная для наноструктур анодная реакция, протекающая на центре Y, сопровождается регенерацией частиц X. При этом окисляющаяся частица P сначала отдает один электрон активному центру Y, восстанавливая его, а образующийся неустойчивый продукт сразу же отдает еще один электрон электроду, превращаясь в устойчивый продукт анодного окисления (для получения устойчивых продуктов молекула формальдегида или ее электроактивная форма в щелочной среде — анион CH_2OON^- — должны потерять два электрона). При более высоких потенциалах анодная реакция протекает по обычному механизму (образование формиат-иона и водорода [13]), причем часть образующегося водорода взаимодействует с Ag(1). Кроме того, Ag(1) может автокаталитически восстанавливаться формальдегидом. Таким образом, получим следующую совокупность химических и электрохимических реакций и соответствующую ей систему дифференциальных уравнений, характеризующих скорости реакций:



$$dx/dt = -2k_1x^2 + 2k_4py + k_5pxz + 2k_6y + k_8zq, \quad (9)$$

$$dy/dt = k_1x^2 - k_2y + k_3z^2 - k_4py - k_6y, \quad (10)$$

$$dz/dt = 2k_2y - 2k_3z^2 - k_5pxz - k_8zq, \quad (11)$$

$$dq/dt = k_7 p - k_8 z q, \quad (12)$$

$$i/F = k_1 x^2 + k_2 y - k_3 z^2 + k_4 p y - k_6 y + k_7 p, \quad (13)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp [k (E - E_1)], \quad (14)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp [k (E - E_2)], \quad (15)$$

$$k_3 = k_3^0 \exp [k (E_2 - E)], \quad (16)$$

$$k_6 = k_6^0 \exp [k (E_1 - E)], \quad (17)$$

$$k_7 = k_7^0 \exp [k (E - E_7)]. \quad (18)$$

Уравнение (13) характеризует зависимость скоростей электрохимических стадий от величины плотности тока, а уравнения (14)–(18) — зависимость коэффициентов скоростей соответствующих реакций от потенциала электрода (индекс в обозначении констант соответствует номеру уравнения реакции).

После преобразования уравнений (9)–(18) к форме Коши исследование поведения динамической системы во времени проводилось путем численного решения системы дифференциальных уравнений методом Рунге — Кутты четвертого порядка.

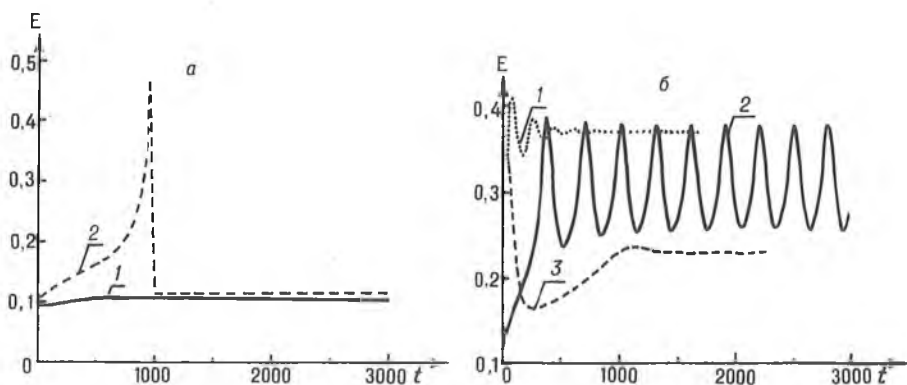


Рис. 2. Влияние изменения величины тока (а) и коэффициента скорости реакции (5) (б) на характер зависимости потенциала электрода от времени; $i^{(1)} : i^{(2)} = 3:4$; $k_5^{(1)} : k_5^{(2)} : k_5^{(3)} = 1:2:6$

На рис. 2,а показан эффект генерации колебаний потенциала при увеличении в компьютерном эксперименте анодного тока свыше пороговой величины, соответствующей стационарному процессу, а на рис. 2,б — колебания потенциала при разных значениях коэффициента скорости автокаталитической стадии реакции. На рис. 3 представлены аналогичные результаты расчетов при разных значениях коэффициента k_7^0 скорости стадии (7), соответствующей обычному механизму анодной реакции (увеличение k_7^0 в компьютерном эксперименте соответствует увеличению содержания равновесной фазы Ag в наноструктурах на поверхности электрода).

Высокая скорость анодных превращений, протекающих по обычному механизму, может быть причиной перехода от предельного цикла к фокусу на фазовой диаграмме процесса (рис. 3), что проявляется в затухании колебаний в присутствии частиц равновесной фазы Ag.

Для поддержания периодического режима генерации колебаний коэффициент скорости автокаталитической реакции, как видно из рис. 2,б, должен находиться в определенном интервале значений. Колебания затухают как при очень высокой, так и при малой скорости данной стадии. Вероятно, поэтому не все восстановители, формально удовлетво-

ряющие схеме реакций (1) — (8), могут анодно окисляться на Ag-наноструктурах в устойчивом периодическом режиме. Например, в реакции анодного окисления BH_4^- -ионов мы наблюдали лишь неустойчивые неперiodические колебания.

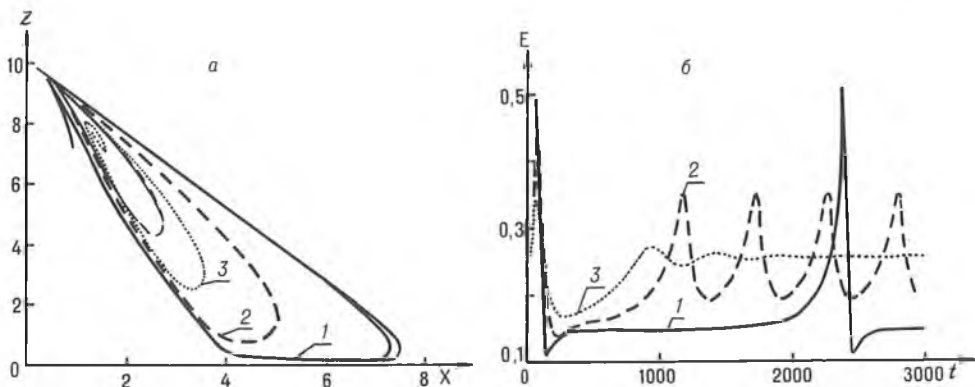


Рис. 3. Влияние изменения величины коэффициента скорости реакции k_7 на характер фазовых траекторий (а) и зависимости потенциала электрода от времени (б); $k_7^{(1)}:k_7^{(2)}:k_7^{(3)} = 3:7:10$

Для проявления эффектов самоорганизации в рассмотренном выше случае требуется внешняя стимуляция определенной интенсивности (ток должен превышать небольшую пороговую величину, которая в экспериментальных условиях обычно равна 10^{-8} — 10^{-7} А·см $^{-2}$). Однако в неравновесных системах, способных к спонтанным изменениям, данное условие не является обязательным. Например, химическое модифицирование рассмотренных выше Ag-наноструктур позволяет сделать их бистабильными в отсутствие внешнего тока. Для этого в Ag-наноструктуры можно ввести небольшое количество Pd и использовать в качестве химического источника энергии раствор, содержащий H_2PO_2^- -ионы [8, 12].

На рис. 4 пунктирной линией обозначены типичные колебания потенциала в данной системе при пропускании через нее небольшого ($\sim 10^{-6}$ А·см $^{-2}$) постоянного тока, а сплошными линиями — кривые, характеризующие спонтанное изменение потенциала после отключения внешней потенциостатической поляризации при разных значениях потенциала. Как видно из рисунка, в отсутствие внешней поляризации система стремится перейти в одно из двух имеющихся устойчивых состояний, причем выбор устойчивого состояния происходит необычным образом. Значение потенциала E_1 соответствует аттрактору, к которому при $t \rightarrow \infty$ «притягиваются» траектории релаксационных процессов в тех случаях, когда исходное значение потенциала мало отличается от E_1 , а при остальных исходных значениях потенциала система спонтанно переходит в состояние с потенциалом E_2 , даже если при этом необходимо «проскочить» состояние E_1 . Такой необычный характер релаксационных процессов в отсутствие внешнего тока обусловлен динамической природой устойчивых состояний системы. Потенциал E_2 поддерживается за счет разложения H_2PO_2^- -ионов, катализируемого Ag — Pd-нано-

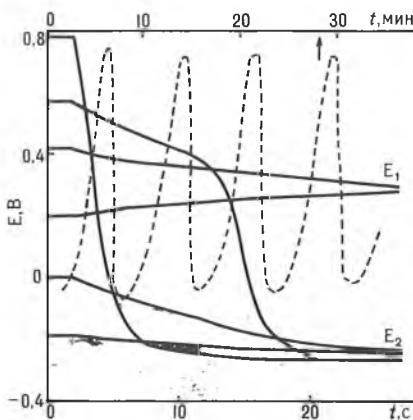


Рис. 4. Кривые релаксации потенциала после отключения внешней поляризации при разных исходных значениях потенциала (сплошные линии) и колебания потенциала в гальваностатических условиях (пунктир); электрод — пленки SnO_2 , модифицированные Ag — Pd-наноструктурами; электролит — 0,1 М NaH_2PO_2

структурами. Переключение наноструктур в неактивное состояние приводит к тому, что потенциалопределяющими становятся следующие реакции:



При этом потенциал электрода принимает значение, соответствующее $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ в наноструктурированной системе.

При высоких значениях потенциала неактивное состояние Ag — Pd наноструктур неустойчиво, благодаря реакциям, аналогичным реакциям (7), (8) в рассмотренной системе (неустойчивые промежуточные продукты анодного окисления H_2PO_2^- -ионов активируют наноструктуры в результате взаимодействия с поверхностными соединениями Pd(II)), а при низких исходных значениях потенциала активирование наноструктур происходит за счет катодного восстановления Pd(II).

Изменение активности наноструктур с помощью управляющих внешних воздействий позволяет осуществлять выбор между несколькими возможными вариантами поведения электрохимической системы. Благодаря эффектам самоорганизации поведение систем с рассмотренными выше свойствами не может быть произвольным. Например, потенциал электрода в последнем примере может принимать значения E_1 , E_2 или изменяться периодически в определенных пределах. Другие состояния данной неравновесной системы неустойчивы.

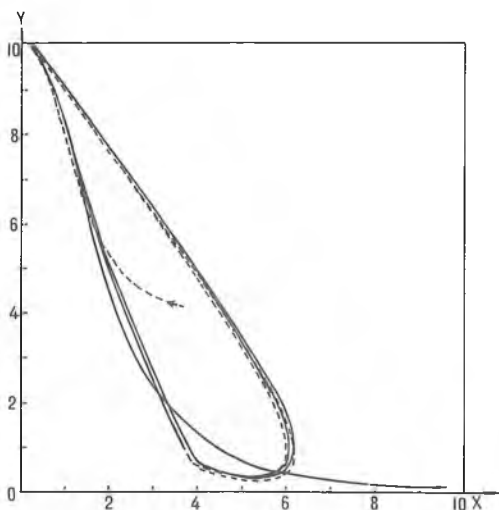


Рис. 5. Влияние начальных условий на эволюцию динамической системы, описываемой уравнениями (9) — (18)

Ограничение разрешенных типов поведения наноструктурированной системы, обусловленное эффектами самоорганизации, проявляется и в ее способности «забывать» начальные условия в ходе процесса. На рис. 5 показаны типичные фазовые траектории, соответствующие колебательным реакциям, протекающим при постоянном токе в системе, описываемой уравнениями (9) — (18). Как видно из рисунка, изменение начальных условий в данном случае приводит к изменению лишь участка фазовой траектории. В ходе процесса характеризующая его фазовая траектория «притягивается» к аттрактору, которым в данном случае является предельный цикл. Поведение системы определяется

этим аттрактором и не зависит от начальных значений переменных динамической системы.

Таким образом, химическое взаимодействие анодно окисляемых частиц с активными центрами, содержащими Ag(1) и Ag(0), на поверхности наноструктур и последующая инжекция электрона в электрод неустойчивым продуктом реакции могут быть причиной нелинейных явлений, связанных с самоорганизацией, в частности периодических колебаний потенциала при постоянной величине анодного тока. Вследствие самоорганизации некоторые из динамических состояний наноструктурированной электрохимической системы приобретают повышенную устойчивость, а другие становятся неустойчивыми. При этом переход в устойчивые состояния в значительном интервале изменения начальных условий (концентраций реагентов) не зависит от начальных условий и определяется лишь параметрами системы: величиной тока, константами скоростей реакций.

Рассмотренные ограничения допустимых вариантов поведения самоорганизующихся систем могут оказаться очень полезными при разработке различных «молекулярных» приборов, прежде всего устройств, реализующих функции обработки информации с использованием химических реакций. Попытки создания устройств такого типа, например имитирующих функции информационных систем живых организмов, обычно малоэффективны из-за того, что модели, в отличие от живых объектов, не обладают способностью к самоорганизации. Эффекты самоорганизации при этом не обязательно необходимы для реализации самой имитируемой функции. В живой природе механизмы самоорганизации чаще всего используются для обеспечения устойчивости относительно простых процессов, которые в принципе могли бы протекать и в неорганизованной среде. Химическим реакциям, используемым в качестве средств передачи информации, однако, присущ высокий уровень шумов [14]. Поэтому для эффективной реализации даже несложных функций за счет химических превращений небольших количеств реагентов необходимо не только создать благоприятные условия для протекания реакций, но и предотвратить нежелательные процессы. Универсальным методом решения этой задачи является использование механизмов самоорганизации, которые, как уже было сказано, позволяют, с одной стороны, дискретизировать поведение систем, с другой стороны — уменьшить чувствительность к изменениям начальных условий и таким образом исключить нежелательные изменения в процессе функционирования системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № RWS000).

1. Shell M., Albahadily F. N., Safar J., Xu Y. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4806.
2. Nachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 81.
3. Fetner N., Hudson J. L. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6506.
4. Markovic N., Ross P. N. // Ibid. 1993. V. 97. P. 9771.
5. Gu Z. H., Chen J., Olivier A., Fahidy T. Z. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 408.
6. Li W., Nobe K., Pearlstein A. J. // Ibid. P. 721.
7. Каданер Л. И., Федченко В. М., Ермолов И. Б. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 1708.
8. Ragoisha G. A. // Proc. of 2nd Annual Sem. Nonlinear Phenomena in Complex Systems. St. Petersburg, 1993. P. 428.
9. Рагойша Г. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 2. С. 6.
10. Ragoisha G. A. // Interface. 1994. V. 3. N 4. P. 58.
11. Ragoisha G. A., Gurin V. S., Rogach A. L. // Proc. Int. Conf. Micro-and Nano-Engineering 94. 1994. Davos. P. 56.
12. Ragoisha G. A. // Proc. 14th European Conf. on Surface Science. 1994. Leipzig, WeA-P089.
13. Avramov-Ivic M., Anastasijevic N., Adzic R. R. // Electrochimica Acta. 1990. V. 35. P. 725.
14. Рагойша Г. А. Фотографическая регистрация информации. Химические аспекты. Мн., 1988.

УДК 541.13

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, В. П. БОБРОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО

It is shown that chemical and phase composition of Cu-Sn alloy films is changing in the process of their growth under galvanostatic conditions. The films consist of supersaturated solid solution of tin in copper, intermetallic compounds and amorphous phases including tin or copper.

Бронза (сплав Cu-Sn), получаемая металлургическим путем, известна человечеству с древних времен и широко применяется благодаря легкой механической обрабатываемости, твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости. Эти свойства обуславливают большой интерес к