

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

Елисеев Дмитрий Сергеевич

**АНОДНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК
НА МЕДИ И α -ЛАТУНЯХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент С. Н. Грушевская

Воронеж – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Физико-химические свойства объектов исследования	12
1.1.1. Медь, цинк, гомогенные сплавы системы Cu-Zn	12
1.1.2. Оксиды и гидроксиды меди и цинка	14
1.2. Анодное оксидообразование	16
1.2.1. Термодинамика и кинетика анодного образования оксидов меди	16
1.2.2. Термодинамика и кинетика анодного образования оксидов цинка	21
1.2.3. Термодинамика и кинетика анодного оксидообразования на сплавах Cu-Zn	24
1.3. Селективное растворение бинарных сплавов	26
1.4. Теоретические основы метода ВДЭсК	31
1.5. Фотоэлектрохимия металл-оксидных структур	36
1.5.1. Фототок	37
1.5.2. Фотопотенциал	39
1.5.3. Фотоэлектрохимические характеристики оксидных слоев	41
Заключение к обзору литературы	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	46
2.1. Электроды, растворы, ячейки	46
2.2. Электрохимические исследования	48
2.2.1. Вольтамперометрия и хроноамперометрия стационарных электродов	48
2.2.2. Импедансометрия	50
2.2.3. Вращающийся дисковый электрод с кольцом	51
2.3. Фотоэлектрохимические методы	53
2.3.1. Измерение фототока	53

2.3.2. Измерение фотопотенциала	54
2.4. Физические методы исследования поверхности	55
2.4.1. Сканирующая электронная микроскопия	55
2.4.2. Атомно-силовая микроскопия	56
2.5. Статистическая обработка результатов измерений	57
ГЛАВА 3. ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ МЕТОДА	
ХРОНОАМЕРОМЕТРИИ ВДЭСК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ПРОЦЕССОВ НА Cu-ЭЛЕКТРОДЕ	59
3.1. Основные процессы, протекающие на медном дисковом	
электроде в щелочной среде в условиях анодной поляризации	59
3.2. Процессы на кольцевом электроде при катодной поляризации	61
3.3. Выражения для токов, регистрируемых на дисковом	
и кольцевом электродах	61
3.4. Процедура определения парциальных скоростей	62
3.5. Причины изменений во времени потока ионов Cu^+ у поверхности	
дискового электрода после прекращения	
анодной поляризации диска	64
3.5.1. Химическая реакция растворения Cu_2O	65
3.5.2. Объемная диффузия	66
3.5.3. 2D – нуклеация	67
3.6. Анализ характера изменений тока кольцевого электрода	
во время поляризации диска	69
3.7. Хроноамперометрия кольцевого электрода после	
прекращения анодной поляризации диска	71
3.7.1. Контролирующий процесс – химическое растворение	
оксида Cu_2O	71
3.7.2. Контролирующий процесс – объемная диффузия	86
3.7.3. Контролирующий процесс – нуклеационный рост	
фазы Cu_2O	88

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕДИ И СПЛАВА Cu_{15}Zn В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	91
4.1. Парциальные токи при анодном окислении меди	91
4.2. Парциальные токи при анодном окислении сплава Cu_{15}Zn	99
4.3. Расчет кинетических параметров с учетом площади оксидной фазы	105
ГЛАВА 5. АНОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Zn СПЛАВАХ С ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ	113
5.1. Формирование вакансионно-дефектного поверхностного слоя в сплавах Cu-Zn	113
5.2. Оксидообразование на сплавах Cu-Zn с вакансионно- дефектным поверхностным слоем	116
5.3. Потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в оксидах Cu(I) и Cu(II)	124
5.4. Фотоэлектрохимические характеристики оксидов меди на Cu-Zn сплавах	130
5.4.1. Фототок и фотопотенциал на сплавах без предварительного СР	130
5.4.2. Фототок и фотопотенциал на сплавах после предварительного СР	133
5.4.3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки	134
5.5. Микроскопические характеристики анодно сформированных на сплавах оксидов	138
ВЫВОДЫ	143
ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149
ПРИЛОЖЕНИЯ	164
Приложение 1	164
Приложение 2	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Эксплуатационные свойства металлических изделий в значительной степени определяются характеристиками поверхностных слоев. На чистых металлах это, прежде всего, оксидные, солевые или смешанные оксидно-солевые пленки [1-3]; на гомогенных сплавах состав и строение пленок обычно усложняется. Более того, поверхностная зона самого сплава вследствие селективного растворения (СР) электроотрицательного компонента претерпевает существенные изменения по химическому составу [4-6]. Как правило, она обогащается электроположительным компонентом, а также точечными структурными дефектами, прежде всего, вакансиями, концентрация которых заметно превышает равновесную. Известно [4, 5], что структурно-вакансионная разупорядоченность поверхностной зоны сплава приводит к заметному повышению термодинамической активности электроположительного компонента, что не может не отразиться на особенностях кинетики последующего анодного фазообразования, по крайней мере, на его начальном этапе. Немаловажно, что многие свойства тонких оксидных или солевых пленок зачастую меняются в процессе роста, а главное, зависят не только от потенциала электрода и состава раствора, но и от кристаллического строения, структуры и химического состава поверхности подложки. В результате при исследовании электрохимического фазообразования на многокомпонентных, в частности, бинарных гомогенных металлических системах появляется необходимость учета, как минимум, двух важных аспектов проблемы:

- изменений в кинетике анодного процесса оксидо- или солеобразования, обусловленных СР сплавной подложки;
- возможного влияния структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплава на характеристики самих труднорастворимых соединений.

Предполагается, что выявление подобного рода зависимостей позволит сделать более определенное заключение о преобладающем маршруте формирования труднорастворимой фазы на поверхности металла при его растворении – прямое электрохимическое окисление или осаждение из пересыщенного приэлектродного слоя раствора. С термодинамической точки зрения оба маршрута неразличимы. Вместе с тем, само наличие зависимости кинетических особенностей анодного фазообразования и, особенно, структурно-чувствительных параметров синтезированных фаз от микроструктурного состояния металлической подложки косвенно указывает на преобладание канала прямого электрохимического окисления.

Объектом изучения в данной работе является анодное оксидообразование. В большинстве выполненных ранее исследований главное внимание уделялось изучению условий протекания данной анодной реакции, способам предупреждения или, напротив, стимулирования роста оксидных слоев. Помимо сугубо коррозионной проблематики, вопросы анодного оксидообразования привлекают внимание и в связи с несомненным воздействием поверхностных оксидных слоев на процессы химического или электрохимического травления, размерной электрохимической обработки, рафинирования и аффинажа благородных и полублагородных металлов. Немаловажно и воздействие оксидных фаз на электрокаталитические процессы. Кроме того, оксиды меди, цинка, никеля, серебра и различные гетероструктуры, составленные из этих оксидов, широко используются в оптоэлектронике, производстве твердооксидных топливных элементов, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии, ИК- и УФ-датчиков, химических и биологических сенсоров, электрохимических суперконденсаторов на двойном слое и т.д. Все более пристальное внимание привлекают оксидные нанослои, прочно связанные с проводящим носителем.

Методы и объекты исследований. Оптимальным методом получения тонких оксидных пленок является их анодный синтез. Однако при этом ток поляризации, фиксируемый во внешней цепи даже в отсутствии побочных

электродных процессов, складывается из парциальных токов растворения металла подложки и тока фазообразования. Кинетика роста оксидной фазы, к тому же, может быть дополнительно осложнена химическим растворением пленки. Одним из немногих экспериментальных методов, позволяющих разделить парциальные потоки электрохимического растворения металла, образования и химического растворения пленки, является метод вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭСК), причем в условиях хроноамперометрии как дискового, так и кольцевого электродов. К системам, допускающим такого рода подход и используемым в данной работе, относятся медь и α -латуни. Число возможных оксидных фаз здесь невелико, а потенциалы их анодного образования достаточно разнесены. Крайне важно, что уровень структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя латуни, представляющего практически чистую медь, можно регулировать в достаточно широких пределах, проводя предварительное потенциостатическое СР цинка из латуни в кислой среде. Последующий перенос образцов латуни после такой предподготовки в щелочной раствор позволяет анодно формировать оксиды Cu(I) или Cu(II) на поверхности структурно-разупорядоченной меди, причем с заданным исходным уровнем вакансионной дефектности.

Свойства тонких пленок, как правило, изучаются физическими *ex-situ* методами, что не в полной мере отражает реальную ситуацию, но обеспечивает достаточно достоверную информацию о морфологическом состоянии поверхности. Перечень структурно-чувствительных *in situ* методов изучения свойств оксидных слоев, в том числе наноразмерных, весьма ограничен. Важное место среди них занимают фотоэлектрохимические измерения, в частности, используемые в работе спектроскопия фототока и фотопотенциала [7-11].

Наличие зависимости полупроводниковых свойств анодно сформированных оксидов от структурного состояния и химического состава подложки надежно установлено при изучении наноразмерных пленок оксида

Ag(I) на поли- и монокристаллическом серебре и его сплавах с золотом [12-16], а также оксидов Cu(I) и Cu(II) на поли- и монокристаллической меди и ее сплавах с золотом [16-23]. В этих исследованиях выполнены условия термодинамической стабильности второго компонента сплава (в данном случае – золота), а потому получение парциальных токов в максимальной степени упрощено. Иная ситуация реализуется в случае участия электроположительного компонента в анодном процессе. Наиболее подходящей модельной системой являются широко используемые в различных технологиях гомогенные сплавы меди с цинком (до 30 ат.% Zn, α -фаза), поскольку закономерности их селективного растворения достаточно полно изучены [4-6, 24-29], а компоненты образуют полупроводниковые оксиды с разным типом проводимости.

Цель работы: установление роли структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя α -латуни в кинетике анодного формирования наноразмерных пленок оксидов меди и их фотоэлектрохимических свойствах.

Задачи работы:

– используя метод ВДЭсК (диск – Cu или Cu₁₅Zn, кольцо – Cu), разработать методику экспериментального разделения тока анодной поляризации, фиксируемого во внешней цепи, на парциальные токи процессов активного растворения диска и формирования оксида Cu(I), причем с учетом возможных химических процессов образования оксида и его растворения в водной щелочной среде;

– получить параметры структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя α -латуней, содержащих 10, 15, 20 и 30 ат.% цинка, при различных потенциалах СР в кислой хлоридсодержащей среде;

– определить токовую эффективность и кинетические особенности анодного оксидообразования в щелочной среде, а также морфологию и некоторые характеристики тонких оксидных пленок, сформированных на

стационарных электродах из α -латуней, в том числе подвергнутых предварительному СР цинка.

Научная новизна основных результатов:

1. Разработана теоретическая модель метода хроноамперометрии ВДЭСК для разделения парциальных токов при анодном оксидообразовании, учитывающая потоки химического образования и растворения оксидной пленки.

2. Показано, что при переходе от меди к α -латуни, содержащей 15 ат.% цинка, парциальные токи активного растворения меди и анодного оксидообразования незначительно уменьшаются, тогда как скорости химического образования и растворения оксида, напротив, увеличиваются.

3. Получены данные о выходе по току процесса анодного образования оксидов Cu(I) и Cu(II) в щелочной среде на α -латунях, в том числе подвергнутых предварительному СР, а также найдена величина эффективной константы диффузии в этих оксидах.

4. Впервые обнаружено заметное влияние концентрации точечных дефектов в поверхностном слое селективно растворяющегося сплава Cu-Zn (α -фаза) на ряд характеристик анодно синтезируемых оксидов Cu(I) и Cu(II).

Практическая значимость результатов исследований. Наличие взаимосвязи между уровнем структурно-вакансионной неравновесности поверхностного слоя бинарной металлической системы, применяемой в качестве подложки, и свойствами генерируемых на такой поверхности оксидных фаз может быть положено в основу технологии создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Сведения о зависимости кинетических закономерностей роста тонких оксидных пленок и их основных полупроводниковых параметров от степени структурной разупорядоченности сплавной подложки могут быть включены в программы спецкурсов по кинетике электродных процессов, электрохимическим методам исследования, фотоэлектрохимии, электрохимии наносистем, анодному и коррозионному растворению металлов и сплавов. Полученные

результаты расширяют существующие представления о закономерностях процесса селективного анодного растворения сплавов в активном состоянии на область потенциалов формирования труднорастворимых соединений, в частности оксидов.

Положения, выносимые на защиту:

1. На меди и α -латунях наряду с анодным образованием оксидов Cu(I) и Cu(II) в деаэрированной водной щелочной среде, протекают химические процессы образования и растворения оксидной пленки, скорость которых на сплавах больше, чем на меди.

2. Выход по току процессов анодного формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на α -латунях составляет 97-100 % и 50-80% соответственно, но несколько снижается при увеличении уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплавов.

3. Кинетика оксидообразования как на меди, так и α -латунях, является твердофазно-диффузионной; эффективная константа массопереноса в анодных оксидах на сплавах Cu-Zn выше, чем на меди.

4. Повышение концентрации вакансий в поверхностном слое анодно-модифицированных α -латуней, представляющем практически чистую медь, ведет к снижению ширины области пространственного заряда и росту концентрации акцепторных дефектов в анодно формируемых оксидах Cu(I) и Cu(II), но практически не сказывается на величине потенциала плоских зон.

Личный вклад автора. Экспериментальная часть диссертационной работы, обработка и анализ результатов выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Обоснование и интерпретация полученных результатов, постановка задач исследования, формулирование выводов и положений, выносимых на защиту, выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на VI-й и VII-й Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2012 и

2015), II-й Международной конференции «Прикладная физико-неорганическая химия» (Севастополь, 2013), Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2013), I-й Международной школе и конференции по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам «Saint-Petersburg OPEN 2014» (Санкт-Петербург, 2014), II-й Международной конференции молодых ученых: «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Саратов, 2014), 3-й Международной молодежной научной школе-семинаре «Петрозаводск-Урозеро: Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2014), 10-м Международном симпозиуме по электрохимии имени А. Н. Фрумкина (Москва, 2015), III-й Международной конференции, посвященной 115-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, 2016).

Исследования по теме поддержаны Министерством образования науки РФ в рамках государственного задания вузам на 2014-2016 гг., проект 675.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 5 – в реферируемых журналах из перечня ВАК, 12 материалов и тезисов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 170 страницах, содержит 53 рисунка, 20 таблиц и библиографический список, содержащий 150 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физико-химические свойства объектов исследования

1.1.1. Медь, цинк, гомогенные сплавы системы Cu-Zn

Медь и цинк – переходные металлы с близкими атомными массами (63,55 и 65,39 соответственно), порядковыми номерами 29 и 30 в Периодической системе химических элементов, тем не менее, различающиеся по многим характеристикам.

Медь кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке с параметром $a = 0,36150$ нм. Атомы располагаются в вершинах и центрах граней F-ячейки. На элементарную ячейку приходится 4 атома, координационное число – 12, координационный многогранник – кубооктаэдр, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $z = 4$ [30]. Радиус атома равен 0,128 нм. Плотность меди при нормальных условиях составляет $8,92$ г/см³; температура плавления $1356,55$ К. Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью. Удельная теплопроводность меди при 300 К равна 401 Вт м⁻¹ К⁻¹, удельная электропроводность при 293 К – $58,1 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ см⁻¹ [31].

Цинк по структурным характеристикам значительно отличается от меди. Кристаллическая решетка цинка – гексагональная с плотной упаковкой атомов и параметрами $a = 0,26595$ нм; $c = 0,49368$ нм. Пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $z = 2$ [30]. Радиус атома цинка, составляющий 0,138 нм, немного больше, чем атома меди. Плотность цинка при нормальных условиях составляет $7,133$ г/см³; температура плавления почти в два раза ниже по сравнению с медью и составляет $692,75$ К. Цинк заметно уступает меди по значениям тепло- и электропроводности. Удельная теплопроводность цинка при 300 К составляет 116 Вт м⁻¹ К⁻¹, удельная электропроводность при 293 К равна $16,9 \cdot 10^6$ Ом⁻¹·см⁻¹ [31].

Медь характеризуется положительным значением стандартного электродного потенциала ($+0,337$ В [32]). Наиболее стабильная степень окисления +2. Существуют и соединения, включающие медь в степенях

окисления +1 и +3. Во влажном воздухе в присутствии CO_2 на поверхности меди образуется зеленоватая пленка $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, в присутствии SO_2 – пленка $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, в среде H_2S – черная пленка сульфида CuS [33]. Медь довольно устойчива к действию кислот благодаря своему положению в ряду напряжений металлов. С соляной и разбавленной серной кислотами медь взаимодействует только в присутствии окислителей, образуя соответствующие соли $\text{Cu}(\text{II})$. В азотной кислоте медь растворяется с образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и оксидов азота; в горячей концентрированной H_2SO_4 с образованием CuSO_4 и SO_2 [34].

Цинк проявляет степень окисления +2. Стандартный электродный потенциал цинка ($-0,763 \text{ В}$ [32]) гораздо отрицательнее, чем меди. Поэтому цинк легко взаимодействует с кислотами с образованием солей, а также с растворами щелочей с образованием гидроцинкатов, например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. Цинк вытесняет более электроположительные металлы, а значит, и медь, из растворов их солей [35].

Латунь – это сплав на основе меди, где легирующим элементом является цинк. Поверхность латуни чернеет на воздухе, покрываясь оксидной пленкой [36].

Медь с цинком образуют, кроме основного α -раствора, ряд фаз электронного типа β , γ (рис. 1.1) [37]. Наиболее часто структура латуней состоит из α - или $\alpha+\beta'$ -фаз, где α -фаза – это твердый раствор цинка в меди с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой меди (ГЦК), а β' - фаза – упорядоченный твердый раствор на базе химического соединения CuZn с электронной связью $3/2$ и объемно-центрированной (ОЦК) решеткой.

Однофазные α -латуни характеризуются высокой пластичностью; β - фаза является очень хрупкой и твердой, поэтому двухфазные ($\alpha+\beta$)-латуни имеют более высокую прочность и меньшую пластичность, чем однофазные. При увеличении содержания цинка до 30 ат.% возрастают одновременно и прочность, и пластичность. Затем пластичность вначале достаточно плавно уменьшается за счет усложнения α -раствора и резко спадает в связи с

появлением в структуре хрупкой β -фазы. Прочность увеличивается, пока содержание цинка не превышает 45 ат.%. При большей концентрации цинка прочность сплава уменьшается так же резко, как и пластичность.

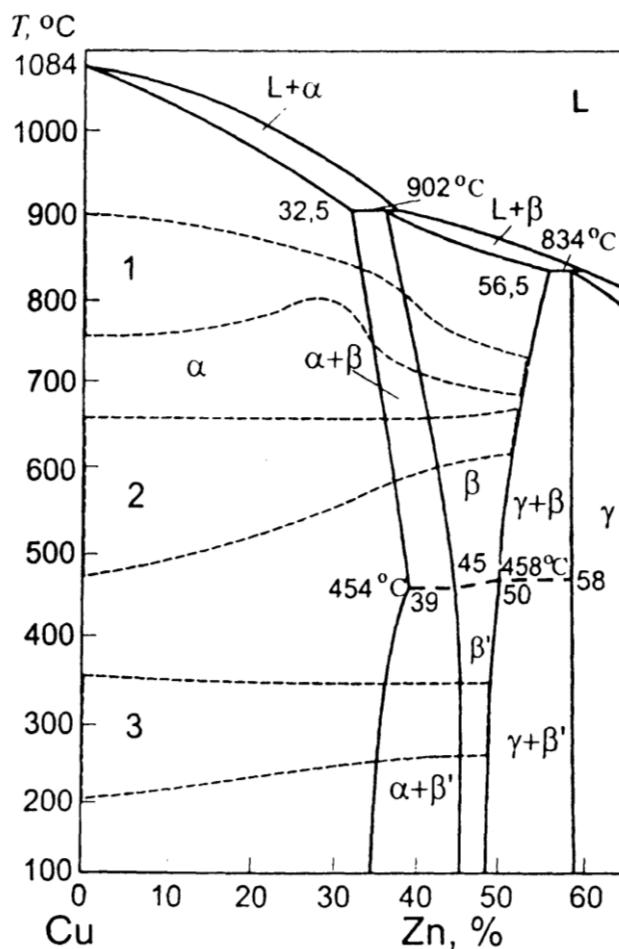


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Cu-Zn [37]

При увеличении содержания цинка в латуни температура ее плавления понижается. Значения плотности варьируются от 8,3 до 8,7 г/см³, в зависимости от концентрации цинка в сплаве [38]. Удельная электропроводность также принимает промежуточные значения между значениями, характерными для меди и для цинка.

1.1.2. Оксиды и гидроксиды меди и цинка

Основными труднорастворимыми продуктами анодного растворения меди и цинка в щелочной водной среде являются оксиды и гидроксиды.

Кристаллическая решетка оксида Cu(I) – кубическая (структура куприта) с параметрами: $a = 0,4270$ нм; $z = 2$; $d_{\text{Cu-O}} = 0,184$ нм; $d_{\text{Cu-Cu}} = 0,302$ нм; $d_{\text{O-O}} = 0,368$ нм; пространственная группа $Pn3m$ [30]. Температура плавления Cu_2O 1515 К; плотность $6,1 \text{ г/см}^3$. Оксид меди (I) – красновато-коричневые кристаллы, незначительно растворяются в воде, заметно взаимодействуют со щелочами KOH и NaOH [33, 40].

Оксид Cu_2O является полупроводником с шириной запрещенной зоны от 1,83 [41] до 2,50 эВ [42] в зависимости от условий получения. Диэлектрическая проницаемость Cu_2O составляет от 7,5 до 10,3 при высоких частотах (10^2 - 10^5 Гц) и 30 – при более низких [41]. Удельное электрическое сопротивление сильно зависит от температуры: 10^6 Ом·м при 298 К и 70 Ом·м при 373 К. Потенциал плоских зон в Cu_2O составляет $-0,25 \dots -0,23$ В [42].

Кристаллическая решетка оксида Cu(II) относится к моноклинной сингонии ($a = 0,46837$ нм; $b = 0,34226$ нм; $c = 0,51288$ нм; $z = 4$; пространственная группа C_{2h}) [30]; температура плавления CuO 1720 К (под давлением O_2); плотность $6,4 \text{ г/см}^3$. Оксид меди (II) – черные кристаллы, в обычных условиях практически нерастворимые в воде.

Оксид CuO является узкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны может меняться от 1,3 до 1,7 эВ [42], диэлектрическая проницаемость – от 9,77 до 10,68 [41]. Потенциал плоских зон варьируется в диапазоне $-0,05 \dots 0,00$ В [42].

Гидроксид меди (I) CuOH как стабильное индивидуальное соединение не получен. При взаимодействии солей Cu(I) со щелочами в растворе образуется гидратированный оксид $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а из раствора выделяется только Cu_2O . Однако при растворении Cu_2O в растворах щелочей образуется комплексные гидроксиды меди (I) состава $\text{M}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, где М – щелочной металл [30].

Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – кристаллическое или аморфное вещество голубого цвета; кристаллическая решетка ромбическая ($a = 0,2949$

нм, $b = 1,059$ нм, $c = 0,5256$ нм, $z = 4$); плотность $3,368$ г см⁻³. Практически не растворим в воде ($5 \cdot 10^{-4}$ % по массе при 293 К); рН гидратообразования 5,3; рН полного осаждения $8 \div 10$ [30]. При нагревании выше 343-363 К гидроксид или его водные растворы разлагается на CuO и H₂O.

Оксид цинка ZnO кристаллизуется в трех различных решетках: гексагональный вюрцит, кубический сфалерит и редко встречаемая кубическая модификация поваренной соли. Наиболее часто встречаемая форма – вюрцит с параметрами решетки $a = 0,32495$ нм, $c = 0,52069$ нм, $z = 2$; пространственная группа симметрии $C6v4(P63mc)$. Форма сфалерита может быть устойчивой при выращивании ZnO на подложках с кубической решеткой [43]. Температура сублимации ZnO 2073 К; плотность $5,61$ г/см³. Оксид цинка – белый порошок, нерастворимый в воде, но интенсивно взаимодействующий как с кислотами, так и со щелочами.

Оксид цинка ZnO является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны от 3,2 [41] до 3,36-3,43 эВ [44]; диэлектрическая проницаемость 8,5 [44]. Легирование кислородом приводит к появлению n-типа проводимости.

Гидроксид цинка Zn(OH)₂ – аморфное вещество, в стандартном состоянии существующее в виде бесцветных кристаллов. Известно пять полиморфных модификаций, из которых устойчивой является модификация с ромбической сингонией. Плотность $3,052$ г/см³. Гидроксид цинка практически нерастворим в воде, взаимодействует с кислотами и со щелочами, проявляя амфотерные свойства с преобладанием основных [33].

1.2. Анодное оксидообразование

1.2.1. Термодинамика и кинетика анодного образования оксидов меди

Основные продукты, образование которых термодинамически возможно на меди при различных значениях электродного потенциала и рН водного раствора, представлены на диаграмме Пурбе (рис. 1.2).

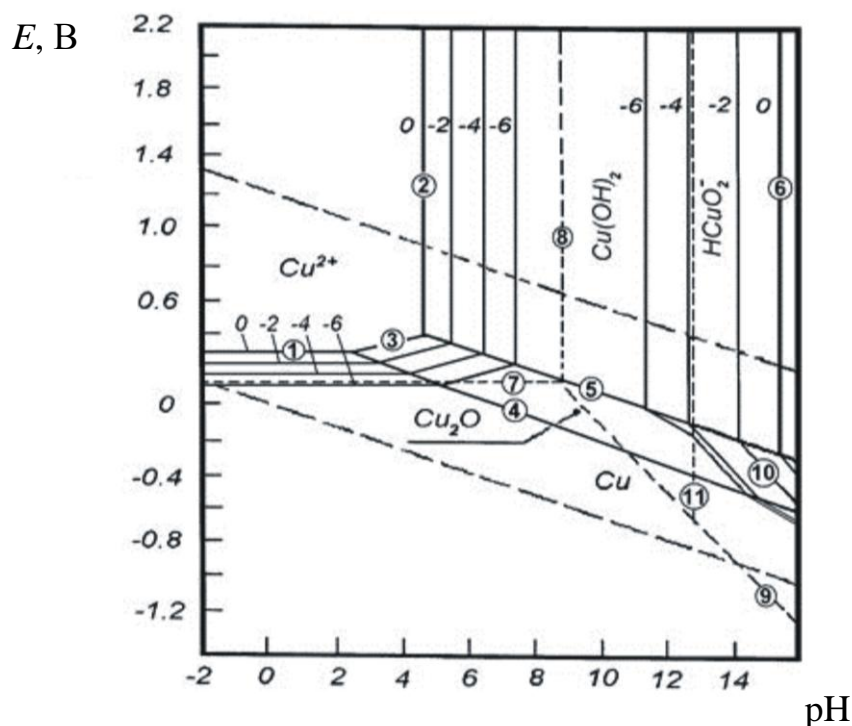
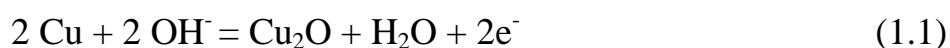


Рис. 1.2. Диаграмма E - pH для системы медь-вода [32]

Формирование анодных оксидных пленок на меди в водной щелочной среде неоднократно изучалось, тем не менее, некоторые вопросы остаются без ответов. Прежде всего, нет единого мнения относительно маршрута окисления меди до оксида $Cu(I)$, которое описывается брутто-реакцией [45-47]:



$$E_{Cu_2O, Cu|OH^-}^{eq} = -0,358 - 0,059 \lg a_{OH^-} \quad (1.2)$$

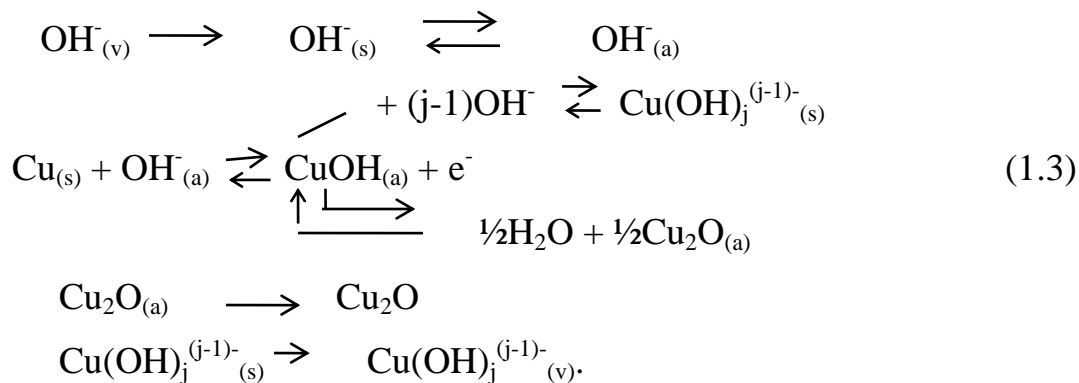
По данным [45-47], процесс идет через стадии адсорбции OH^- , с образованием интермедиата типа $CuOH^-_{ads}$ и формированием фазы гидроксида меди, которая является исходной для образования оксида $Cu(I)$.

Высокая гидрофильность меди в широкой области потенциалов, подтвержденная, в частности, методом контактного сопротивления, не исключает возможность специфической адсорбции OH^- -ионов. Формируется поверхностный комплекс $Cu(OH)_{ads}$, строение которого слегка меняется с повышением потенциала, обеспечивая более сильное смещение электронов

кислорода к металлу, что приводит к блокированию активной поверхности меди и началу пассивации [48].

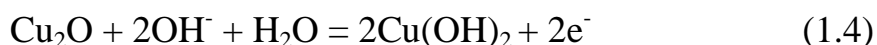
В [49-54] показано, что труднорастворимый пассивирующий слой Cu_2O на поверхности медного электрода возникает в два основных этапа. На первом поверхность покрывается двумерными зародышами, которые образуются в активных центрах, возникающих на начальном этапе процесса растворения меди. Второй этап – рост зародышей до полного заполнения поверхности.

Данные электроно- и рентгенографических испытаний [55] указывают на существование весьма тонкого промежуточного слоя между кристаллическими структурами меди и оксида Cu(I) с выраженными элементами эпитаксии. Это может служить весомым доказательством прямого электрохимического маршрута образования гидроксида меди, а не его осаждения из пересыщенного приэлектродного слоя раствора. В общем, довольно упрощенном виде, процесс анодного окисления меди до Cu(I) может быть описан с помощью схемы, которая представлена в [51, 52]:



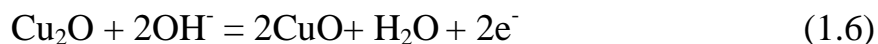
В ней объединяются процессы транспорта и адсорбции OH^- -ионов, двумерный рост оксида или гидроксида Cu(I) , а также образование и транспорт растворимых продуктов окисления.

Еще сложнее механизм дальнейшего окисления меди. По данным гальваностатической поляризации, вторая ступень скорее всего связана с образованием гидроксида Cu(II) :



$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}_2\text{O}|\text{OH}^-}^{\text{eq}} = -0,080 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}, \quad (1.5)$$

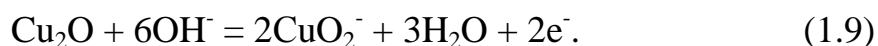
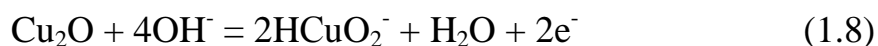
а не оксида Cu(II):



$$E_{\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}|\text{OH}^-}^{\text{eq}} = -0,157 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (1.7)$$

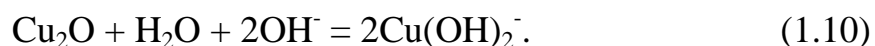
С течением времени (или при повышении температуры) Cu(OH)₂ дегидратируется до оксида CuO, который и является конечным продуктом второй стадии окисления [49].

В щелочной среде не исключается также и образование растворимых соединений Cu(II), например, купратов:



Существование на поверхности медного электрода подслоя оксида Cu₂O, покрытого слоем CuO или Cu(OH)₂, авторы [49, 56, 57] подтверждают при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии. В [55] методом рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что внутренний слой анодно сформированной пленки состоит из оксида Cu(I), а внешний – из оксида Cu(II). Полагают, что первоначально возникает гидроксид Cu(OH)₂, в то время как оксид CuO, несмотря на то, что он имеет более отрицательный равновесный потенциал образования, формируется при более положительных анодных потенциалах; последнее подтверждают соответствующими изменениями в спектрах электроотражения [50], полученных *in situ*.

Следует учесть, что во всей области потенциалов оксидообразования возможно протекание параллельных оксидообразованию процессов, а именно: анодное доокисление металлической меди на непокрытых оксидом участках поверхности или сквозь поры самой пленки с образованием растворимых продуктов; химическое растворение оксидов меди в щелочной среде, например, по реакции образования гидроксикомплексов [58, 59]:



Дополнительной сложностью в электрохимических исследованиях меди является химическое взаимодействие меди с молекулярным кислородом, следы которого всегда присутствуют даже в т.н. деаэрированном растворе:



С термодинамической точки зрения реакция (1.11) вполне возможна, так как $\Delta G^0 = -72,52$ кДж/моль. Хемосорбция молекулярного кислорода из водного раствора на меди протекает гораздо быстрее, чем на воздухе. Отмечено [60], что если в сухом воздухе при 40⁰С за 66 часов образуется пленка Cu₂O толщиной 15 нм, то в дистиллированной воде в аналогичных условиях толщина пленки составляет уже 50 нм.

В целом рост оксидного слоя на меди подчиняется модели Макдональда [61, 62], согласно которой внутренний слой, тонкий и компактный Cu₂O формируется по механизму прямого электрохимического окисления, а внешний слой CuO, гораздо более толстый и дефектный, формируется по маршруту растворения, пересыщения приэлектродного слоя ионами и обратного осаждения.

Относительно кинетики анодного формирования оксидов меди существуют различные мнения. Например, по данным [48], значительная роль принадлежит диффузионным затруднениям, поскольку наблюдается зависимость скорости анодного процесса от скорости вращения Cu-дискового электрода, хотя и не спрямляющаяся в соответствующих критериальных координатах. Частичный диффузионный контроль связывают с отводом растворимых комплексов – продуктов диссоциации гидратированных Cu(OH)₂ – от поверхности электрода в объем раствора. Частичный кинетический контроль связывают с затруднениями в отрыве второго электрона при стадийном окислении меди до Cu²⁺. В [45, 46] также отмечают, что рост Cu₂O зависит от гидродинамических условий и находится под смешанным диффузионно-кинетическим контролем. Однако авторы [51],

считают, что лимитирующей стадией является твердофазный массоперенос сквозь поры нарастающей оксидной пленки.

Во время катодной поляризации в щелочных растворах происходит последовательное восстановление соединений меди [52]. Процессы восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II) замедлены; особенно это характерно для оксида меди (I). Это может быть связано с тем, что оксид меди (I) является полупроводником p-типа и с трудом может выступать в роли акцептора электронов, а также является барьером для них из-за своей низкой проводимости [63].

1.2.2. Термодинамика и кинетика анодного образования оксидов цинка

Диаграмма на рис. 1.3 отражает области значений pH и электродного потенциала термодинамически устойчивого существования различных соединений цинка. В кислой среде цинк легко растворяется до Zn^{2+} вблизи равновесного потенциала:



$$E = -0,763 + 0,0295 \lg a_{Zn^{2+}}.$$

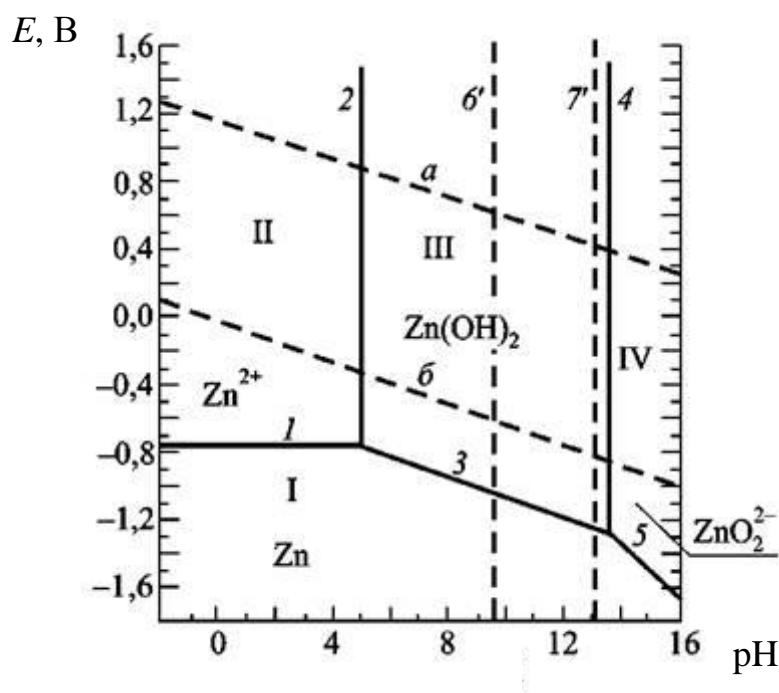


Рис. 1.3. Диаграмма E-pH для системы цинк-вода [32]

В области значений $\text{pH} > 5$ возможно образование оксида цинка по реакции:



$$E = -0,439 - 0,059\text{pH},$$

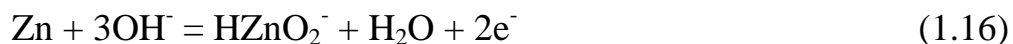
или гидроксида цинка, который дегидратируется до оксида:



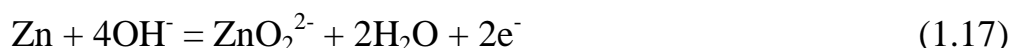
$$E = -0,140 - 0,059\text{pH}$$



Окисляясь в сильнощелочных растворах, цинк переходит в раствор в составе растворимых комплексов:



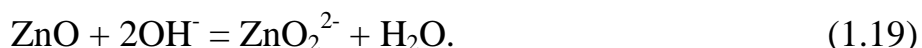
$$E = 0,040 - 0,0885\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{HZnO}_2^-},$$



$$E = 0,436 - 0,118\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{ZnO}_2^{2-}}.$$

Плотность заряда, отвечающая растворению монослоя цинка, составляет 522 мкКл/см^2 [64]. Анодное растворение протекает по двухэлектронному механизму и, как правило, характеризуется 100%-ным выходом по току. Состав растворимых комплексов, включающих цинк в степени окисления +2, весьма разнообразен. В щелочных растворах преобладают комплексы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ [64]. Уменьшение количества электронов и выхода по току возможно в условиях параллельного протекания химических процессов, например, восстановлением нитрат-ионов.

В силу амфотерного характера оксида цинка образование цинксодержащих комплексов возможно и по химическому маршруту:



Реакции (1.16) – (1.19) ведут к понижению pH и накоплению цинк-содержащих комплексов у поверхности электрода. Диффузионный отвод

этих комплексов в объем раствора является контролирующей стадией при анодном растворении цинка в щелочных растворах ($\text{pH} > 11$) [64].

Из-за склонности оксида цинка к растворению в щелочной среде стабильность пассивного состояния достигается только после насыщения приэлектродного пространства растворимыми комплексами. Перенапряжение пассивации цинка в 0,1 М КОН, по данным [65], составляет 0,26 В, а ток пассивации не превышает 5 мкА/см². В пассивном состоянии скоростьюопределяющим процессом является массоперенос ионов через оксидную пленку.

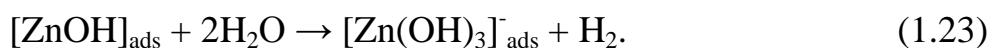
Авторы [66] указывают на возможность образования в щелочном растворе двух видов оксида ZnO. Первый тип – белый и пористый – образуется в результате осаждения из раствора электролита. Второй тип ZnO формируется в результате прямого электрохимического окисления цинка на поверхности и имеет цвет от серого до черного, что обусловлено избытком цинка в пленке. Формирование данного типа оксида цинка происходит стадийно:



Стадия отщепления второго электрона замедлена, из-за этого становится возможным протекание реакции диспропорционирования, в которую вступают промежуточные частицы одновалентного цинка ZnOH:



Ионы с низким зарядом адсорбируются на поверхности или мигрируют в объем раствора [67]. Кроме того, часть частиц, содержащих катионы цинка промежуточной степени окисления, может вступать в химическое взаимодействие с компонентами раствора, приводящее к выделению водорода и образованию сложных анионов, содержащих цинк уже в устойчивой степени окисления +2:



Таким образом, в анодном поведении цинка значительную роль играют химические процессы, из-за чего выход по току может быть меньше, или даже больше 100%.

1.2.3. Термодинамика и кинетика анодного оксидообразования на сплавах Cu-Zn

Пассивная пленка, формируемая на латуни, характеризуется более сложным составом по сравнению с пленками на чистой меди или цинке. При отрицательных потенциалах на сплавах образуется гидратированный оксид цинка $ZnO \cdot xH_2O$, что приводит к снижению плотности тока [68]. С увеличением потенциала становится возможным включение в состав пассивной пленки и оксидов меди – Cu_2O и CuO .

Электрохимическое поведение сплавов системы Cu-Zn с низким содержанием цинка (до 40 ат.%) в широком диапазоне потенциалов исследовано в [69]. По мере увеличения концентрации цинка в сплаве уменьшается доля оксидов меди в составе оксидного слоя и увеличивается доля оксидов цинка. Так, вольтамперограммы сплава Cu10Zn содержат только пики, характеризующие чистую медь. Существование на поверхности сплава оксида цинка обнаружено лишь по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При переходе к сплаву Cu40Zn, напротив, образование оксидов меди практически подавлено процессами образования оксида цинка.

Аналогичные исследования проведены на сплавах системы Cu-Zn в боратном буферном растворе [70, 71]. В [71] отмечено, что электрохимическое поведение латуней в щелочных хлоридсодержащих растворах подобно поведению меди, поскольку цинк очень быстро покидает поверхность сплава. Следовые количества цинка в поверхностной зоне сплава окисляются до ZnO , поэтому в составе пленки обнаружены оксиды и $Cu(I)$, и $Zn(II)$. По мере смещения потенциала в положительном направлении сначала формируется гидратированный оксид цинка $ZnO \cdot xH_2O$, на нем растет

Cu_2O , а уже затем – CuO . Важно, что потенциал пика, характеризующего анодное образование оксида Cu(I) , практически не зависит от состава сплава.

Гальваностатические исследования [71] показали, что общая толщина оксидной пленки возрастает при переходе от меди к латуням. При этом по мере роста концентрации цинка основные изменения касаются толщины пленок Cu_2O и ZnO , в то время как толщина слоя CuO меняется незначительно. Однако пористость пленки на латуни повышена по сравнению с медной подложкой, что приводит к растворению меди с незанятых участков поверхности и образованию Cu(OH)_2 . Полагают, что определяющее влияние как на пассивность латуни, так и на ее нарушение оказывает состав пленки, но не ее толщина. Считается [71, 72], что пассивное состояние поверхности латуней обеспечивается в основном слоем оксида меди (I), поскольку этот оксид достаточно стабилен в нейтральных и щелочных растворах, тогда как оксид цинка (II) способен к саморастворению.

Того же мнения придерживаются и авторы [73, 74], отмечающие повышенную склонность латуней, в сравнении с медью, к питтинговой коррозии в слабощелочных хлоридсодержащих средах. В качестве вероятной причины рассматривается увеличение количества оксидов цинка в составе пассивной пленки с ростом концентрации цинка в сплаве. Оксиды Zn(II) более склонны к растворению в агрессивных средах, чем оксиды меди Cu(I) и Cu(II) , а потому защитные свойства пассивной пленки на латуни снижаются.

Если в растворе присутствуют анионы Cl^- , растворение и пассивация сплавов Cu-Zn включает первичное образование оксидов по реакциям (1.1) и (1.13) [75]. После того, как поверхность покрывается ZnO и Cu_2O , начинается рост CuCl :



В целом, поляризация Cu-Zn сплавов в хлоридсодержащих растворах приводит к формированию различных оксидных, оксихлоридных и/или хлоридных коррозионных продуктов, в зависимости от содержания меди и цинка. Состав поверхностного слоя, сформированного на Cu-Zn сплавах, зависит от содержания цинка в сплаве и условий поляризации. Поэтому состав пассивной пленки может меняться от $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ – для Cu, до $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ – для Cu-Zn сплава. С ростом содержания цинка увеличивается доля ZnO в пленке, снижая его коррозионную устойчивость в хлоридсодержащих растворах [76]. На поляризационных кривых эти изменения проявляются в смещении коррозионного потенциала к отрицательным значениям с увеличением содержания цинка в сплаве.

1.3. Селективное растворение бинарных сплавов

Помимо усложнения природы оксидных пленок и кинетики оксидообразования при переходе от чистых компонентов к сплавам необходимо учитывать еще и такое явление, характерное для бинарных металлических систем, как селективное растворение. Феномен анодного селективного растворения многокомпонентных гомогенных металлических систем заключается в том, что в раствор электролита при электролизе преимущественно переходит электроотрицательный компонент сплава, тогда как более благородный металл остается электрохимически стабильным [4-6]. Это явление характерно для твердых растворов и интерметаллидов, компоненты которых существенно различаются по величине стандартных электродных потенциалов [77-79]. Пока химически измененный поверхностный слой А-В сплава морфологически стабилен, его толщина обычно невелика. Компонент А полностью исчезает с поверхности лишь у сплавов, построенных на основе электроположительного компонента [77-81].

Однако при определенных условиях и на поверхности сплавов с преобладанием электроотрицательного компонента образуется толстый слой практически чистого компонента В. Это явление прежде всего характерно

для α -латуней [82-84]. Как правило, такой слой макропорист, пронизан сетью микротрещин, язв и не изолирует нижележащие слои сплава от воздействия агрессивной среды.

Появление в приповерхностном слое сплава отдельных питтингов, покрывающих всю поверхность, установлено методами сканирующей электронной микроскопии [85], сканирующей оже-электронной спектроскопии [86] и туннельной электронной микроскопии [87].

Совокупность морфологических изменений (трещины, язвы, питтинги, микро- и макропоры и т.п.) называется развитием поверхности [6, 88]. Количественной характеристикой процесса развития поверхности при СР может служить фактор шероховатости $f_r = S_{\text{ист}}/S_{\text{геом}}$, где S – площадь поверхности сплава. Определение f_r является весьма трудной задачей, для решения которой широко используются электрохимические методы [89]. К сожалению, в основном они приложимы к благородным металлам и не могут быть напрямую перенесены на сплавы из-за искажающего влияния СР на течение процесса адсорбции, обычно используемого для оценки f_r .

Еще одна особенность растворения сплавов заключается в том, что поверхность сплава, даже в случае самой лучшей шлифовки, является шероховатой из-за совокупности различных кристаллических дефектов (рис. 1.4). В простейшем случае дефектом такого рода является терраса-ступенька. Атомы на изломе (положение 4) обладают большей энергией, так как со стороны излома не имеется соседей. Еще большей энергией обладает крайний атом ступеньки (положение 1). При растворении этот атом легко отрывается от своего соседа по ступеньке и перемещается из положения 1 в положение 2, а затем, передвигаясь по плоскости, попадает в позицию 3, из которой и переходит в раствор. Если крайним в ступеньке был атом А и чередование атомов было таким, как показано на рис. 1.4, то после выхода из кристаллической решетки атома А крайним станет атом В, который в данных условиях устойчив. Но он имеет возможность уйти на плоскость, и это повлечет передвижение и ионизацию следующего атома А. Оставшиеся на

поверхности атомы В образуют вначале двухмерные (положение 6), а затем и трехмерные зародыши новой фазы B^0 , а растворение А из сплава продолжается.

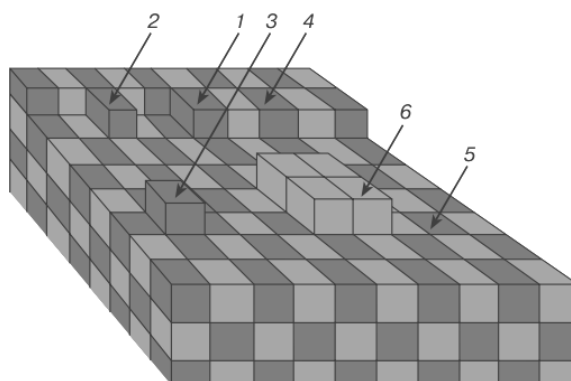


Рис. 1.4 Схема фрагмента поверхности гомогенного сплава системы А-В [90]

При более высоких анодных потенциалах растворение атома А может происходить не только из позиции 3, но и из мест 1 и 2, а также даже из положений 4 и 5. При ионизации атома А из последних положений образуются поверхностные вакансии. Они могут закрываться передвижением атомов. В одних случаях это ведет к гибели вакансий, а в других – к их диффузии в поверхностные слои атомов.

Характерной особенностью селективного растворения сплавов такого типа является возникновение поверхностного слоя, обогащенного электроположительным компонентом и имеющего высокую концентрацию вакансий [5, 6, 91]. Кристаллическая структура этого слоя сохраняется, хотя из-за дефектности становится нестабильной.

По мере удаления с поверхности сплава атомов А концентрация вакансий растет, а скорость процесса заметно уменьшается. В таком случае имеет место нестационарная объемная диффузия обоих компонентов в твердой фазе (взаимодиффузия): электроотрицательного из объема к поверхности, а электроположительного – в противоположном направлении [5, 6, 91]. Толщина диффузионного слоя во времени непрерывно растет, поэтому скорость диффузии компонентов уменьшается.

Наличие твердофазной диффузионной зоны установлено экспериментально методом Оже-электронной спектроскопии [90]. Изучено распределение меди и цинка в поверхностном слое латуни Cu30Zn, подвергнутой потенциостатическому травлению. В пределах слоя толщиной ~30 нм концентрация компонентов меняется в полном соответствии с расчетом [90]. При селективном растворении латуней поверхностный слой обогащается медью, процесс контролируется диффузией вакансий в поверхностном слое или поверхностной диффузией атомов меди.

Для математического описания таких процессов возможно применение нескольких моделей, учитывающих разные факторы [6, 91]. В частности, учет смещения межфазной границы в условиях объемной взаимодиффузии компонентов сплава по вакансионному механизму приводит к следующему соотношению ток-время:

$$I_A(t) = \frac{z_A F \gamma \tilde{D}^{1/2} S}{V_m t^{1/2}}, \quad (1.27)$$

где I_A – ток окисления электроотрицательного компонента; z_A – число электронов, участвующих в этом процессе; V_m – молярный объем сплава; S – геометрическая поверхность электрода.

Параметр смещения межфазной границы γ можно определить через мольную долю электроотрицательного компонента в объеме сплава N_A , если пренебречь адсорбционным накоплением (сегрегацией) одного из компонентов сплава на его поверхности:

$$\gamma \pi^{1/2} \operatorname{erfc}(\gamma) \exp(\gamma^2) \approx N_A. \quad (1.28)$$

Параметр γ , рассчитанный в [5] для сплавов системы Cu-Zn, увеличивается с концентрацией цинка (табл. 1.1).

Фигурирующий в (1.27) коэффициент взаимодиффузии \tilde{D} представлен произведением коэффициента диффузии D_{\square} и мольной доли вакансий N_{\square} в поверхностной зоне сплава [5, 6]:

$$\tilde{D} = D_{\square} N_{\square}. \quad (1.29)$$

Таблица 1.1.

Параметр смещения межфазной границы γ , равновесная концентрация вакансий N_{\square}^{eq} и коэффициент их диффузии D_{\square} в сплавах Cu-Zn

N_{Zn}	γ	$D_{\square} \cdot 10^{12}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$N_{\square}^{\text{eq}} \cdot 10^7$
0,10	0,06	2,55	4,06
0,15	0,09	3,82	2,56
0,20	0,13	5,09	1,81
0,30	0,40	7,63	1,05

Таким образом, экспериментальное определение коэффициента взаимодиффузии компонентов \tilde{D} по наклону зависимости $I_A \cdot t^{-1/2}$, в совокупности с данными о коэффициенте диффузии вакансий D_{\square} в сплаве при 298 К, позволяет рассчитать мольную долю вакансий в поверхностной зоне селективно растворяющегося сплава. В литературе подобные данные отсутствуют, однако возможна оценка необходимых параметров в рамках линейного приближения [6]:

$$D_{\square} = N_{\text{Cu}} D_{\square}(\text{Zn}) + N_{\text{Zn}} D_{\square}(\text{Cu}). \quad (1.30)$$

Здесь коэффициенты диффузии вакансий в металлах $D_{\square}(\text{Zn})$ и $D_{\square}(\text{Cu})$ определяются через коэффициенты диффузии металлов в собственной фазе $D_{\text{Zn}}(\text{Zn}) = 1,50 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Cu}}(\text{Cu}) = 2,59 \cdot 10^{-36} \text{ см}^2/\text{с}$ [92] и равновесную концентрацию вакансий $N_{\square}(\text{Zn})$ и $N_{\square}(\text{Cu})$:

$$D_{\square}(\text{Zn}) = D_{\text{Zn}}(\text{Zn})/N_{\square}(\text{Zn}); D_{\square}(\text{Cu}) = D_{\text{Cu}}(\text{Cu})/N_{\square}(\text{Cu}). \quad (1.31)$$

В свою очередь равновесная концентрация вакансий рассчитывается по стандартным энергиям Гиббса их образования: $\Delta_f G_{\square}^0(\text{Cu}) = 122,4 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f G_{\square}^0(\text{Zn}) = 41,9 \text{ кДж/моль}$ [93]:

$$D_{\square} = N_{\text{Cu}} D_{\text{Cu}}(\text{Cu}) \exp \left\{ \frac{\Delta_f G_{\square}^0(\text{Cu})}{RT} \right\} + N_{\text{Zn}} D_{\text{Zn}}(\text{Zn}) \exp \left\{ \frac{\Delta_f G_{\square}^0(\text{Zn})}{RT} \right\}. \quad (1.32)$$

Результаты расчета по (1.31), (1.32) представлены в табл. 1.1. По мере увеличения содержания цинка в сплаве концентрация равновесных вакансий снижается, а их коэффициент диффузии увеличивается.

В целом анодное поведение α -латуней во многом подобно поведению меди. Однако повышение концентрации вакансий в приповерхностных слоях латуней, возникающих из-за селективного растворения цинка, приводит к тому, что кристаллическая структура этих слоев искажена [5]. В результате медь, находящаяся в них, обладает избыточной энергией. Термодинамическая активность электроположительного компонента в поверхностном слое сплава может превышать единицу из-за того, что компонент находится в неравновесном состоянии. Это является возможной причиной изменения электрохимических свойств латуней в целом, в частности, такой слой увеличивает коррозионную стойкость сплава [4, 5].

При невысоком напряжении скорость окисления сплава невелика и почти не зависит от электродного потенциала. Поверхностный слой морфологически стабилен. При превышении некоторого критического потенциала скорость процесса резко увеличивается, так как наряду с ионизацией электроотрицательного компонента на поверхности сплава протекает перегруппировка атомов благородного металла. Итогом такой перегруппировки является его рекристаллизация в собственную высокоразвитую фазу [4-6], из-за чего для α -латуней в области потенциалов, превышающих критические значения, поляризационные кривые похожи на поляризационные кривые чистой меди.

1.4. Теоретические основы метода ВДЭсК

Как показывает термодинамический и кинетический анализ (раздел 1.2), оксидообразование на меди, цинке и их сплавах представлено совокупностью нескольких последовательно и параллельно протекающих процессов. Исследование таких систем крайне затруднено необходимостью определения парциальных скоростей каждого из процессов. В электрохимических и электроаналитических исследованиях для изучения сложных электродных процессов используют метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ), а также вращающегося дискового электрода с

кольцом (ВДЭСК), причем в строго определенных условиях стационарной диффузии [94-96].

Рабочей частью дискового электрода служит диск из проводящего материала. Электрод приводится во вращение вокруг своей оси при помощи электромотора. При этом жидкость, соприкасающаяся с центральной частью диска, отбрасывается к его краям, а на ее место снизу поступают новые порции. Вблизи электрода образуется пограничный гидродинамический слой равномерной толщины, внутри которого происходит постепенное нарастание скорости движения жидкости [95]. Массоперенос вещества в пограничном гидродинамическом слое происходит в результате конвективной диффузии, причем толщина пограничного диффузионного слоя, который лежит внутри гидродинамического слоя и в котором концентрация реагирующего на электроде вещества изменяется от значения c_0 в глубине раствора до значения c_1 у поверхности электрода, постоянна в любой точке.

Это означает, что вращающийся дисковый электрод равнодоступен в диффузионном отношении, т.е. снимаются диффузионные ограничения реакции. Если скорость реакции на диске лимитируется массопереносом, то плотность тока одинакова по всей поверхности (в условиях отсутствия миграции участвующих в реакции ионов) и равна:

$$i = 0,62zFD^{2/3}n^{-1/6}w^{1/2}(c_0 - c_1), \quad (1.33)$$

где w – угловая скорость вращения электрода (рад/с), n – кинематическая вязкость раствора ($\text{м}^2/\text{с}$), D – коэффициент диффузии реагирующего вещества ($\text{м}^2/\text{с}$), z – число электронов, участвующих в реакции, c_0 и c_1 – концентрации в объеме раствора и у поверхности электрода ($\text{моль}/\text{м}^3$). С ростом поляризации электрода концентрация c_1 падает до нуля, и ток i достигает предельного диффузионного значения (i_d). Наличие прямолинейной зависимости между i и $w^{1/2}$ – характерный признак процессов, лимитируемых диффузией.

С помощью метода дискового электрода можно определить скорость собственно электрохимической стадии i_k . Если i_d и i_k схожи по величине (случай смешанной кинетики), то из (1.33) в конечном итоге следует:

$$i/i_k = 1 - i/0,62 zFD^{2/3} n^{-1/6} c_0 w^{1/2}. \quad (1.34)$$

Для исследования механизма многостадийных электродных реакций, обнаружения и идентификации нестабильных промежуточных продуктов, разделения суммарного процесса на отдельные стадии с нахождением их кинетических параметров, а также адсорбционных и электроаналитических измерений служит метод ВДЭсК [94-96]. Ценность данного метода связана с наличием точной теории конвективной диффузии, разработанной Левичем [97]. Вращающийся дисковый электрод с кольцом представляет собой монолитную механическую систему, состоящую из двух концентрических электродов из диска и кольца, которые электрически независимы друг от друга, так как разделены узкой изолирующей прослойкой, механически представляют единое целое и вращаются вокруг общей оси.

Ток на кольцевом электроде зависит не только от потенциала кольца, но и от потенциала диска [96]. Если на диске реагенты расходуются, то к поверхности кольца поступает обедненный по реагентам раствор. Если же на диске, напротив, образуются конечные или промежуточные продукты реакции, то они потоком электролита доставляются к кольцевому электроду, где регистрируются по току катодного восстановления или анодного окисления. Если продукт реакции устойчив, то отношение тока на кольце I_R к току на диске I_D (коэффициент улавливания N) не зависит от скорости вращения и определяется только радиусом диска и внутренним и внешним радиусами кольца. Если же продукт реакции нестойкий, то это отношение тем меньше, чем больше константа нестойкости продукта и чем меньше скорость вращения электрода. В простейшем случае, когда в растворе отсутствует Red-форма, при катодной поляризации диска и анодной поляризации кольца на последнем регистрируется предельный ток I_R , определяемый током на диске I_D с учетом коэффициента улавливания N :

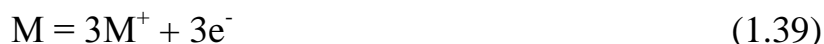
$$I_R = -NI_D \quad (1.35)$$

Это уравнение лежит в основе кинетического анализа электрохимических процессов на диске через ток кольцевого электрода.

Метод ВДЭсК может быть применен для определения механизма растворения металлов с переменной степенью окисления. Один из маршрутов растворения таких металлов состоит из последовательных одноэлектронных стадий разряда-ионизации:



Другой маршрут включает реакцию диспропорционирования:



В соответствии с уравнениями, вытекающими из теории параллельно-последовательных реакций, по экспериментальным данным метода ВДЭсК невозможно определить константы скоростей всех указанных реакций. Поэтому в литературе отсутствует полный анализ критериальных уравнений теории метода для различных условий протекания процесса растворения металла; рассматриваются лишь частные случаи.

Так, в [98, 99] исследовано растворение меди в стационарных условиях в сернокислом метанольном растворе, содержащем большое количество ионов Cu^{2+} . В случае окисления меди возможно протекание трех пар реакций:



не исключена возможность и двухэлектронного окисления:



В [98] обнаружено, что при низких скоростях вращения ВДЭсК растворение меди протекает в равновесных условиях. Неравновесные условия реализуются при высокой скорости вращения.

Авторы, изучающие анодное поведение меди в отсутствие ионов Cu^{2+} в условиях, далеких от стационарных [100-103], установили, что растворение

меди с образованием стабильных поливалентных ионов протекает химическим путем по реакции диспропорционирования (1.43).

В [104] показано, что в некомплексообразующей среде (хлорная кислота) ионы с промежуточной степенью окисления Cu^+ неустойчивы. Рассчитанные значения константы диспропорционирования на 5-6 порядков выше, чем значения константы репропорционирования. Если ионы связываются в комплексы (хлоридные растворы), то равновесие смещается в сторону образования Cu^+ ионов.

С помощью ВДЭсК установлено, что в кислых сульфатных растворах в области малых анодных поляризаций растворение меди контролируется диффузионными ограничениями [105, 106]. В присутствии Cl^- -ионов наблюдаются осцилляции тока, что связывают с образованием достаточно толстой пленки монохлорида меди [107].

Развитие метода ВДЭсК открыло новые возможности для исследования кинетических закономерностей коррозии и анодного растворения сплавов [80, 108]. В частности, при интерпретации результатов исследования СР сплавов возникают затруднения, обусловленные тем, что измеряемый анодный ток представляет сумму парциальных токов растворения компонентов. С помощью ВДЭсК можно определить парциальные скорости растворения, причем как в стационарных, так и в нестационарных условиях, используя дисковый электрод, изготовленный из интересующего сплава [109]. Кроме того, может быть решен вопрос о характере растворения сплава: равномерном (пропорциональном химическому составу сплава) или селективном.

На дисковом электроде регистрируется суммарный ток растворения, на кольцевом электроде поддерживается потенциал, при котором происходит электроосаждение или дальнейшее окисление ионов электроположительного компонента сплава. Парциальная скорость растворения определяется по разнице между током на диске и током на кольце с учетом коэффициента эффективности.

Методом ВДЭсК исследовано анодное поведение сплавов Cu-Zn [77, 110-112], Cu-Au [77], Ag-Cd, Ag-Zn [111], Cu-Ni [113, 114]. Показано, что растворение латуни в различных (хлоридных, сульфатных, аммиачных) электролитах в стационарных условиях протекает равномерно, если содержание цинка не превышает 30%. При более высоком содержании цинка растворение становится селективным.

Однако начальные этапы растворения латуни протекают по другим закономерностям. Вначале наблюдается резкое снижение анодного тока, указывающее на преимущественное растворение цинка, и лишь спустя какое-то время ток достигает стационарного значения, а растворение становится равномерным.

Механизм растворения латуни зависит и от потенциала: при достаточно низких потенциалах селективно растворяется только цинк, при более высоких – оба компонента сплава. В гальваностатическом режиме поляризации при значениях плотности тока $\leq 5 \text{ мА/см}^2$ образуются лишь ионы Zn^{2+} и Cu^+ , с повышением тока возможно формирование ионов Cu^{2+} .

Метод вращающегося дискового электрода с кольцом используется для измерения времени жизни нестойких промежуточных продуктов, для исследования механизма сложных многостадийных электродных процессов и процессов адсорбции [96].

1.5. Фотоэлектрохимия металл-оксидных структур

Полупроводниковый характер продуктов анодного окисления меди, цинка и их сплавов позволяет применить еще один нетривиальный подход к изучению как свойств самих продуктов окисления, так и уточнения некоторых особенностей их образования и восстановления. Речь идет о фотоэлектрохимических измерениях, в первую очередь, измерениях фототока и фотопотенциала, генерируемых в полупроводниковых материалах при их облучении УФ-светом.

1.5.1. Фототок

Фототоком I_{ph} принято называть разницу между током, протекающим через систему на свету I и в темноте I_{dark} : [115, 116]

$$I_{ph} = I - I_{dark}. \quad (1.45)$$

При воздействии на полупроводник внешнего энергетического фактора, например, освещения, генерируются неравновесные носители заряда. Их концентрация n и p превышает равновесную концентрацию на величину Δn (или Δp), которую называют избыточной концентрацией. После прекращения энергетического воздействия на полупроводник избыточная концентрация носителей заряда через некоторое время уменьшится до нуля из-за процесса рекомбинации. Количество носителей заряда, рекомбинирующих в единицу времени в единице объема (скорость изменения концентрации), пропорционально избыточной концентрации и обратно пропорционально некоторому параметру τ , который называют временем жизни. Таким образом, временем жизни неравновесных носителей заряда является отношение избыточной концентрации (Δn или Δp) неравновесных носителей заряда к скорости изменения этой концентрации вследствие рекомбинации.

После установления контакта с фазой электролита на внешней границе полупроводникового однородного по структуре оксида n -типа возникает обедненный по неравновесным носителям слой – область пространственного заряда (ОПЗ). Дырки, генерируемые светом в ОПЗ $x < W$ (рис. 1.5), переносятся электрическим полем к поверхности электрода, где вступают в электродную реакцию [7, 117].

За пределами обедненного слоя ($x > W$) неравновесные носители за время их жизни проходят расстояние порядка диффузионной длины L_p . Поэтому дырки, которые рождаются еще глубже ($\alpha^{-1} > W + L_p$, где α – оптическая плотность оксида), в основном рекомбинируют раньше, чем успевают подойти к поверхности, и не дают вклада в фототок. При этом плотность фототока

$$i_{ph} = e\Phi_0\eta(1-e^{-\alpha W}), \quad (1.46)$$

где η – внутренний квантовый выход, $\Phi_0 = P/(Sh\nu)$ – плотность светового потока, P – мощность освещения, S – площадь освещаемой поверхности.

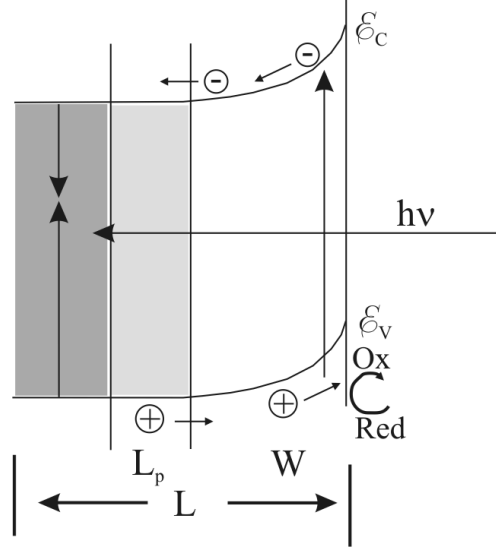


Рис. 1.5. Схема фотогенерации носителей заряда в полупроводнике n-типа

Если $\alpha^{-1} < W$, то все фотогенерированные дырки вносят вклад в фототок, а потому это значение дырочного фототока является максимально возможным:

$$i_{ph}^{max} = e\Phi_0\eta. \quad (1.47)$$

Формулы (1.46), (1.47) позволяют рассчитать фототок, генерируемый в полупроводниковых фазах, толщина L которых значительно превышает ширину W области пространственного заряда. В [13, 19] с учетом диффузионного распределения носителей заряда, их оптической генерации и рекомбинации, возможности отражения света от внешней и внутренней границ полупроводниковой фазы получены выражения для фототока в тонкой пленке, толщина которой L не превышает ширину ОПЗ W . В тонкой пленке с достаточно высоким уровнем светопоглощения¹ ($\alpha L_D \geq 1$):

$$i_{ph} = \eta f \Phi_0 (1 - R_{out}^{ref}) (1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max} (1 - e^{-2\alpha L}) \approx 2\alpha i_{ph}^{max} L \quad (1.48)$$

¹ Математический анализ показывает, что в тонких пленках с низким уровнем светопоглощения ($\alpha L_D \ll 1$), значения фототока исчезающе малы.

Здесь коэффициент f учитывает различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор, $K_{\text{out}}^{\text{ref}}$ – коэффициент отражения света от внешней границы полупроводник/раствор.

Из (1.48) следует, что при малых значениях Φ_0 и L зависимость фототока не только от интенсивности облучения, но и толщины пленки должна быть линейной; для толстых пленок влияние L на фототок отсутствует.

1.5.2. Фотопотенциал

Фотопотенциал E_{ph} – это отклонение потенциала освещенного электрода E от его значения, измеренного в темноте E_{dark} [8]:

$$E_{\text{ph}} = E - E_{\text{dark}}. \quad (1.49)$$

Измерения фотопотенциала, в отличие от фототока, обычно осуществляют на обесточенных, неполяризуемых электродах. Однако можно измерять E_{ph} и в условиях гальваностатической (но не потенциостатической) поляризации [118]. Быстрые изменения фотопотенциала полупроводника в начальный момент освещения связывают с генерацией неосновных носителей в полупроводнике, медленные – с ионными процессами на границе полупроводник/электролит.

Для полупроводника n-типа получено выражение [7]:

$$E_{\text{ph}} = -\frac{kT}{e} \ln \left(1 + b\Phi_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right] \right), \quad (1.50)$$

где b – параметр, зависящий от объемной концентрации донорных N_D и акцепторных N_A дефектов, коэффициентов диффузии электронов D_n и дырок D_p .

Поскольку аргумент логарифма в (1.50) всегда больше нуля, то фотопотенциал отрицателен при любых параметрах полупроводника n-типа. Отсюда следует, что потенциал такого электрода при освещении понижается, а значит, абсолютная величина скачка потенциала в ОПЗ уменьшается при освещении. Из рассмотрения (1.50) четко прослеживается влияние

интенсивности излучения, концентрации дефектов и потенциала на величину фотопотенциала.

Авторы [119] использовали приближение плоского конденсатора для расчета фотопотенциала в тонкой ($L < W$) оксидной пленке. Если микроструктурное состояние оксида не изменяется по толщине, т.е. пленка достаточно однородная, то поверхностную концентрацию доноров можно связать с объемной соотношением: $N_D = N_D^s / L$, а величина фотопотенциала:

$$E_{ph} \approx -\frac{eN_D L^2}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (1.51)$$

Таким образом, с увеличением толщины полупроводниковой пленки величина фотопотенциала растет. Однако в данной модели не отражено влияние интенсивности и иных параметров облучения на E_{ph} .

В случае толстой пленки, т.е. при $L \geq W$, но также в рамках термодинамического подхода к описанию фотопотенциала, в [120] предложено уравнение:

$$E_{ph} = \frac{kT}{2e} \ln \frac{p}{n} \approx \frac{kT}{2e} \ln \frac{N_A}{N_D}, \quad (1.52)$$

которое совпадает с формулой, полученной в [118], но выведенной из предположения о диффузионно-дрейфовом механизме возникновения фотопотенциала. Из (1.52) следует, что фотопотенциал в толстой пленке зависит от характера структурной разупорядоченности полупроводника: при преобладании донорных дефектов фотопотенциал отрицателен, тогда как при преобладании акцепторных – положителен.

В [14, 18] экспериментально получено и теоретически обосновано наличие квадратичной зависимости фотопотенциала от толщины тонких полупроводниковых пленок, для которых $L \ll W$:

$$E_{ph} \approx -\frac{2kT}{e} \frac{\eta \Phi_0 (1 - R_{out}^{ref}) \alpha L^2}{N_D D_n} \exp\left(\frac{e(E - E_{fb})}{kT}\right). \quad (1.53)$$

Здесь E – потенциал формирования оксида; E_{fb} – потенциал плоских зон; α – коэффициент поглощения света; N_D – объемная концентрация донорных

дефектов; D_n – коэффициент диффузии электронов; e – заряд электрона; Φ_0 – плотность падающего потока фотонов; η – внутренний квантовый выход (обычно принимаемый равным единице); $R_{\text{out}}^{\text{ref}}$ – коэффициент отражения светового потока от внешней (по отношению к подложке) границы оксида. Уравнение (1.53) представляется наиболее полным, поскольку отражает влияние не только толщины пленки, но и параметров облучения на фотопотенциал.

1.5.3. Фотоэлектрохимические характеристики оксидных слоев

С энергетической точки зрения фотоэлементы считаются наиболее эффективными устройствами для превращения солнечной энергии в электрическую. Рассматривается возможность использования оксидов меди Cu_2O или CuO с высоким оптическим коэффициентом поглощения и шириной запрещенной зоны, близкой к идеальным значениям для солнечных батарей.

Согласно квантово-химическим расчетам [121], оксид Cu(I) обладает достаточной фотокаталитической активностью для процесса разложения воды, так как уровень валентной зоны выше Ox-Red потенциала $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, а уровень зоны проводимости ниже потенциала H^+/H_2 . Высокодисперсные S-S гибридные связи в зоне проводимости способствуют уменьшению эффективной массы электрона, разделению носителей и восстановлению H^+ до H_2 . Сильное оптическое поглощение обеспечивает разложения воды при облучении Cu_2O видимым светом.

В последние десятилетия для изучения оптических и полупроводниковых свойств широко используются фотоэлектрохимические методы. При исследовании поверхностных слоев эти методы обладают рядом преимуществ – относительная простота оборудования, нечувствительность к шероховатости, применимость для очень тонких пленок [122].

В [123] описаны пленки Cu_2O с повышенной фоточувствительностью, заданной высокой степенью кристалличности отдельных зерен и пористой

структурой. Такие пленки формируются за счет дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в вакууме и последующего нагревания для перехода от CuO до Cu_2O . Самый высокий катодный фототок (около 4 мА/см^2) зарегистрирован на пленках, подвергнутых 2-х часовому отжигу при 500°C . По результатам импедансной спектроскопии концентрации носителей равна $1,36 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Еще один метод получения высокопористого оксида Cu_2O с повышенной каталитической активностью – окисление медной компоненты сплавов Cu-Zn или Cu-Al после селективного растворения электроотрицательного металла [124].

Авторы [125] представляют метод получения Cu_2O , состоящий из двух этапов – короткого этапа химического окисления и последующего отжига в вакууме. Такой метод позволяет получить высокую плотность массивов нанопроволок оксида Cu_2O , обладающего большей фоточувствительностью, чем тонкопленочные электроды.

В [126] показана возможность формирования фоточувствительных наноструктурированных слоев оксида меди Cu_2O с чрезвычайно большой шероховатостью поверхности с помощью химического и электрохимического окисления меди. Предполагается, что наноструктурирование и высокий фактор шероховатости приводят к повышению эффективности поглощения света и уменьшению диффузионной длины пробега фотогенерированных носителей заряда, что способствует их разделению. Показано, что электрохимическое окисление, в отличие от химического, позволяет получить оксидные пленки с повышенной фоточувствительностью, что связывают с существованием более толстого компактного слоя, сформированного под неплотно упакованным верхним слоем.

Тем не менее, самая высокая эффективность, зафиксированная для фотопреобразователей на оксидах меди (I), составляет лишь 2% [127]. Для повышения эффективности фотопреобразования нередко используют гетероструктуры из оксидов меди p-типа и оксида цинка ZnO n-типа. В [128]

электрохимическим осаждением получены p-CuO/n-ZnO структуры, демонстрирующие высокую величину оптического поглощения в диапазоне от 400 нм до 700 нм. Их ширина запрещенной составила около 2,1 эВ, что больше, чем идеальная ширина запрещенной зоны кристалла CuO для солнечных батарей; эффективность фотопреобразования $\sim 10^{-4}$ %. Для повышения эффективности предложено увеличить степень кристалличности и равномерность распределения нанопроволок CuO.

Помимо гетероструктур, составленных из слоев оксидов ZnO и CuO (Cu₂O), в [129] для использования в солнечных элементах предложен смешанный оксид состава Zn_{1-x}Cu_xO. Наностержни этого оксида с заданной оптической шириной запрещенной зоны получали электрохимическим путем. Обнаружено, что кристаллические наностержни с концентрацией меди от 1% до 10% атомных процентов характеризуются гексагональной структурой вюрцита. С ростом содержания меди наблюдается уменьшение степени кристалличности, ширины запрещенной зоны, и, как результат, смещение области поглощения в направлении большей длины волны. Так, с ростом x от 0 до 1 ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,23 до 3,06 эВ.

Результаты импедансометрии показывают, что потенциал плоских зон смещается от -0,27 (при x = 0) до -0,39 В (при x = 0,08), а концентрация донорных дефектов структуры, формирующих n-тип проводимости данного материала, меняется при тех же значениях x от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

Снижение ширины области пространственного заряда и уменьшение потенциала плоских зон приводит к увеличению анодного фототока в области видимого света. Эффективность фотопреобразования в Zn_{1-x}Cu_xO возрастает примерно в два раза по сравнению с ZnO. Таким образом, оксиды смешанного состава Zn_{1-x}Cu_xO могут эффективно использоваться в качестве фотокатодов в светопоглощающих устройствах [129].

При изучении фотоэлектрохимических свойств оксида цинка в [130] показано, что микроструктура пленок изменяется в зависимости от условий приготовления, особенно температуры спекания. Пленки ZnO эффективно

поглощают УФ-свет, слабее – видимый свет. Считается, что использование данных пленок возможно для фотокаталитического разложения воды, однако требуется расширение области поглощения света за счет различных добавок.

Свойства оптически прозрачных проводящих пленок оксида цинка, полученных спрей-пиролизом водного раствора на стеклянную подложку, определяются, в основном, температурой подложки [131]. По мере роста температуры повышается кристалличность и концентрация носителей за счет уменьшения количества ловушек. Максимальные значения фототока и фотопотенциала зарегистрированы при 450 °С. Дальнейший рост температуры вызывает испарение растворителя и рост порошковой пленки.

В [132] электрохимическим осаждением синтезированы фотоаноды из наночастиц оксида цинка для солнечных батарей, сенсibilизированных красителем. Поскольку наночастицы характеризуются высокой удельной площадью поверхности, они способны адсорбировать большое количество красителя и проявлять высокую эффективность преобразования энергии, достигающую ~4,8 %.

Заключение к обзору литературы

Таким образом, в литературе достаточно широко представлены данные, касающиеся термодинамических и кинетических особенностей процессов анодного селективного растворения гомогенных бинарных сплавов, в частности, латуней, а также анодного оксидообразования на этих системах, однако практически отсутствуют данные о взаимовлиянии этих процессов. Вопрос о роли структурно-вакансионной разупорядоченности поверхности сплавной подложки в анодном синтезе оксидных фаз и их свойствах вообще не затрагивался. Тем не менее, наличие подобного рода влияния поможет сделать определенные выводы о маршруте формирования оксида – прямое электрохимическое окисление или растворение-переосаждение из приэлектродного слоя. Кроме того, взаимосвязь структурных особенностей подложки, кинетики роста и параметров оксидной фазы позволит вести

целенаправленный синтез функциональных материалов с заданными свойствами. Для выявления подобных зависимостей представляется целесообразным использование традиционных электрохимических методов с привлечением ВДЭК и импедансометрии, а также физических *ex situ* методов контроля состояния поверхности. Немаловажно, что оксидные фазы меди проявляют полупроводниковые свойства, а потому могут быть исследованы с применением фотоэлектрохимических *in situ* методов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Электроды, растворы, ячейки

Рабочими служили стационарные электроды, изготовленные из поликристаллической меди (99,99% масс.) и ее сплавов с цинком (99,99% масс.). Сплавы готовили в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1373 К в течение двух часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 12 часов.

Рассчитанный состав получаемых Cu-Zn сплавов (10; 15; 20 и 30 ат.% Zn) подтвержден результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи спектрометра S8 TIGER. Данные РФЭС показывают, что помимо основных компонентов, каждый сплав содержит от 0,5 до 3,0 масс.% фосфора и кремния (рис. 2.1). Наличие этих элементов объясняется технологией приготовления сплавов. Количество других примесей (кальций, железо, хром, алюминий и др.) не превышает десятых долей процента. При пересчете на атомные доли (и без учета следовых количеств примесей) концентрации меди и цинка отвечают теоретическим значениям.

Все стационарные электроды армированы в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы. Рабочая поверхность, составляющая от 0,53 до 0,95 см², ориентирована горизонтально дну электрохимической ячейки.

Отдельная серия исследований проведена на вращающихся дисковых электродах, один из которых изготовлен из меди, другой – из латуни, содержащей 15 ат.% Zn. Диски соосно центрированы с тефлоновой прокладкой и медным кольцом. Система диск – кольцо армирована в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы. Площади рабочих поверхностей Cu- и Cu15Zn-дисковых электродов равны 0,18 и 0,15 см², площадь медных кольцевых электродов составляла соответственно 0,17 и 0,18 см².

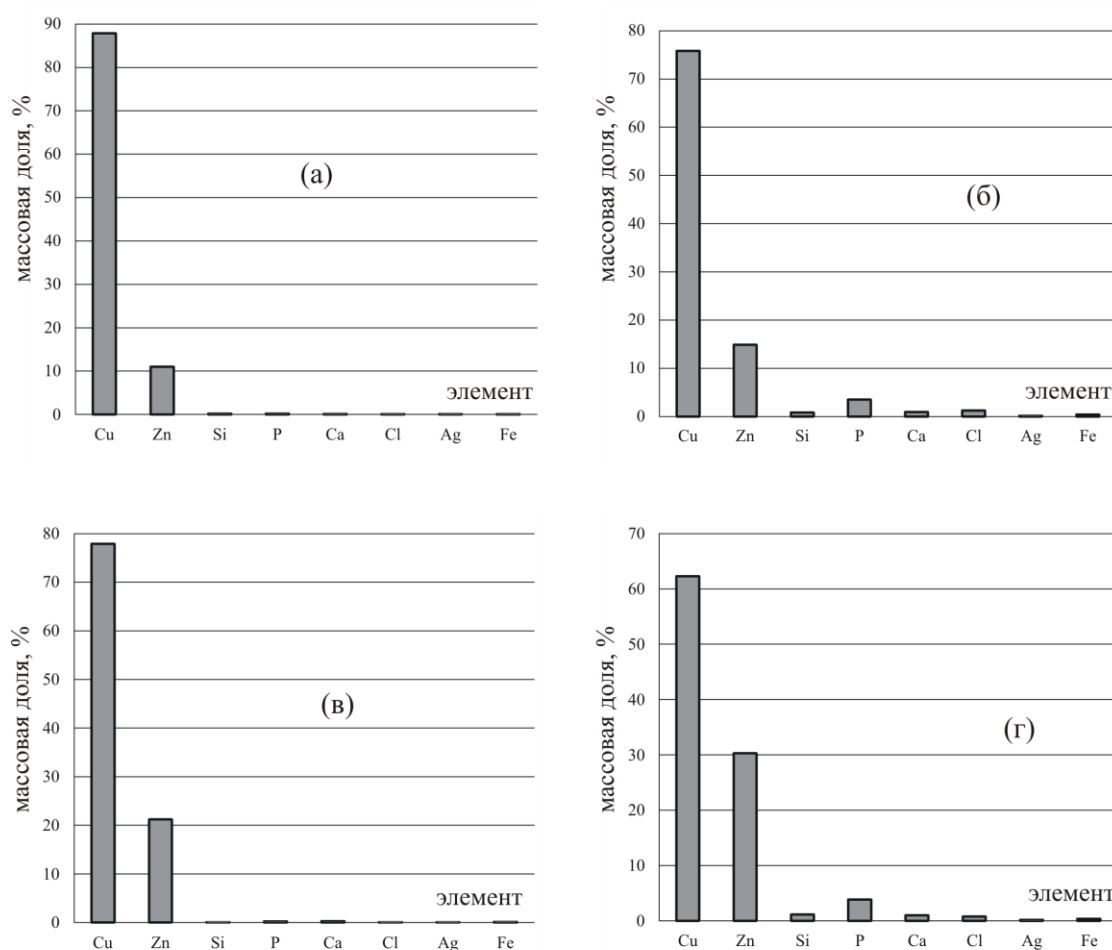


Рис. 2.1. Содержание компонентов в сплавах системы Cu-Zn по данным РФЭС для Cu10Zn (а), Cu15Zn (б), Cu20Zn (в) и Cu30Zn (г)

Подготовка поверхности электродов включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку на замше и промывание изопропиловым спиртом.

Рабочие растворы: 0,1 М КОН и 0,1 М КСl + 0,01 М НСl готовили на бидистиллированной воде из реактивов марки х.ч. и деаэрировали барботажем х.ч. аргона.

Ячейка для электрохимических исследований в кислых хлоридных растворах на стационарных рабочих электродах выполнена из стекла. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод.

Ячейка для электрохимических исследований в щелочных растворах на стационарных рабочих электродах выполнена из оргстекла. Здесь

вспомогательным электродом также служила платиновая проволока, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, расположенный в отдельном отсеке. Эта ячейка снабжена кварцевым окошком для УФ-облучения рабочего электрода и дополнительным вспомогательным Pt(Pt)-электродом, предназначенным для измерения фотопотенциала.

В ходе исследований на ВДЭСК применялась трехэлектродная ячейка из оргстекла с совмещенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – оксидномедный, расположенный непосредственно в ячейке и характеризуемый потенциалом $\sim 0,00$ В относительно стандартного водородного электрода. Оксидномедный электрод сравнения готовили непосредственно перед опытом, поляризуя медную проволоку в 0,1 М КОН при $E = 0,20$ В до образования толстой пленки CuO. Все потенциалы в работе даны относительно стандартного водородного электрода, а плотности токов приведены в расчете на видимую поверхность образца.

2.2. Электрохимические исследования

2.2.1. Вольтамперометрия и хроноамперометрия стационарных электродов

Потенциостатические и потенциодинамические исследования на стационарных электродах выполнены при помощи потенциостата IPC-Compass, сопряженного с ПК. Исследования на вращающемся дисковом электроде с кольцом выполнены на бипотенциостате IPC-Twin, сопряженном с ПК.

Исследования, связанные с проблемой селективного растворения, проводились в кислом хлоридсодержащем растворе. Оксидообразование осуществлялось в щелочном растворе на электродах с предварительным селективным растворением и без такового.

Перед каждым опытом состояние поверхности электрода стандартизировалось путем катодной поляризации в течении 300 с при

потенциале E_c , находящемся вне области интенсивного выделения водорода и составляющем для кислого и щелочного растворов $-1,1$ и $-1,0$ В соответственно. Для исключения неконтролируемого СР в кислом растворе Cu-Zn электроды погружались в раствор под катодным потенциалом E_c . В течение периода поляризации регистрировалась плотность тока поляризации i , снижающегося до фоновых значений, отвечающих восстановлению следов кислорода в растворе.

После катодной подготовки проводились потенциостатические или потенциодинамические измерения. При получении циклических $i-E(t)$ зависимостей потенциал электрода менялся от E_c до E_a и обратно со скоростью 1 мВ/с или 10 мВ/с. Значение анодного потенциала E_a выбиралось таким образом, чтобы избежать области интенсивного выделения кислорода. В потенциостатических измерениях в кислых растворах значение потенциала поддерживалось в области устойчивости меди для преимущественного растворения цинка и создания структурно-вакансионного поверхностного слоя сплава, представляющего практически чистую медь. На подготовленных таким образом анодно-модифицированных сплавах осуществлялось потенциостатическое образование оксидной пленки Cu(I) или Cu(II) заданной толщины в щелочном растворе.

В отдельной серии экспериментов параллельно с получением циклических вольтамперограмм в щелочном растворе проводилось измерение полного импеданса границы раздела электрод-раствор при помощи компьютеризированного измерительного комплекса FRA, совмещенного с потенциостатом IPC-Compact. Частота синусоидального сигнала составляла 333 Гц, интервал потенциалов от $-0,6$ до $0,2$ В, схема соединения последовательно-параллельная.

Для контроля изменения емкости и шероховатости поверхности электрода в ходе катодной подготовки и последующего СР в кислом растворе осуществлялось измерение импеданса в потенциостатическом режиме.

В экспериментах по определению токовой эффективности процесса оксидообразования после окончания анодной поляризации проводилась смена щелочного раствора в ячейке без доступа кислорода, при непрерывном барботаже ячейки аргоном для удаления растворимых продуктов окисления. После заполнения ячейки свежим щелочным раствором осуществлялось потенциостатическое восстановление оксидов при катодном потенциале E_c с регистрацией плотности тока и заряда. Выход по току ψ рассчитывался по отношению катодного заряда Q_c к анодному Q_a :

$$\psi = Q_c / Q_a. \quad (2.1)$$

Толщина оксидной пленки L определяется по анодному Q_a заряду с учетом выхода по току:

$$L = \frac{AQ_a\psi}{zFS\rho} = \frac{A\psi}{zF} q_a, \quad (2.2)$$

где A – молярная масса оксида; z – число электронов; $F = 96485$ Кл/моль; S – площадь электрода; ρ – плотность оксида; q_a – плотность анодного заряда.

2.2.2. Импедансометрия

Импедансометрические измерения осуществляли при помощи компьютеризированного измерительного комплекса FRA, совмещенного с потенциостатом IPC-Compact в двух различных режимах.

Для контроля изменения емкости и шероховатости в ходе катодной подготовки и последующего селективного растворения в кислом растворе измерения проводили в потенциостатическом режиме. При этом период селективного растворения составлял 600 с. Для определения потенциала плоских зон и концентрации дефектов в оксидном слое измерение импеданса границы раздела электрод/раствор проводили в щелочном растворе, в потенциодинамических экспериментах в области потенциалов от $-0,60$ до $0,20$ В при частоте синусоидального сигнала 333 Гц.

2.2.2. Вращающийся дисковый электрод с кольцом

Подготовительный этап работы с ВДЭСК заключается в определении коэффициента улавливания N . Математический расчет проводится по геометрическим размерам диска, кольца и прокладки между ними в соответствии с формулой, приведенной в [96]:

$$N = \left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_2^3 - r_1^3} \right)^{2/3} \left[\frac{1}{2,44 + [r_1^3 / (r_2^3 - r_1^3)]^{2/3}} + \frac{1}{2,44 + [(r_3^3 - r_2^3) / (r_2^3 - r_1^3)]^{2/3}} - \frac{1}{2,44 + [r_1^3 (r_3^3 - r_2^3) / r_3^3 (r_2^3 - r_1^3)]^{2/3}} \right], \quad (2.3)$$

где r_1 - радиус диска, r_2 и r_3 – внутренний и внешний радиусы кольца.

Для Cu-дискового электрода рассчитанное по (2.3) значение $N = 0,46$ хорошо согласуется с экспериментальной величиной $N = 0,45$, найденной по предельным диффузионным токам восстановления ионов меди на кольцевом медном электроде в условиях гальваностатического растворения Cu-диска в кислом растворе (рис. 2.2).

Учитывая хорошую сходимость математического расчета с экспериментом, для Cu15Zn-дискового электрода использовано значение коэффициента улавливания $N = 0,55$, рассчитанное по (2.3).

Потенциал Cu-кольца выбран из области, отвечающей диффузионному режиму восстановления следов молекулярного кислорода. Эта область, в которой ток практически не зависит от потенциала, определена по вольтамперограммам кольцевого электрода в щелочном растворе в отсутствие поляризации Cu-диска и при его гальваностатической поляризации (рис. 2.3). Из области от $-0,80$ до $-0,40$ В выбран потенциал кольцевого электрода $E_R = -0,50$ В, отвечающий восстановлению возможных продуктов окисления меди и находящийся вне области потенциалов интенсивного выделения водорода. Выбранное значение потенциала поддерживалось неизменным в течение всего периода потенциодинамической или потенциостатической поляризации диска.

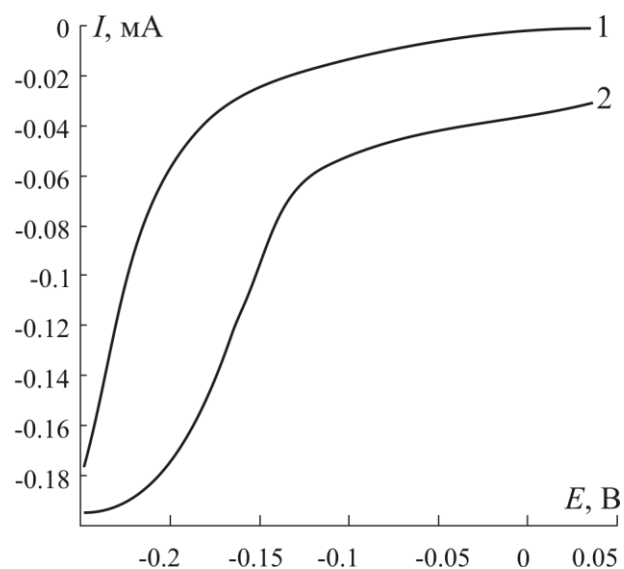


Рис. 2.2. Вольтамперограмма кольцевого электрода в 0,01 М НСl + 0,1 М КСl, при $\nu = 1$ мВ/с в отсутствие поляризации диска (1) и при гальваностатической поляризации диска (2) при 0,05 мА

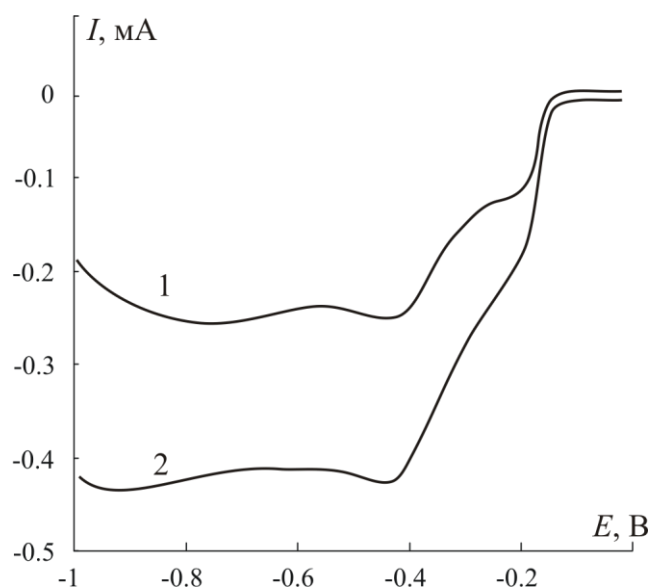


Рис. 2.3. Вольтамперограмма кольцевого электрода в 0,1 М КОН при $\nu = 1$ мВ/с в отсутствие поляризации диска (1) и при его гальваностатической поляризации при 0,05 мА (2)

Потенциостатические измерения на ВДЭсК осуществлялись в два этапа. На первом этапе дисковый электрод подвергался анодной поляризации при определенном потенциале E_D в течение различного времени t_D с одновременной регистрацией токов диска I_D и кольца I_R . Второй этап начинался с отключения поляризации дискового электрода в условиях продолжающейся поляризации и регистрации тока кольцевого электрода.

2.3. Фотоэлектрохимические методы

Для установления структурно-чувствительных свойств и особенностей анодного формирования оксидных фаз применялись методы измерения фототока и фотопотенциала, генерируемых в полупроводниковых материалах при освещении. В качестве источника импульсного освещения стационарных рабочих электродов использовались сверхяркие светодиоды фирмы «LIGITEK», создающие квазимонохроматический свет с длиной волны $\lambda = 400$ нм. Плотность светового потока Φ_0 поддерживалась равной $3,04 \cdot 10^{15}$ фотон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$.

2.3.1. Измерение фототока

Фототок регистрировался в процессе потенциодинамического или потенциостатического формирования оксидов меди с помощью установки, разработанной в [13] и представленной на рис. 2.4.

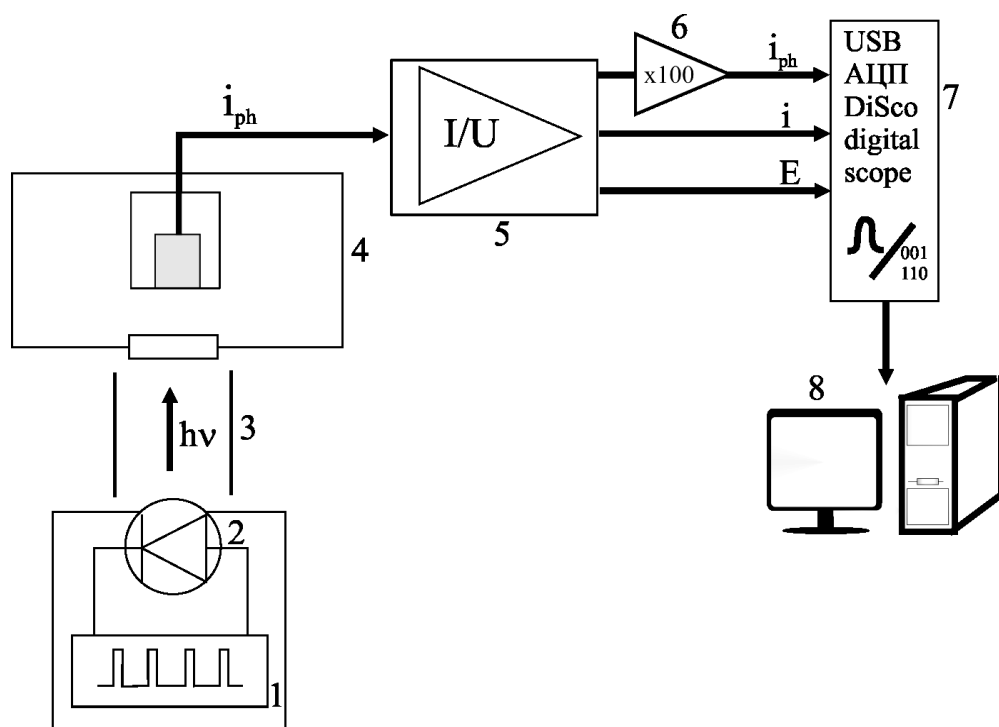


Рис. 2.4. Установка для измерения фототока: 1 – источник импульсного питания; 2 – светодиод; 3 – коллиматор; 4 – электрохимическая ячейка; 5 – потенциостат; 6 – усилитель; 7 – аналогово-цифровой преобразователь; 8 – ПК

Облучение исследуемых образцов осуществлялось импульсами света длительностью 50 мс с частотой повторения 1 Гц. Соотношение периодов освещения и затемнения при этом составляет 0,05, что практически исключает возможность влияния предшествующего импульса на параметры фотоотклика. Напряжение на светодиоде (2) создается источником питания (1). Коллиматор (3) формирует световой луч, поступающий через кварцевое окно в дне электрохимической ячейки (4) на покрытую оксидом поверхность рабочего электрода. Регистрируемый ток состоит из тока поляризации i и фототока i_{ph} , возникающего при попадании импульсов света на поверхность электрода. Специально сконструированный потенциостат (5) отделяет импульсную составляющую i_{ph} от постоянной i и преобразует ее в напряжение. Низкошумящий усилитель (6) позволяет фиксировать фототок порядка 20 нА. Электронный осциллограф USB DiSCO digital scope (7), совмещенный с ПК (8), регистрирует обе составляющие i и i_{ph} с помощью программы USB Oscillograph 2.85.

2.3.2. Измерение фотопотенциала

Фотопотенциал регистрировался в условиях разомкнутой цепи при помощи установки, разработанной в [14] и схематично изображенной на рис. 2.5. Элементы 1-4 на рис. 2.4 и 2.5 совпадают. Отличие установки для измерения фотопотенциала от установки для измерения фототока состоит в использовании усилителя (5) на низкошумящих микросхемах с активным фильтром по отсечению высокочастотных шумов. Усиленный в 1000 раз сигнал фотопотенциала поступает на вход 16-битной РС-совместимой звуковой карты на базе аудиокодека AC'97 (6), встроенной в ПК, и регистрируется программой «PowerGraph 2.0».

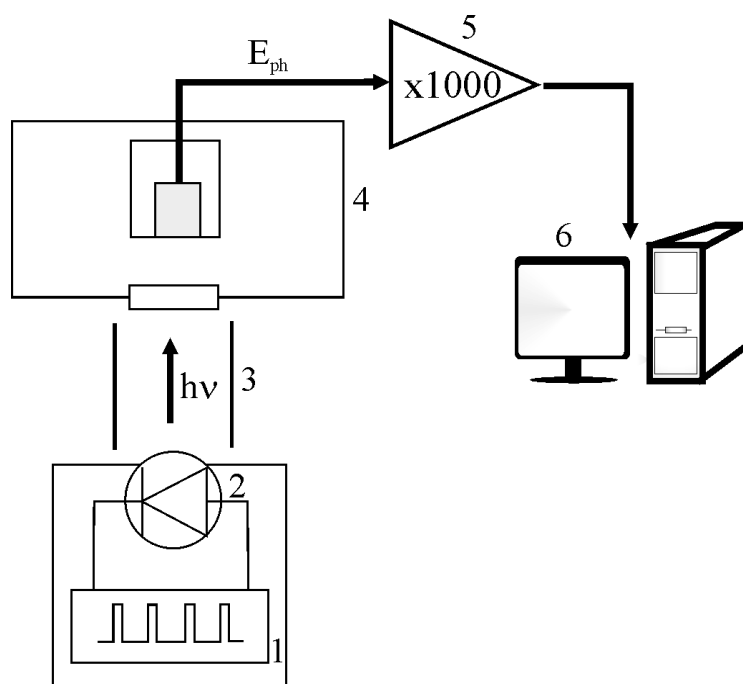


Рис. 2.5. Установка для измерения фотопотенциала: 1 - источник импульсного питания; 2 - светодиод; 3 - коллиматор; 4 - электрохимическая ячейка; 5 - усилитель; 6 - аналогово-цифровой преобразователь с ПК

2.4. Физические методы исследования поверхности

2.4.1. Сканирующая электронная микроскопия

Структура и состав поверхности электродов до и после экспериментов контролировались в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6380LV, оснащенного энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором INCAx - sight 250 (Oxford Instruments).

Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии [133]. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией, до 50 эВ, и поэтому выходят из участков образца, очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет от 1 до 10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая

способность определяется, прежде всего, диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную, в сравнении с другими сигналами, разрешающую способность ~ 7 нм, поэтому они являются главным источником информации для получения изображения поверхности объекта. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов образец часто устанавливается под углом к оси зонда.

2.4.2. Атомно-силовая микроскопия

Микрорельеф и фазовый состав поверхности образцов определяли на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (кантилевер NSG 20) в полуконтактном режиме сканирования образца. Цифровая и статистическая обработка АСМ-изображений осуществлялась в программе Gwyddion 2.30.

Математическая база АСМ основана на уравнении зависимости энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, которая может быть аппроксимирована потенциалом Леннарда–Джонса U_{LD} [134]:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (2.4)$$

Здесь U_0 – минимальное значение энергии; r_0 – равновесное расстояние между атомами (ван-дер-ваальсов радиус). В отличие от сканирующей туннельной микроскопии, метод АСМ позволяет исследовать морфологию поверхностей не только металлов и полупроводников, но и диэлектриков.

Атомно-силовой микроскоп сканирует поверхность образца тонкой иглой (зондом), длина которой составляет, как правило, несколько

микрометров, а диаметр острия менее 10 нм. Типичный зондовый датчик показан на рис. 2.6.

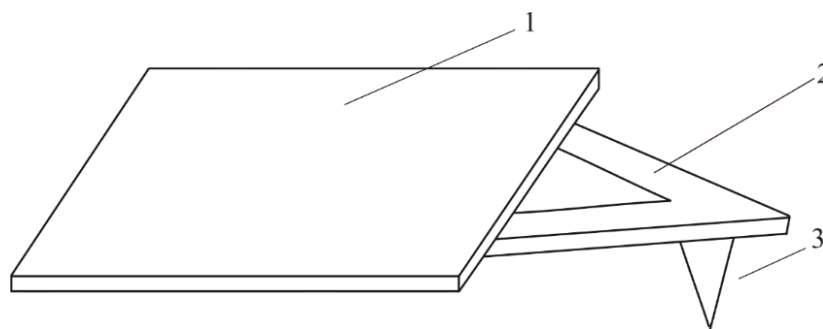


Рис. 2.6. Схематическое изображение кантилевера (2) и зонда (3), закрепленных на кремниевом чипе (1)

За счет взаимодействия материала зонда с поверхностью образца кантилевер (упругая консоль) отклоняется от своего равновесного положения, что фиксируется специальным детектором — интерферометрически, оптико-позиционной схемой или тензодатчиком. Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов кантилевера.

Таким образом, атомно-силовые микроскопы регистрируют силы взаимодействия зонда с поверхностью исследуемого материала, вплоть до очень малых ($10^{-8} \dots 10^{-18}$ Н). Взаимодействие зонда с образцом носит гораздо более сложный характер, чем отражаемый уравнением (2.4), хотя общий вид зависимости сохраняется. Управление положением зонда относительно исследуемого образца требует высокой точности (порядка долей ангстрема). Для решения этой задачи применяют специальные манипуляторы.

Данные, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, записываются в виде двумерного массива целых чисел, физический смысл которых определяется оцифрованной в ходе сканирования величиной. Визуализация данных осуществляется средствами компьютерной графики в виде трехмерных или двумерных яркостных изображений.

2.5. Статистическая обработка результатов измерений

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась по стандартной процедуре [135]:

1. Определялись средние значения \bar{x} по серии измеренных значений x_i :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.5)$$

где n – число независимых повторений эксперимента.

2. Рассчитывалось выборочное стандартное отклонение S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (2.6)$$

3. Определялся доверительный интервал Δx по формуле:

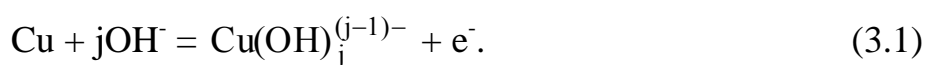
$$\Delta x = t_{\alpha, P} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

где $t_{\alpha, P}$ – коэффициент Стьюдента, α – уровень значимости, P – уровень надежности.

ГЛАВА 3. ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ МЕТОДА ХРОНОАМЕРОМЕТРИИ ВДЭСК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ПРОЦЕССОВ НА Cu-ЭЛЕКТРОДЕ

3.1. Основные процессы, протекающие на медном дисковом электроде в щелочной среде в условиях анодной поляризации

Активное анодное растворение меди с образованием гидроксикомплексов Cu^+ . Многостадийный, в целом, процесс анодного растворения меди с образованием растворимых продуктов окисления может быть представлен общей схемой:



Как правило, j принимает значения от 1 до 4. Далее, для простоты, гидроксикомплексы меди будут обозначены как Cu^+ . Анодный ток этого процесса определяется соотношением:

$$I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t) = FJ_{\text{Cu}^+}^{\text{an}}(x;t)|_{x=0} = F \frac{\partial}{\partial t} \left[n_{\text{Cu}^+}^{\text{an}}(x;t) \right]_{x=0}. \quad (3.2)$$

Здесь $J_{\text{Cu}^+}^{\text{an}}(x;t)|_{x=0}$ – анодный поток катионов Cu^+ на границе раздела диска с раствором, а $n_{\text{Cu}^+}^{\text{an}}(x;t)$ – общее число молей катионов меди, участвующих в реакции активного растворения меди в условиях анодной поляризации диска.

Анодное формирование Cu_2O . В наиболее общем виде данный процесс представлен уравнением (1.1). При этом:

$$I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t) = FJ_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(x;t)|_{x=0} = 2F \frac{\partial}{\partial t} \left[n_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(x;t) \right]_{x=0}. \quad (3.3)$$

В данном случае $J_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(x;t)|_{x=0}$ – поток анодного формирования фазы Cu_2O на границе металл/раствор, связанный с наличием свободной поверхности меди и способный меняться во времени.

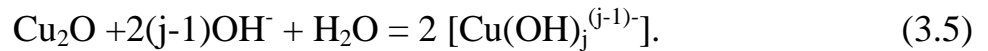
Химическое окисление меди молекулярным кислородом. Даже в так называемых «деаэрированных» водных средах содержится молекулярный кислород O_2 , хотя и в следовых количествах, термодинамически возможен

процесс химического окисления меди до оксида Cu(I) по (1.11). Этот процесс не сопровождается переносом электронов и не проявляется в токе во внешней цепи диска, однако сугубо формально его скорость удобно выразить через фарадеевский ток:

$$I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t) = FJ_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(x;t)|_{x=0} = 2F \frac{\partial}{\partial t} [n_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(x;t)]|_{x=0}. \quad (3.4)$$

Здесь $n_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(x;t)$ – число молей оксида Cu(I), возникающего на межфазной границе диска с раствором в ходе реакции (1.11). Предполагается, что процессы анодного и химического окисления меди по (1.1) и (1.11) статистически независимы.

Химическое растворение оксида Cu(I). На границе с водной щелочной средой возможна реакция химического растворения оксида Cu₂O, причем возникающего как анодно при $t \leq t_D$, так и химически, при $t \leq t_D$ и $t > t_D$, по общей схеме:



Поток химического растворения $J_{\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(x;t)|_{x=L}$, генерируемый на внешней границе оксидной фазы с раствором (формально при $x = L$), также может быть выражен в токовых единицах, хотя он и не приводит к появлению электронов проводимости во внешней цепи:

$$I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{chem}}(t) = FJ_{\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(x;t)|_{x=0} = -2F \frac{\partial}{\partial t} [n_{\text{Cu}_2\text{O}}(x;t)]|_{x=L} \quad (3.6)$$

Так как в процессе химического растворения оксида $\frac{\partial n_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\partial t} < 0$, $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} > 0$.

Отметим, что количество оксида, участвующего в реакции (3.6), учитывает как анодный маршрут его образования, так и химический:

$$[n_{\text{Cu}_2\text{O}}(x;t)]|_{x=L} = [n_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(x;t)]|_{x=0} + [n_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(x;t)]|_{x=0}, \text{ причем оба полагаются}$$

независимыми друг от друга.

3.2. Процессы на кольцевом электроде при катодной поляризации

На кольцевом электроде всегда можно выбрать такой потенциал, при котором единственным процессом, за вычетом фоновых, является восстановление гидроксикомплексов Cu(I) :



Заметим, что реакция (3.7) и обратная реакция (3.1) по форме полностью совпадают. Однако (3.7) протекает на другом электроде, в данном случае на кольцевом. Источником ионов Cu^+ является как анодное растворение самого медного диска, так и химическое растворение оксида, продолжающееся и после прекращения поляризации.

3.3. Выражения для токов, регистрируемых на дисковом и кольцевом электродах

Обратимся вначале к токам, регистрируемым на дисковом Cu -электроде в условиях анодной поляризации и после ее отключения. Пренебрегая процессами заряжения ДЭС, можно представить зависимость тока дискового электрода от времени в следующем виде:

$$I_D(t) = \begin{cases} [I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t) + I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t)] & (t \leq t_D) \\ 0 & (t > t_D) \end{cases} \quad \begin{matrix} (3.8a) \\ (3.8b) \end{matrix}$$

Здесь t_D – время поляризации диска, $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$ – ток, обусловленный анодным растворением меди с образованием оксида Cu(I) , $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}$ – ток, обусловленный анодным растворением меди с образованием комплексов Cu^+ .

На кольцевом электроде ситуация более сложная, несмотря на наличие единственного процесса электровосстановления растворимых продуктов окисления медного диска. Если N – коэффициент улавливания на кольце гидроксикомплексов Cu(I) , обозначаемых как Cu^+ , то

$$I_R(t) = N \begin{cases} I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t) + I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t) & (t \leq t_D) \\ I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t) & (t > t_D) \end{cases} \quad (3.9\text{a})$$

Здесь $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$ – ток, обусловленный химическим растворением оксида Cu(I) на границе с водным щелочным раствором по (3.5). В общем случае источником ионов Cu^+ , помимо активного анодного растворения Cu-диска, является еще и химическое растворение оксида. Предполагается, что последнее, после отключения поляризации дискового электрода, протекает с той же скоростью, что и в условиях поляризации.

3.4. Процедура определения парциальных скоростей

1) Регистрируется зависимость изменения тока диска $I_D(t)$ во времени вплоть до момента прекращения поляризации диска. Параллельно фиксируется и зависимость $I_R(t)$, не только при $t \leq t_D$, но и при $t > t_D$, т.е. после прекращения поляризации дискового электрода.

2) Определяется, согласно (3.8а), значение тока диска на момент $t = t_D$:

$$I_D(t) = I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t_D) + I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t_D).$$

3) Находится значение тока кольца на момент $t = t_D$, при этом:

$$I_R(t_D) = (I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t_D) + I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D)) N.$$

4) Графически, путем экстраполяции I_R, t -зависимости на момент размыкания тока диска, находится значение $I_R(t \rightarrow t_D)$, что приводит согласно (3.9б) к $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D) = I_R(t \rightarrow t_D)/N$. Оно получено на момент времени, непосредственно следующий за прекращением поляризации диска.

5) Привлекая (3.9), запишем:

$$I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t_D) = [I_R(t_D) - I_R(t \rightarrow t_D)]/N. \quad (3.10)$$

6) Из (3.8а) следует, с учетом (3.10), что

$$I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}(t_D) = I_D(t_D) - [I_R(t_D) - I_R(t \rightarrow t_D)]/N. \quad (3.11)$$

В итоге найдены значения всех трех парциальных токов на момент t_D , т.е.

$$I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D), I_{\text{Cu}/\text{Cu}^+}^{\text{an}}(t_D) \text{ и } I_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t_D).$$

7) Повторив цикл измерений при разных значениях t_D , фактически получим следующие хроноамперограммы: $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t)$, $I_{\text{Cu}/\text{Cu}^+}^{\text{an}}(t)$ и $I_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t)$.

Подобная процедура уже использовалась ранее в экспериментах с ВДЭсК на системе $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$, OH^- [136-138]. Там, однако, не учитывалась возможность химического роста оксида $\text{Ag}(\text{I})$ в реакции Ag с O_2 . Заметим, что при переходе к системе $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, OH^- процесс химического роста оксида $\text{Cu}(\text{I})$, представленный в форме (1.11), уже учитывается в общей схеме реакции. К сожалению, предложенная процедура обработки данных токовых транзиентов Cu -диска и кольца не позволяет найти сам парциальный ток $I_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t)$. Однако этот процесс учтен неявно, через ток химического растворения оксида Cu_2O , образующегося как химически, так и анодно.

Ключевой момент предложенной методики обработки результатов измерений на ВДЭсК – установление закона измерения тока кольца во времени после прекращения поляризации диска, т.е. определение вида функции $I_R(t)$ для моментов $t > t_D$.

В том случае, если процесс на дисковом электроде представляет «активное» растворение и не осложнен образованием оксидной фазы, ток на кольце связан с током на диске соотношением:

$$I_R(t) = NF I_D(x;t) \Big|_{x=0}. \quad (3.12a)$$

Напомним, что условие $x=0$ отвечает именно поверхности диска, при этом ось x направлена вглубь раствора. Иное дело, если на поверхности диска формируется оксидный слой средней толщины L . В этом случае формула (3.12a), вообще говоря, должна быть записана иначе:

$$I_R(t) = NF I_D(x;t) \Big|_{x=L}. \quad (3.12б)$$

Тем не менее, в условиях стационарного потока ионов Cu^+ через тонкую (в сравнении с расстоянием от диска до кольца) пленку можно

считать, что $I_D(x;t) \big|_{x=L} \approx I_D(x;t) \big|_{x=0}$, поэтому далее в качестве основного будет рассматриваться именно соотношение (3.12а).

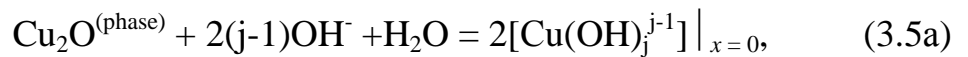
Заметим, что если при $t \leq t_D$ основными причинами появления ионов Cu^+ у кольца были процессы (3.1) и (3.5) на диске, то уже при $t > t_D$ за формирование $I_D(x;t) \big|_{x=0}$ отвечает только реакция (3.5) химического растворения фазы Cu_2O . Соответственно на первый план выходит анализ изменений во времени потока ионов Cu^+ у поверхности дискового электрода. Надо лишь иметь в виду, что кинетика самого процесса генерации Cu^+ на диске при $t > t_D$ может быть различной.

3.5. Причины изменений во времени потока ионов Cu^+ у поверхности дискового электрода после прекращения анодной поляризации диска

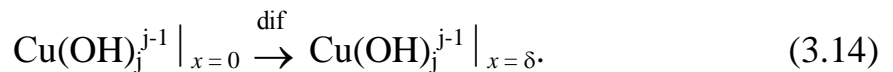
Детализируем брутто-процесс (3.5). Примем, что он включает три основных элементарных стадии – нуклеационного формирования фазы Cu_2O :



ее химического растворения по реакции (3.5) с образованием у поверхности диска гидроксикомплексов $\text{Cu}(\text{I})$



а также их последующего диффузионного отвода в объем раствора:



Здесь δ – толщина диффузионного слоя в растворе.

Будем считать, что лишь одна из этих стадий определяет характер изменения во времени потока ионов Cu^+ у поверхности диска, а значит и тока кольца; ситуации с сопоставимыми скоростями отдельных стадий не анализируются. Кроме того, в качестве приближения примем, что индивидуальные потоки $I_D^{\text{chem}}(t)$, $I_D^{\text{dif}}(t)$ и $I_D^{\text{nuc}}(t)$ статистически независимы. Каждый из них, на определенном временном этапе, может быть и квазистационарным. При этом лишь один из этих потоков способен определять величину общего потока у поверхности дискового электрода.

3.5.1. Химическая реакция растворения Cu_2O

В общем случае поток химической реакции задается выражением [139]:

$$J_D^{\text{chem}}(t) = S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) j_D^{\text{chem}}(x; t) \Big|_{x=0}. \quad (3.15)$$

Здесь $j_D^{\text{chem}}(x; t) \Big|_{x=0}$ – плотность потока химического превращения реагента на единице реакционной поверхности диска. Фактически, это скорость гетерогенной химической реакции (3.5). Крайне важно, что даже в случае, когда $j_D^{\text{chem}} = \text{const}$, величина J_D^{chem} способна меняться из-за изменений во времени площади поверхности $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$, занимаемой оксидной фазой, или из-за изменений недоокисленной на момент t_D , поверхности медного дискового электрода $S_{\text{Cu}}(t)$. Вопрос о причинах и характере изменений $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$ требует отдельного и детального обсуждения.

Плотность потока гетерогенной химической реакции, в общем случае, определяется соотношением:

$$j_D^{\text{chem}}(x; t) \Big|_{x=0} = k_S \prod_i (\Gamma_i(t))^m, \quad (3.16)$$

где k_S – константа скорости, m – ее порядок по i -му компоненту с поверхностной концентрацией $\Gamma_i(t)$. Примем, что зависимость Γ_i от времени отсутствует, т.е. ограничимся рассмотрением ситуации со стационарной адсорбцией. В этом случае, не конкретизируя формы взаимосвязи между поверхностной и объемной концентрацией реагента, задаваемой соответствующей изотермой адсорбции, запишем:

$$j_D^{\text{chem}}(x) \Big|_{x=0} = k_S \prod_i (\Gamma_i)^m. \quad (3.17)$$

Это значит, что соотношение (3.15) принимает более простой вид:

$$J_D^{\text{chem}}(t) = S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) j_D^{\text{chem}}(x) \Big|_{x=0}, \quad (3.18)$$

т.е. характер изменения во времени тока диска, а значит и тока кольца, полностью определяется изменением площади поверхности фазы оксида Cu(I) , покрывающего поверхность электрода.

Не следует забывать, что $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}}(t)$, где $S_{\text{Cu}}(0)$ – исходная поверхность меди, а $S_{\text{Cu}}(t)$ – поверхность, оставшаяся незанятой оксидом на момент времени $t > t_D$; данный момент будет учтен далее. Это соотношение справедливо как при $t \leq t_D$, так и при $t > t_D$ и является одним из центральных в обсуждаемой модели. В ходе растворения, к примеру, $S_{\text{Cu}}(t) \rightarrow S_{\text{Cu}}(0)$, ибо $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) \rightarrow 0$ при $t \gg t_D$.

3.5.2. Объемная диффузия

Изменение величины $S(t)$, вообще говоря, сказывается и на полном диффузионном потоке реагента:

$$J_D^{\text{dif}}(t) \Big|_{x=0} = S(t) j_D^{\text{dif}}(x; t) \Big|_{x=0}, \quad (3.19)$$

где $j_D^{\text{dif}}(x; t) \Big|_{x=0}$ – плотность диффузионного потока вблизи поверхности меди. Отметим, что в данном случае смысл величины $S(t)$ уже иной – это площадь плоской площадки, расположенной перпендикулярно к направлению диффузионного переноса ионов Cu^+ , точнее – комплексов $\text{Cu}(\text{OH})_j^{(j-1)-}$.

На момент времени $t \rightarrow t_D$ эта площадка располагается практически у поверхности электрода. Можно считать, что из-за очень малой толщины диффузионной зоны на этот момент $S(t) \approx S_{\text{Cu}}(0)$ – истинной поверхности меди. По мере смещения фронта диффузии вглубь раствора значение $S(t) \rightarrow S_{\text{Cu}}^{\text{геом}}$, где $S_{\text{Cu}}^{\text{геом}}$ – геометрическая, или видимая плоская поверхность медного диска. Обе характеристики связаны фактором шероховатости поверхности $f_r = S_{\text{Cu}}(0) / S_{\text{Cu}}^{\text{геом}}$, причем всегда $f_r \geq 1$. Важно, что переход от $S_{\text{Cu}}(0)$ к $S_{\text{Cu}}^{\text{геом}}$ обычно происходит весьма быстро, а потому изменениями в величине $S(t)$ вполне можно пренебречь, считая, что в диффузионных процессах вместо (3.19) справедливо приближенное соотношение:

$$J_D^{\text{dif}}(x; t) \Big|_{x=0} = S_{\text{Cu}}^{\text{геом}} j_D^{\text{dif}}(x; t) \Big|_{x=0} \quad (3.20)$$

Процесс диффузии, для простоты, будем далее трактовать как линейный и полубесконечный. Полагая, что коэффициент диффузии $D_{\text{Cu}^+} = \text{const}$, запишем:

$$j_{\text{D}}^{\text{dif}}(x;t) \Big|_{x=0} = -D_{\text{Cu}^+} \frac{\partial c_{\text{Cu}^+}(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \approx \frac{D_{\text{Cu}^+} c_{\text{Cu}^+}(x;t)}{\delta_{\text{dif}}(t)} \Big|_{x=0}. \quad (3.21)$$

Здесь $c_{\text{Cu}^+}(x;t) \Big|_{x=0}$ – концентрация ионов Cu^+ у поверхности диска на момент отключения поляризации. Считаем, что в объеме раствора $c_{\text{Cu}^+}(x;t) \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$.

В режиме нестационарной полубесконечной диффузии, когда $\delta_{\text{dif}}(t) = \pi^{1/2} D_{\text{Cu}^+}^{1/2} t^{1/2}$, формула (3.21) принимает вид:

$$j_{\text{D}}^{\text{dif}}(x;t) \Big|_{x=0} = \frac{D_{\text{Cu}^+}^{1/2} c_{\text{Cu}^+}(x;t) \Big|_{x=0}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.22)$$

Если толщина диффузионной зоны со временем стабилизируется, то значение диффузионного потока определяется соотношением (3.21), где $\delta_{\text{dif}} = \text{const}$.

3.5.3. 2D – нуклеация

С особой ситуацией мы сталкиваемся в случае, когда появление Cu^+ у кольца после прекращения поляризации диска обусловлено продолжающимися процессами на дисковом электроде, в частности – стадией зародышеобразования (3.13) в ходе химического образования Cu_2O по реакции типа (1.11). Исходным при расчете потока на диске является соотношение:

$$J_{\text{D}}^{\text{nuc}}(t) = \frac{q^{\text{mon}}}{2F} dS_{\text{реак}}(t) / dt \quad (3.25)$$

Здесь q^{mon} – удельный заряд, отвечающий формированию фазы продукта реакции, в данном случае монослоя осадка оксида Cu(I) .

Специфика рассмотрения ситуации в том, что в качестве $S_{\text{реак}}(t)$ следует рассматривать полную поверхность всех растущих зародышей новой фазы. При этом поверхность каждого из них находится по законам нуклеационного

роста, учитывая различия в механизмах зародышеобразования (мгновенное или прогрессирующее), а также разницу в характере контроля процесса, определяющего рост зародыша (кинетический или диффузионный). Особым образом учитываются и эффекты перекрывания отдельных зародышей. В совокупности все эти факторы и задают форму зависимости потока нуклеации от времени:

$$J_D^{\text{nuc}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) j_D^{\text{nuc}}(t), \quad (3.24)$$

где $j_D^{\text{nuc}}(t)$ – плотность потока нуклеации. Заметим, что формирование кристаллов Cu_2O возможно как на свободной от оксида поверхности меди на момент $t > t_D$, так и на уже занятой оксидом. В итоге $S_{\text{Cu}}(t_D) + S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0)$, потому именно эта величина фигурирует в (3.24). Выражения для $j_D^{\text{nuc}}(t)$ сведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Плотность потока нуклеации $j_D^{\text{nuc}}(t)$ в процессе многоядерной гетерогенной химической нуклеации реагента на диске с перекрыванием зародышей фазы Cu_2O или их диффузионных зон

Период наблюдений	Режим роста зародыша фазы Cu_2O		
	Кинетический	Диффузионный	
		Начальный этап перекрывания	Конечный этап перекрывания
Полный	$\frac{q^{\text{mon}}}{2F} \beta_n t^n e^{\frac{-\beta_n t^{n+1}}{n+1}}$ (3.25a)	$\frac{q^{\text{mon}}}{2F} \gamma_n t^{n-1} e^{\frac{-\gamma_n t^n}{n}}$ (3.25б)	$\frac{K_D}{t^{1/2}} \left[1 - e^{\frac{-\gamma_n t^n}{n}} \right]$ (3.25в)
Начальный участок	$\frac{q^{\text{mon}}}{2F} \beta_n t^n$ (3.26a)	$\frac{q^{\text{mon}}}{2F} \gamma_n t^{n-1}$ (3.26б)	$\frac{K_D \gamma_n}{n} t^{n-1/2}$ (3.26в)

Здесь параметр K_D – константа диффузионного роста, зависящая от коэффициента диффузии и концентрации диффузанта; в данном случае

структура этого параметра не конкретизируется. Параметр n определяется кинетикой собственно процесса образования отдельного зародыша: $n = 1$ – бесконечно высокая скорость зародышеобразования («мгновенная» нуклеация); $n = 2$ – зародышеобразование с постоянной, но конечной скоростью («прогрессирующая» нуклеация).

Параметры β_n и γ_n различны. Они определяются уже кинетикой процесса разрастания возникшего зародыша, протекающего соответственно в кинетическом или диффузионном режиме. Их вид зависит от ряда факторов, в частности, от формы отдельного зародыша, и далее также не конкретизируется.

Из рассмотрения табл. 3.1 следует, что вне зависимости от механизма активации и режима роста зародыша, график $j_D^{\text{nucl}}-t$ характеризуется наличием максимума, если период наблюдения достаточно большой. Однако, на начальной стадии развития процесса будет наблюдаться только рост плотности потока нуклеации во времени, причем зависимости $j_D^{\text{nucl}}-t$ будут разными для различных моделей роста зародыша.

3.6. Анализ характера изменений тока кольцевого электрода во время поляризации диска

Несмотря на различную природу процессов, контролирующих формирование и растворение фазы Cu_2O на дисковом электроде при $t > t_D$, выражениям для тока кольца, с учетом (3.12а), можно придать схожий вид:

$$I_R(t)|_{t>t_D} = 2FN \begin{cases} [S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}}(t)] j_D^{\text{chem}} & \text{(реакция)} & (3.27\text{a}) \\ S_{\text{Cu}}^{\text{геом}} j_D^{\text{dif}}(x;t)|_{x=0} & \text{(диффузия)} & (3.27\text{б}) \\ S_{\text{Cu}}(0) j_D^{\text{nucl}}(t) & \text{(нуклеация)} & (3.27\text{в}) \end{cases}$$

Характер зависимости I_R от t прежде всего определяется знаком производной:

$$\left. \frac{dI_R(t)}{dt} \right|_{t>t_D} = 2FN \begin{cases} -j_D^{\text{chem}} \frac{dS_{\text{Cu}}(t)}{dt} & \text{(реакция)} & (3.28a) \\ S_{\text{Cu}}^{\text{геом}} \frac{dj_D^{\text{dif}}(t)}{dt} & \text{(диффузия)} & (3.28б) \\ S_{\text{Cu}}(0) \frac{dj_D^{\text{nucl}}(t)}{dt} & \text{(нуклеация)} & (3.28в) \end{cases}$$

Важно, что при $t > t_D$ производная $dS_{\text{Cu}}(t)/dt$ может быть как положительной, так и отрицательной; эта характеристика требует специального анализа. Производная $d \frac{j_D^{\text{dif}}(t)}{dt}$ способна быть лишь отрицательной, что следует из (3.19) – при нестационарном процессе диффузии, либо равной нулю – если перенос стационарен.

Согласно (3.25а)-(3.25в), полная зависимость j_D^{nucl} от времени характеризуется наличием максимума, причем как при кинетическом, так и при диффузионном режиме роста отдельных зародышей, а также на начальном или конечном этапе перекрывания их диффузионных зон. Соответственно, начальный участок этой зависимости уже характеризуется увеличением j_D^{nucl} во времени, тогда как после прохождения максимума значение плотности потока нуклеации способно лишь снижаться.

В табл. 3.2 сведены данные о возможных изменениях тока кольцевого электрода после отключения поляризации диска, отвечающие различным кинетическим ситуациям и режимам протекания реакции на дисковом электроде.

Как свидетельствуют опытные данные, рассматриваемые ниже, зависимость I_R - t может характеризоваться как спадом, так и нарастанием тока; наличие максимума или постоянство тока для нее не характерно. Соответственно для более детального кинетического анализа следует взять только кинетические ситуации Ib и Iv, отвечающие стационарной химической реакции на диске; IIб – для нестационарной объемной диффузии,

а также IIIa, IIIв – для нуклеационной кинетики, но лишь в случае увеличения тока кольца.

Таблица 3.2.

Характер возможных изменений тока кольца во времени после прекращения анодной поляризации Cu-диска при потенциалах образования Cu₂O

Лимитирующий процесс на диске	Химическая реакция			Объемная диффузия		Нуклеация			
Поверхность медного дискового электрода	$S_{Cu}(0)$	$S_{Cu}(t)$		$S_{геом}$		$S(0)$			
		$\frac{dS_{Cu}(t)}{dt} < 0$	$\frac{dS_{Cu}(t)}{dt} > 0$						
Плотность потока	j_D^{chem}	j_D^{chem}	j_D^{chem}	$j_D^{dif}(x)$	$j_D^{dif}(x;t)$	$J_{нукл}(t)$			
						Кинетический режим		Диффузионный режим	
						Нач. уч.	Полн. кр.	Нач. уч.	Полн. кр.
Ситуация	Ia	Iб	Iв	IIa	IIб	IIIa	IIIб	IIIв	IIIг
Не изменяется	+	-	-	+	-	-	-	-	-
Спадает	-	-	+	-	+	-	-	-	-
Нарастает	-	+	-	-	-	+	-	+	-
С максимумом	-	-	-	-	-	-	+	-	+

3.7. Хроноамперометрия кольцевого электрода после прекращения анодной поляризации диска

3.7.1. Контролирующий процесс – химическое растворение оксида Cu₂O

В рамках исходного допущения, что основной причиной появления ионов Cu⁺ у кольцевого электрода в данном случае служит химическое растворение фазы Cu₂O, запишем:

$$I_R(t \geq t_D) = 2FNv_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} S_{Cu_2O}(t; t_D) \quad (3.29)$$

При этом влияние t_D на S_{Cu_2O} реализуется параметрически.

Будем трактовать процесс (3.5) как кинетически необратимый, что позволит записать:

$$v_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} = k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{OH}^-}^{2(j-1)} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{phase}}, \quad (3.30)$$

где $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$ константа скорости химической реакции растворения Cu_2O с образованием гидроксикомплексов Cu(I) . Обычно считается, что $a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{phase}}=1$, а также $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$. Однако в [140, 141] допускается возможность изменения термодинамической активности растущей оксидной фазы в зависимости от накопленного электрического заряда:

$$a(t) = a^\infty [1 - \exp\{-\gamma q(t)\}]. \quad (3.31)$$

где γ – коэффициент с размерностью ($\text{см}^2\text{Кл}^{-1}$), который зависит от природы оксида и подложки, структуры оксида и ряда других факторов. Именно такой подход использован в [136-138] при анализе процессов оксидообразования на Ag-ВДЭсК.

Учитывая, что активность оксида Cu(I) в ходе поляризации дискового Cu -электрода, т.е при $t \leq t_D$, зависит от соотношения скоростей роста оксида, причем как по анодному, так и по химическому маршруту, и его химического растворения, суммарный заряд $q(t)$, фигурирующий в (3.31), можно представить в виде суммы парциальных зарядов этих процессов:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \left\{ 1 - \exp[-\gamma(q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t) + q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t) - q_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t))] \right\}. \quad (3.32)$$

Здесь $q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t)$, $q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}(t)$ и $q_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t)$ – удельные заряды, которые отвечают парциальным процессам химического окисления меди с образованием оксида Cu_2O , анодного оксидообразования и химического растворения оксида.

Уравнение (3.32) аналогично предложенному ранее в [136-138] для расчета активности оксида серебра, анодно формирующегося на серебре и способного к саморастворению в щелочной среде. В отличие от серебра медь способна к химическому доокислению, что учитывается при помощи дополнительного слагаемого $q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t)$. Отметим, что всегда $[q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t)$

$+ q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^a(t)] > q_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t)$. Кроме того, и $q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$, и $q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$ растут с течением времени, а потому активность оксида Cu(I), сформированного на момент окончания поляризации дискового электрода, стремится к единице $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \rightarrow a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = 1$ по условиям нормировки активности. Понятно, что при $t = 0$ все удельные заряды $q_i = 0$, соответственно и $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(0) = 0$.

Итоговое выражение, характеризующее изменение активности фазы Cu₂O во времени при $t > t_D$, выглядит следующим образом:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = \left\{ a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + [a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty] \exp[-\gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)] \right\} \exp[-\gamma q_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau)], \quad (3.33)$$

где $\tau = t - t_D$. Данная формула соответствует приведенной в [136-138], описывающей спад активности оксидной фазы во времени в случае отсутствия химического доокисления поверхности электрода, при $q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} = 0$.

Детализируем процессы, протекающие после прекращения анодной поляризации дискового Cu-электрода. Из-за химического растворения оксида в щелочной среде по реакции (3.5) активность Cu₂O должна уменьшаться. Однако, если возможен рост оксидной пленки по химическому маршруту (1.11), то не исключается и увеличение активности Cu₂O, не достигшей единицы в ходе анодной поляризации.

Реакция (1.11), по сути, отражает коррозионный процесс, который способен протекать как по химическому, так и по электрохимическому маршруту. При активационном контроле константу скорости этого процесса можно представить в виде суммы констант скоростей химического и электрохимического окисления. Однако имеются сведения [142, 143], что процесс роста оксида Cu(I) лимитируется массопереносом в фазе оксида. В такой ситуации обе реакции, химического и электрохимического окисления, квазиравновесны и разделить их по кинетическим признакам невозможно. Полагая, что массоперенос нестационарен и идет в режиме линейной полубесконечной диффузии, можно выразить скорость общего процесса окисления меди по реакции (3.5) следующим уравнением:

$$v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} = k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} t^{-1/2}. \quad (3.34)$$

Здесь $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ – константа диффузионного массопереноса, зависящая от коэффициента диффузии в оксидной пленке и разности концентраций диффузанта на ее границах.

Примем, что для процесса химического окисления меди с образованием оксида Cu(I) $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t) = 2Fv_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(t)$. В этом случае электрический заряд, отвечающий количеству химически сформированной оксидной пленки за единицу времени после отключения поляризации дискового электрода, определяется дифференциальным соотношением:

$$\frac{d q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)}{d\tau} = 2Fk_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \tau^{-1/2}, \quad (3.35)$$

откуда:

$$q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau) = 4Fk_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \tau^{1/2} + \text{const}. \quad (3.36)$$

Для исключения неопределенной константы интегрирования и получения выражения для заряда следует использовать условие равенства нулю всех парциальных токов и отвечающих им зарядов в начальный момент времени, в итоге:

$$q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau) = 4Fk_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \tau^{1/2}. \quad (3.37)$$

Здесь константа диффузионного массопереноса $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ имеет смысл константы скорости химического роста оксида Cu(I). Необходимо отметить, что в рассмотрении находится то количество оксида, которое было образовано после отключения поляризации дискового электрода. Суммарное количество Cu_2O значительно больше из-за анодно сформированного оксида.

Определим теперь электрический заряд, характеризующий процесс химического растворения оксидной пленки после отключения поляризации дискового электрода:

$$\begin{aligned} \frac{d q_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau)}{d\tau} &= 2Fk_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 \times \\ &\times \left\{ a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + [a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty] \exp[-\gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)] \right\} \exp[-\gamma q_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau)]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

После интегрирования:

$$q_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau) = \frac{1}{\gamma} \ln \left\{ 1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 [a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \tau + (a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty) \int_0^\tau \exp(-\gamma q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau) d\tau) \right\} \quad (3.39)$$

Выразим по (3.30) скорость химического растворения оксида Cu(I) $v_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$, учитывая изменяющуюся во времени активность оксида (3.33) и привлекая соотношение (3.39):

$$v_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau) = \frac{k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 [a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + (a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty) \exp(-\gamma q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau))]}{1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 [a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \tau + (a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty) \int_0^\tau \exp(-\gamma q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} d\tau)]} \quad (3.40)$$

Полученное выражение предполагает реализацию двух различных ситуаций.

Ситуация А возможна, когда к моменту t_D отключения поляризации дискового Cu-электрода уже сформировалось достаточное количество оксидной фазы, чтобы ее активность равнялась единице $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = 1$.

При этом:

$$v_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau) = \frac{k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2}{1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 \tau}. \quad (3.41)$$

Ток кольца с учетом (3.41), коэффициента улавливания N и площади дискового электрода S_D определяется соотношением:

$$I_R(\tau) = \frac{2FNS_D k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2}{1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \tau}. \quad (3.42)$$

В этом случае химическое растворение оксида по (3.5) протекает быстрее, чем его образование по (1.11), активность оксидной фазы постепенно снижается, соответственно ток на кольце уменьшается во времени. Учитывая выражение для тока кольца в начальный момент времени

$$I_R(0) = 2FNS_D k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2, \quad (3.43)$$

следует упростить уравнение (3.42):

$$I_R(\tau) = \frac{I_R(0)}{1 + k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} \tau}, \quad (3.44)$$

где $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$ – эффективная константа скорости растворения оксида Cu_2O :

$$k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} = 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2. \quad (3.45)$$

Зависимость (3.44) линеаризуется в координатах $1/I_R(\tau) - \tau$ (рис. 3.1а). Наклон прямой отражает значение эффективной константы растворения оксида, а экстраполяции линейного участка на момент $\tau = 0$ дает начальное значение тока $I_R(0)$ на кольцевом электроде.

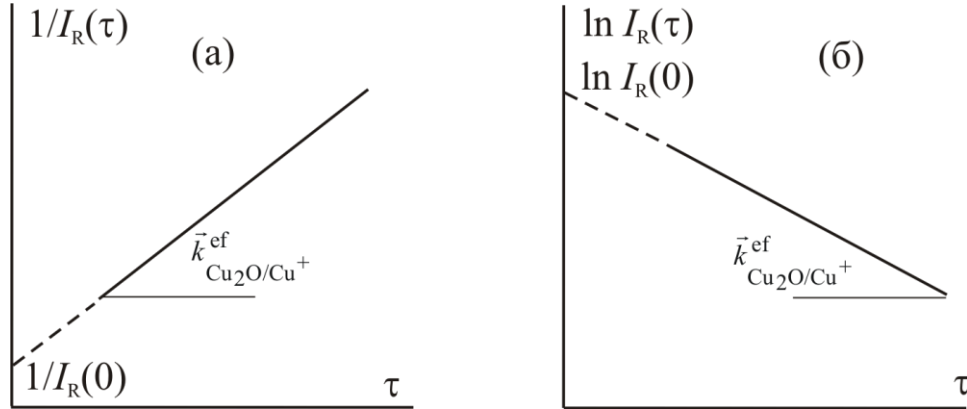


Рис. 3.1. Координаты для линеаризации зависимости тока кольцевого электрода от времени после отключения поляризации дискового электрода в случае $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = 1$ при любых временах (а) и на начальном участке (б)

В случае выполнения условия $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} \tau \ll 1$, что вполне возможно при малых временах или значениях $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$, наблюдается линеаризация (3.44) уже в логарифмических координатах (рис. 3.1б):

$$\ln I_R(\tau) = \ln I_R(0) - \bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} \tau. \quad (3.46)$$

Определив графическим способом $I_R(0)$ и $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$, можно вычислить параметр

$$\gamma = \frac{NS_D k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}}{I_R(0)},$$

а затем, применяя выражение (3.45), легко найти и константу

химического растворения оксидной пленки $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$.

Ситуация Б наблюдается в том случае, когда на момент времени t_D значение активности оксида меди не достигает максимальной величины $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty$, в результате после отключения дискового электрода коррозионный рост оксида преобладает над его растворением. В результате количество ионов меди, попадающих в раствор, увеличивается во времени,

вызывая рост тока на кольце. Однако, после достижения некоторого максимального значения, отвечающего условию $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = 1$, ток кольца начнет спадать (рис. 3.2а).

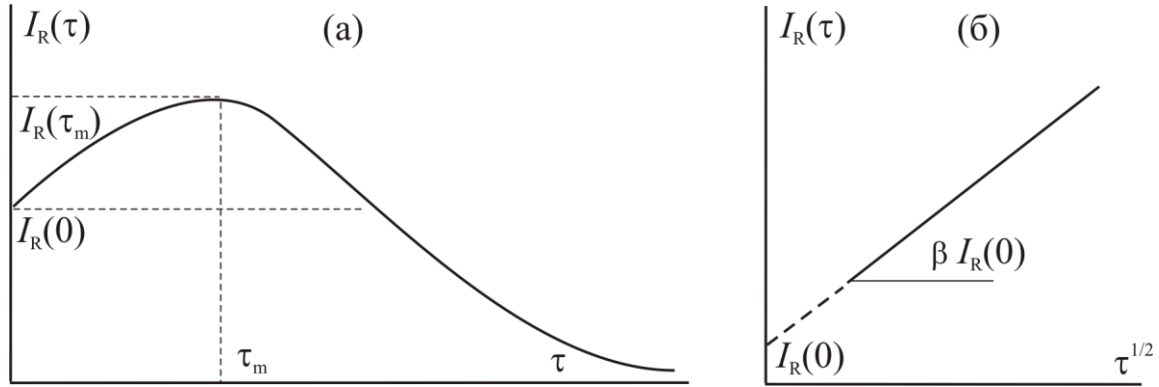


Рис. 3.2. Общий вид зависимости тока на кольцевом электроде от продолжительности его поляризации после отключения поляризации дискового электрода (а) и начальный участок этой зависимости в координатах для линеаризации (б) в случае $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < 1$

Численный анализ теперь значительно сложнее, чем для ситуации А. Примем, что в условиях коррозии, когда $t > t_D$, параметр $\gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau) \ll 1$. Важно отметить, что если это условие не выполнено, наблюдается случай А. Применяя разложение экспоненты в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получаем:

$$\exp[-\gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)] \approx 1 - \gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau). \quad (3.47)$$

Упростим исходное выражение (3.41):

$$v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(\tau) = \frac{k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 [a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + (a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty)(1 - \gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau))]}{1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 [a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \tau + (a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty) \int_0^\tau (1 - \gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)) d\tau]}. \quad (3.48)$$

Соответствующее выражение для тока на кольцевом электроде таково:

$$I_R(\tau) = \frac{2FS_D N k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) [1 + \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty - a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau)]}{1 + 2F\gamma k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \tau [1 + \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty - a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \gamma q_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}(\tau) d\tau]}. \quad (3.49)$$

Ток кольца в начальный момент времени отключения поляризации диска определяется выражением:

$$I_R(0) = 2FS_D N k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D), \quad (3.50)$$

где $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty$.

С учетом уравнений (3.37) и (3.45) запишем:

$$I_R(\tau) = I_R(0) \cdot \frac{1 + \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty - a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \cdot 4F\gamma k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \tau^{1/2}}{1 + k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \tau \left[1 + \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty - a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \frac{8}{3} 4F\gamma k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \tau^{1/2} \right]}. \quad (3.51)$$

Видно, что при $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = 1$, т.е. когда наблюдается ситуация А, уравнение (3.51) переходит в (3.44).

Введем параметры:

$$\alpha = k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \quad (3.52)$$

$$\beta = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty - a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \cdot 4F\gamma k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}. \quad (3.53)$$

Тогда

$$I_R(\tau) = I_R(0) \frac{1 + \beta \tau^{1/2}}{1 + \alpha \tau + \frac{2}{3} \alpha \beta \tau^{3/2}}. \quad (3.54)$$

В общем случае такая зависимость характеризуется наличием максимума с координатами τ_m ; $I_m(\tau_m)$ (рис. 3.2а). Начальный участок зависимости $I_R(\tau)$ (рис. 3.2б) можно представить в виде следующего уравнения:

$$I_R(\tau) \approx I_R(0) + I_R(0) \beta \tau^{1/2}. \quad (3.55)$$

Если принять, что значение $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$ не меняется при переходе от ситуации А к ситуации Б, то по величине $I_R(0)$ можно оценить значение $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)$:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = \frac{I_R(0)}{2FNS_D k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}}, \quad (3.56)$$

а затем по (3.53) рассчитать константу скорости $k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ химического роста оксида Cu(I).

Такого рода подход позволяет прогнозировать наличие двух различных по физическому смыслу ситуаций и, с учетом ряда допущений, из

электрохимических измерений получить значения констант скоростей химических процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующихся в режиме свободной коррозии диска. Тем не менее, исходным является допущение об отклонении активности термодинамической активности анодной фазы, формируемой на инородной подложке, от условий стандартной нормировки. Чтобы исключить возможные неоднозначности такой трактовки, вернемся к традиционному кинетическому подходу к количественному описанию гетерогенных реакций, опираясь на значение площади реакционной зоны.

Действительно, сугубо формально можно ввести в рассмотрение меняющуюся во времени активность оксидной пленки и несколько иным образом, через площадь, занятую оксидом:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{phase}} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t). \quad (3.57)$$

Теперь уравнение (3.57) следует подставить в (3.29) при условии, что активность оксидной фазы $a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{phase}}$ равна единице. Тогда соотношение (3.29) принимает вид:

$$I_R(t; t_D) = 2FNk_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{OH}^-}^{2(j-1)} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t). \quad (3.58)$$

Установление явного вида выражения для $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$ разбивается на два этапа:

- поиск выражения $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$ при $t < t_D$, определяющего поверхность дискового электрода, занятую оксидом, в ходе его анодного формирования, осложненного химическим растворением и химическим окислением;
- установление формы зависимости $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t; t_D)$ при $t \geq t_D$, обусловленной как химическим доокислением свободной поверхности меди, так и химическим растворением образующегося осадка Cu_2O .

Решение этих задач, приведенное в Приложениях 1 и 2, приводит к следующим выражениям:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} \left[1 - e^{-(a+c+d)t} \right] \quad (t < t_D) \quad (3.59)$$

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t; t_D) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} + \left[S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} \right] e^{-(c+d)(t-t_D)} \quad (t \geq t_D) \quad (3.60)$$

Здесь $a = \gamma v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$; $c = \gamma v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$; $d = \gamma v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$, а параметр γ имеет вид:

$$\gamma = A / \rho h, \quad (3.61)$$

где A и ρ – молярная масса и плотность оксида Cu(I) ; h – средняя толщина пленки оксида на поверхности диска.

Из рассмотрения (3.60) следует, что характер изменения площади поверхности, занятой фазой оксида при $t \geq t_D$, определяется двумя основными факторами:

- соотношение величин исходной и занятой оксидом поверхности, достигнутой на момент t_D .
- соотношением скоростей химического окисления меди и химического растворения оксида.

Введем в рассмотрение параметр $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty$, определив его из (3.60) предельным переходом при $(t - t_D) \rightarrow \infty$:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d}. \quad (3.62)$$

С учетом (3.62) формула (3.60) принимает вид:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t; t_D) = S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + \left[S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \right] e^{-(c+d)(t-t_D)}. \quad (3.63)$$

Вернемся к установлению формы I_R, t -кривой при $t \geq t_D$. Для этого подставим (3.63) в исходное выражение (3.58):

$$I_R(t; t_D) = 2FNk_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{OH}^-}^{2(j-1)} \left[S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty + \left[S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty \right] e^{-(c+d)(t-t_D)} \right]. \quad (3.64)$$

Отсюда

$$I_R(t \rightarrow t_D) = 2FNk_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} a_{\text{OH}^-}^{2(j-1)} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D). \quad (3.65)$$

Теперь (3.64) можно представить в другом виде:

$$I_R(t; t_D) = I_R(t \rightarrow t_D) \left[\frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty}{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} + \left(1 - \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty}{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} \right) e^{-(c+d)(t-t_D)} \right]. \quad (3.66)$$

Отметим, что физический смысл характеристик $I_R(t \rightarrow t_D)$ и $I_R(t_D)$ различен. Первая характеризует ток кольца почти сразу после прекращения поляризации диска $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t = t_D)$. В отличие от этого $I_R(t_D)$ – ток кольцевого электрода на момент отключения анодной поляризации; эта характеристика находится в виде суммы $\left[I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D) + I_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}(t_D) \right]$, что ранее уже отмечалось.

Возвращаясь к (3.66), введем еще один параметр I_R, t -кривой, определив его следующим образом:

$$I_R^\infty(t_D) = I_R(t \rightarrow t_D) \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty}{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}. \quad (3.67)$$

Заметим, что если ток кольца спадает во времени после отключения тока диска, то $I_R^\infty(t_D) < I_R(t \rightarrow t_D)$, а значит $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty < S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)$. Если же ток кольца растет во времени, т.е. $I_R^\infty(t_D) > I_R(t \rightarrow t_D)$, то $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty > S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)$, а значит, происходит химическое доокисление диска.

С учетом (3.67) формула (3.66) принимает более простой вид:

$$I_R(t; t_D) = I_R^\infty(t_D) + \left[I_R(t \rightarrow t_D) - I_R^\infty(t_D) \right] e^{-(c+d)(t-t_D)}. \quad (3.68)$$

Если найти, путем простого анализа формы I_R, t -зависимости, параметр $I_R^\infty(t_D)$, то из линеаризованной I_R, t -характеристики кольца при $t \geq t_D$:

$$\ln \left[I_R(t; t_D) - I_R^\infty(t_D) \right] = \ln \left[I_R(t \rightarrow t_D) - I_R^\infty(t_D) \right] - (c + d)(t - t_D) \quad (3.69)$$

несложно определить $(c + d)$, а также уточненное значение параметра $I_R(t \rightarrow t_D)$. Выражение (3.69) применимо в ситуации спада тока кольца во времени, когда $I_R(t_D) > I_R^\infty(t_D)$. Однако, если ток кольца нарастает, т.е. $I_R(t_D) < I_R^\infty(t_D)$, то теперь:

$$\ln \left[I_R^\infty(t_D) - I_R(t; t_D) \right] = \ln \left[I_R^\infty(t_D) - I_R(t \rightarrow t_D) \right] + (c + d)(t - t_D). \quad (3.70)$$

Схемы зависимостей тока кольца от времени в двух возможных случаях представлены на рис. 3.3.

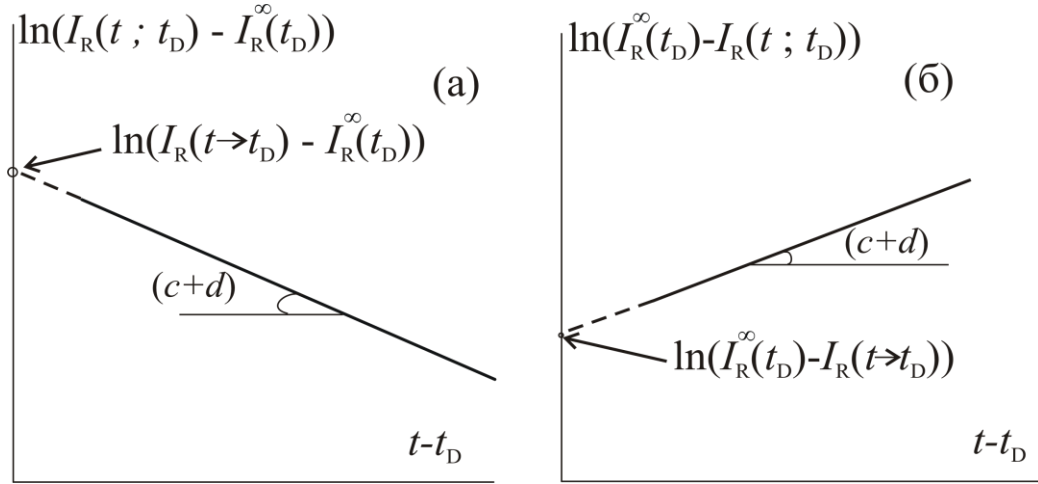


Рис. 3.3. Схема линеаризации хроноамперограммы кольцевого электрода после прекращения поляризации диска для спада (а) и роста тока во времени (б)

Очевидно, если $I_R(t_D) > I_R^\infty(t_D)$ (спад тока кольца во времени), величина параметра a может быть довольно значительна. Напротив, если $I_R(t_D) < I_R^\infty(t_D)$ и наблюдается спад тока кольца, то значение параметра a гораздо меньше, как то и предполагалось в исходном анализе.

Вернемся к формуле (3.67) и проанализируем отношение $\frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty}{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}$, которое находится опытным путем по $I_R^\infty(t_D)$ и $I_R(t \rightarrow t_D)$, полученному экстраполяцией кривой спада или роста тока кольца, в соответствии с уравнениями (3.69) или (3.70).

Из выражения (2П-12а) следует:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d}. \quad (3.71)$$

Привлекая формулу (1П-6) из Приложения 1, запишем:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} \left[1 - e^{-(a+c+d)t_D} \right]. \quad (3.72)$$

Примем допущение, что

$$(a+c) \gg d. \quad (3.73)$$

Тогда

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \approx S_{\text{Cu}}(0) [1 - e^{-(a+c)t_D}]. \quad (3.74)$$

Из сочетания (3.71) и (3.74) следует:

$$\frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty}{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)} = \frac{c}{c+d} \cdot \frac{1}{1 - e^{-(a+c)t_D}}. \quad (3.75)$$

Но тогда с учетом (3.67) получаем:

$$\frac{I_R^\infty}{I_R(t \rightarrow t_D)} = \frac{c}{c+d} \cdot \frac{1}{1 - e^{-(a+c)t_D}}. \quad (3.76)$$

В заключение рассмотрим ситуацию, когда при $t_D \rightarrow \infty$, а реально при некоем t_D , определяемом (см. Приложение 1) соотношением:

$$t_D^m \geq \frac{c}{a+c+d}, \quad (3.77)$$

поверхность медного диска уже полностью покрыта оксидом Cu(I). При этом, согласно формулам (1П-9) и (1П-10):

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} \quad (3.78)$$

$$S_{\text{Cu}}(t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{d}{a+c+d} \quad (3.79)$$

В рамках весьма надежного допущения: $(a+c) \gg d$, отвечающего очень низкой скорости растворения фазы Cu_2O в сравнении со скоростями его анодного и химического формирования, формулы (3.78) и (3.79) дополнительно упрощаются: $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m) \approx S_{\text{Cu}}(0)$; $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\infty(t_D^m) \approx S_{\text{Cu}}(t_D^m) \approx 0$. Но тогда и формулы (3.60) или (3.63), определяющие площадь, занимаемую оксидом при $t \geq t_D$, значительно упрощаются, иллюстрируя эффект растворения оксида после прекращения поляризации:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t; t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0) e^{-(c+d)(t-t_D^m)}. \quad (3.80)$$

Теперь формула (3.72) принимает вид:

$$I_R(t; t_D^m) = I_D(t \rightarrow t_D^m) e^{-(c+d)(t-t_D^m)}, \quad (3.81)$$

где

$$I_R(t \rightarrow t_D^m) = 2FNk_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}}^{\text{chem}} a_{\text{OH}^-}^{2(j-1)} S_{\text{Cu}}(0). \quad (3.82)$$

В полулогарифмических координатах имеем:

$$\ln I_R(t; t_D^m) = \ln(I_R(t \rightarrow t_D^m)) - (c + d)(t - t_D^m). \quad (3.83)$$

Значит, как $I_R(t \rightarrow t_D^m)$, так и параметр $(c + d)$ могут быть найдены анализом участка линеаризованной хроноамперограммы кольца после отключения тока поляризации диска.

Следует отметить, что формулы (3.76) и (3.83) отличаются лишь значением *a priori* неизвестного параметра: $I_R^\infty(t_D) \neq 0$, а $I_R^\infty(t_D^m) = 0$. В первом случае поверхность диска к моменту t_D не была полностью заполнена оксидом Cu_2O , тогда как на момент t_D^m заполнение было уже полным.

Чтобы различить эти ситуации, разумно привлечь данные кулонометрии кольцевого электрода. Если $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t \rightarrow t_\infty) < S_{\text{Cu}}(0)$, то проведя интегрирование I_R, t – зависимости получим

$$q_R(t; t_D) = \int [I_R^\infty(t_D^m) + I_R(t \rightarrow t_D) - I_R^\infty(t_D)] e^{-(c+d)t} dt. \quad (3.84)$$

В итоге заряд, прошедший на момент времени τ :

$$q_R(\tau; t_D) = [I_R^\infty(t_D) \tau + I_R(t \rightarrow t_D) - I_R^\infty(t_D)] [1 - e^{-(c+d)\tau}] \frac{1}{c + d}. \quad (3.85)$$

Здесь отсчет времени τ начинается от момента t_D . Выбрав τ достаточно большим, запишем:

$$q_R(\tau; t_D) = I_R^\infty(t_D) \tau + \frac{I_R(t \rightarrow t_D) - I_R^\infty(t_D)}{c + d}. \quad (3.86)$$

Если же $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0)$, то $I_R^\infty(t_D^m) = 0$ и сразу

$$q_R(\tau; t_D^m) = \frac{I_R(t \rightarrow t_D^m)}{c + d} \quad (3.87)$$

Данные ситуации графически совершенно различны, а потому могут быть разделены (рис. 3.4).

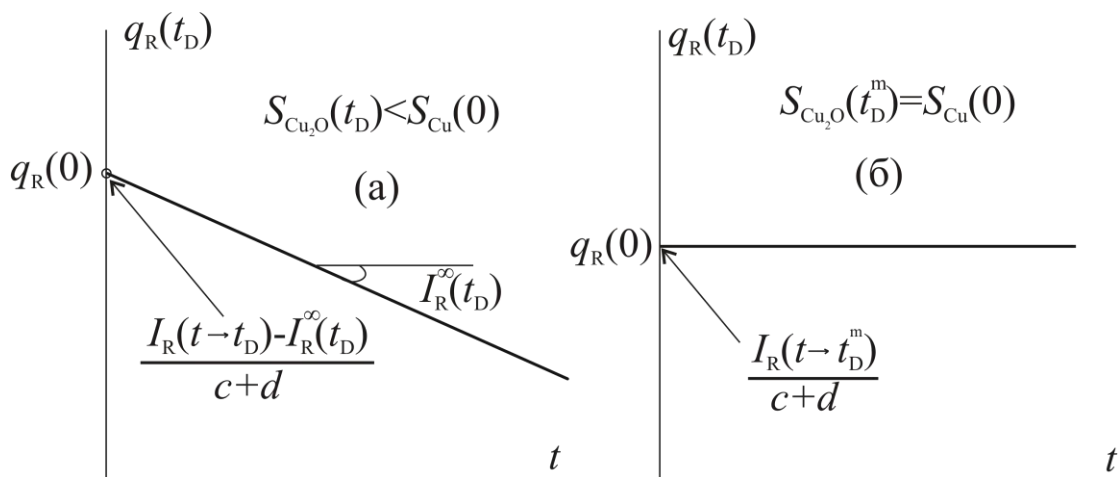


Рис. 3.4. Вид хронокулонограмм кольцевого электрода после прекращения поляризации диска для ситуаций, когда поверхность диска не закрыта (а) или полностью закрыта оксидом Cu_2O (б)

Тем не менее, если величина параметра $I_R^\infty(t_D)$ невелика, то выявить изменение наклона графика может быть затруднительно. Поэтому резонно привлечь для анализа ситуации еще один опытный параметр, а именно – число монослоев Cu_2O , образованных к моменту прекращения поляризации диска. Поскольку к завершению поляризации диска пропущен электрический заряд $q_D(t_D)$, а на образование монослоя оксида Cu(I) идет заряд $q_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{mon}}$, то

$$n_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = \frac{q_D(t_D)}{q_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{mon}}} = \frac{\int_0^{t_D} I_D(t) dt}{q_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{mon}} f_r}. \quad (3.88)$$

Здесь учтено, что I_D рассчитывается на единицу видимой поверхности электрода, а $q_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{mon}}$ – на единицу истинной, из-за чего в формулу вводится фактор шероховатости f_r .

Ясно, что если $n_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < 1$, то поверхность диска не полностью занята оксидом Cu(I) на момент начала измерений на кольцевом электроде. Крайне важно оценить параметр $n_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)$ для случаев, когда имеет место рост тока кольца во времени.

Отметим, в заключение, что вне зависимости от степени исходного заполнения диска оксидом Cu(I), а значит и направления изменения тока кольцевого электрода, уже сам факт линейаризации графика $\ln I_R - t$ является принципиально значимым. Он означает, что растворение оксида (или доокисление поверхности меди) действительно осуществляется как химическая гетерогенная реакция I порядка, причем изменение скорости реакции обусловлено изменением площади реакционной поверхности.

3.7.2. Контролирующий процесс – объемная диффузия

Сочетая (3.22) и (3.27б), запишем:

$$I_R(t) \Big|_{t>t_D} = 2FNS_{Cu}^{геом} \frac{D_{Cu^+}^{1/2} c_{Cu^+}(x;t) \Big|_{x=0}}{\pi^{1/2} (t-t_D)^{1/2}}. \quad (3.89)$$

Из представленной ранее реакции (3.5а), и с учетом, что $a_{Cu_2O}^{phase} = 1$ и $a_{H_2O} = 1$, имеем:

$$c_{Cu^+}(x;t) \Big|_{x=0} = \left[k_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} \right]^{1/2} a_{OH^-}, \quad (3.90)$$

где k_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} – константа равновесия стадии, a_{OH^-} – активность OH^- в растворе, полагаемая далее постоянной. Теперь (3.89) принимает вид:

$$I_R(t) \Big|_{t>t_D} = 2FNS_{Cu}^{геом} \frac{D_{Cu^+}^{1/2} \left[k_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} \right]^{1/2} a_{OH^-}}{\pi^{1/2} (t-t_D)^{1/2}}. \quad (3.91)$$

Отсюда:

$$\ln I_R(t) \Big|_{t>t_D} = \ln \left[2FNS_{Cu}^{геом} \frac{D_{Cu^+}^{1/2} \left[k_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} \right]^{1/2} a_{OH^-}}{\pi^{1/2}} \right] - \frac{1}{2} \ln(t-t_D), \quad (3.92)$$

а значит, выявив линейность графика $\ln I_R - \ln(t-t_D)$, причем с наклоном $1/2$, можно сделать заключение о контроле процесса растворения фазы Cu_2O на

диске именно стадией диффузионного отвода продуктов, т.е. ионов Cu^+ , к кольцу.

Оперируя известными значениями D_{Cu^+} , a_{OH^-} , N и $S_{\text{Cu}}^{\text{геом}}$, можно из отрезка, отсекаемого на оси ординат, оценить значения $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$ (рис. 3.5).

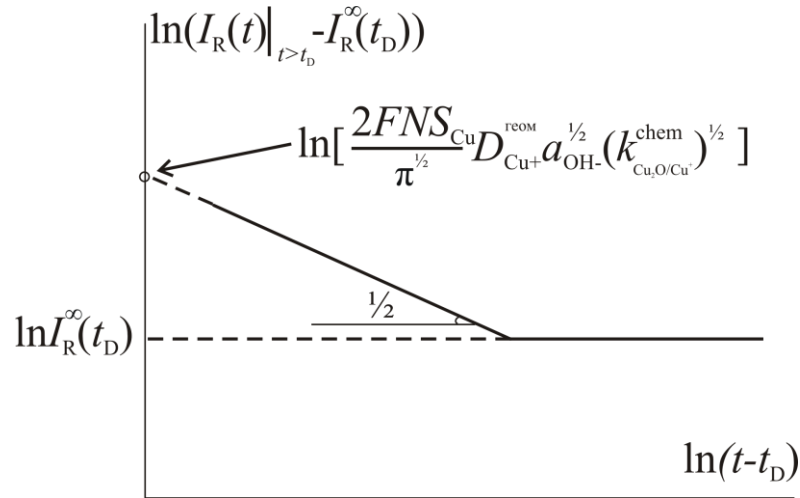


Рис. 3.5. Типичная хроноамперограмма в характеристических координатах для ситуации, когда процесс растворения фазы Cu_2O на диске контролируется стадией диффузионного отвода ионов Cu^+ к кольцу

Со временем значение $I_R(t)$ может стабилизироваться на некоем уровне $I_R^\infty(t_D)$, который также может быть найден обработкой хроноамперограмм кольцевого электрода в случае контроля процесса на диске (при $t > t_D$) стадией (3.5а). Чтобы отразить этот момент, введем изначально $I_R^\infty(t_D)$ в формулу (3.91):

$$I_R(t) \Big|_{t>t_D} = 2FNS_{\text{Cu}}^{\text{геом}} \frac{D_{\text{Cu}^+}^{1/2} \left[k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} \right]^{1/2} a_{\text{OH}^-}}{\pi^{1/2} (t - t_D)^{1/2}} + I_R^\infty(t_D). \quad (3.93)$$

Тогда формула (3.92) немного изменится:

$$\ln \left(I_R(t) \Big|_{t>t_D} - I_R^\infty(t_D) \right) = \ln \left[2FNS_{\text{Cu}}^{\text{геом}} \frac{D_{\text{Cu}^+}^{1/2} \left[k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} \right]^{1/2} a_{\text{OH}^-}}{\pi^{1/2}} \right] - \frac{1}{2} \ln(t - t_D). \quad (3.94)$$

Для обработки I_R, t -зависимости в координатах (3.94) необходимо, используя саму форму кривой спада тока кольца, найти значение $I_R^\infty(t_D)$, отвечающее условиям опыта, т.е. выбранному значению t_D .

3.7.3. Контролирующий процесс – нуклеационный рост фазы Cu_2O

Кинетический режим роста фазы Cu_2O . Поскольку на экспериментальной I_R, t -зависимости максимум тока при $t > t_D$ не наблюдается, но есть участок роста тока, ограничимся рассмотрением начального участка, описываемого формулой (3.26а). С учетом того, что при $t > t_D$ идет рост Cu_2O , формула (3.27в) принимает вид:

$$I_R(t) \Big|_{t \rightarrow t_D} = q^{\text{mon}} N S_{\text{Cu}}(0) \beta_n (t - t_D)^n. \quad (3.95)$$

Параметр n может быть найден путем линеаризации I_R, t -зависимости на участке ее роста в билогарифмических координатах.

$$\ln I_R(t) \Big|_{t \rightarrow t_D} = \ln(q^{\text{mon}} N S_{\text{Cu}}(0) \beta_n) + n \ln(t - t_D). \quad (3.96)$$

Таким образом, если имеет место линеаризация I_R, t -зависимости, полученной при $t > t_D$, в координатах (3.96), то можно считать, что появление ионов Cu^+ у кольца определяется стадией нуклеационного роста (с последующим растворением) фазы Cu_2O на диске.

Из наклона зависимости (3.96) определяется параметр n , а значит, может быть установлен сам механизм нуклеационного формирования Cu_2O . Соответственно по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяется кинетический параметр β_n процесса гетерогенной нуклеации.

Диффузионный режим роста фазы Cu_2O . Учитывая отсутствие максимума на I_R, t -зависимости при $t > t_D$, ограничимся рассмотрением начального участка. Теперь формула (3.27в), с учетом (3.26б) и (3.26в), принимает вид:

$$I_R(t)|_{t>t_D} = 2FNS_{Cu}(0) \begin{cases} q^{\text{mon}} \gamma_n (t-t_D)^{n-1} & \text{(начальный этап)} \\ \frac{K_D \gamma_n}{n} (t-t_D)^{n-1/2} & \text{(конечный этап)} \end{cases} \quad (3.97)$$

Соответственно возможна и линеаризация этих выражений в соответствующих критериальных координатах. Для начального этапа перекрывания диффузионных зон зародышей:

$$\ln(I_R(t)|_{t>t_D}) = \ln(2FNS_{Cu}(0)q^{\text{mon}}\gamma_n) + (n-1)\ln(t-t_D), \quad (3.99)$$

тогда как для конечного этапа перекрывания диффузионных зон растущих зародышей:

$$\ln(I_R(t)|_{t>t_D}) = \ln\left(2FNS_{Cu}(0)\frac{K_D\gamma_n}{n}\right) + (n-1/2)\ln(t-t_D). \quad (3.100)$$

Из сопоставления (3.96), (3.99) и (3.100) следует, что координаты линеаризации полностью схожи. А потому единственным критерием, позволяющим различить обсуждаемые ситуации в случае линейности билогарифмической зависимости $\ln I_R - \ln(t-t_D)$ является ее наклон, и то лишь в том случае, когда реализуется конечный этап диффузионного перекрывания зародышей. Тем не менее, ситуации с кинетическим контролем и начальным этапом перекрывания диффузионных зон неразличимы в принципе при их анализе методом ВДЭсК.

Критериальные координаты линеаризации хроноамперограмм кольцевого электрода при $t > t_D$ сведены в табл. 3.3.

По итогам проведенного кинетического анализа формы I_R, t – зависимости можно сделать следующие выводы:

1. Токовые транзиенты кольца следует обрабатывать как в двойных логарифмических, так и полулогарифмических координатах линеаризации.
2. Обработке следует подвергнуть участки как спада тока кольца во времени, так и его подъема.

Таблица 3.3.

Координаты линеаризации I_R , t -зависимости, отвечающие различным кинетическим ситуациям на дисковом электроде после прекращения его анодной поляризации

Лимитирующий процесс на дисковом электроде	Ток кольца	
	Рост	Спад
Химическая реакция формирования Cu_2O	$\ln[I_R^\infty - I_R(t)] \sim (t - t_D)$	$\ln[I_R(t) - I_R^\infty] \sim (t - t_D)$
Диффузионный отвод $(\text{CuOH})_j^{(j-1)-}$ от диска к кольцу	—	$\ln[I_R(t) - I_R^\infty] \sim \ln(t - t_D)$
Нуклеационный рост фазы Cu_2O в разных режимах формирования отдельного зародыша	$\ln[I_R(t)] \sim \ln(t - t_D)$	—

3. При надежной статистической обработке можно установить природу процесса, определяющего появление ионов Cu^+ у кольца:

- нуклеационный рост фазы Cu_2O ;
- ее химическое растворение с образованием гидроксикомплексов;
- диффузионный отвод таких комплексов от поверхности дискового электрода.

4. Установление общего кинетического сценария позволяет по величине наклона выявить более тонкие детали процесса, а также оценить его кинетические параметры.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕДИ И СПЛАВА Cu15Zn В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

4.1. Парциальные токи при анодном окислении меди

Вольтамперометрия. Форма вольтамперограммы вращающегося дискового Cu-электрода (рис. 4.1, кривая 1) в целом совпадает с формой вольтамперограммы, полученной на стационарном медном электроде в [17, 20-22]. При $E = -0,17$ В наблюдается относительно невысокий максимум анодного тока, характеризующий образование оксида Cu(I) при тех же потенциалах, что и на статичном Cu-электроде [17, 20-22]. Максимум тока, отвечающий анодному формированию оксида Cu(II), регистрируется при более высоких потенциалах и характеризуется более высокой амплитудой по сравнению со стационарным Cu-электродом [17, 20-22]. На вольтамперограмме можно выделить три характерные области потенциалов.

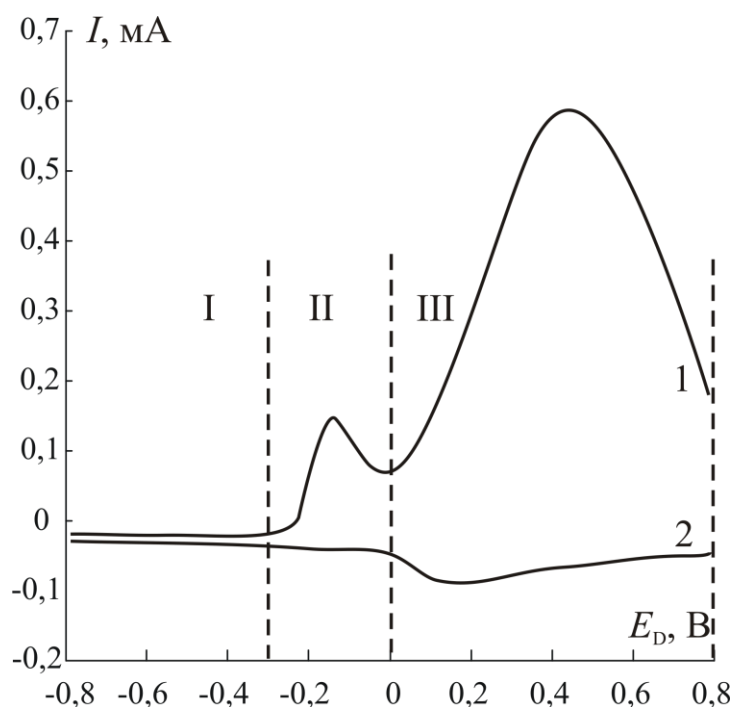


Рис. 4.1. Вольтамперограмма Cu-диска (1) при $\nu = 10$ мВ/с, скорости вращения 10 с^{-1} и токи Cu-кольца (2) при $E_R = -0,5$ В в 0,1 М КОН

В области I, ограниченной потенциалом $E_D = -0,3$ В, анодное окисление меди термодинамически невозможно, а потому ток дискового Cu-электрода I_D отрицателен. В области II (от $-0,3$ до $0,0$ В) возможно

формирование лишь оксида Cu_2O . В области III (от 0,0 до 0,8 В) термодинамически возможно образование оксидов Cu_2O и CuO . В этой же области потенциалов образуются и растворимые продукты окисления меди.

Синхронно с вольтамперограммой Cu -диска регистрировались токи I_R Cu -кольца (рис. 4.1, кривая 2) в условиях его потенциостатической поляризации при $E_R = -0,50$ В. При потенциалах диска из области I на кольце протекает относительно невысокий фоновый ток, обусловленный восстановлением остаточного кислорода в деаэрированном растворе. В области потенциалов II наблюдается медленный монотонный рост тока кольца с выходом на максимум в области III и последующим снижением.

Известно [17, 20-22], что образование тонкого, но компактного оксида Cu(I) протекает почти со 100%-ным выходом по току. Поэтому при поляризации дискового электрода в области потенциалов II токи на кольцевом электроде крайне малы. При переходе к области III выход по току процесса оксидообразования снижается до 60-80%. Это связывают с довольно высокой пористостью оксида (II) [55-57, 62], что позволяет растворимым продуктам окисления меди проникать в раствор и восстанавливаться на кольцевом электроде. Вероятно, именно поэтому на кольце удастся наблюдать увеличение токов в области потенциалов диска, отвечающих области III.

Хроноамперометрия. Для дальнейших исследований выбран ряд потенциалов, которые отвечают различным характерным областям вольтамперограммы дискового электрода. Хроноамперограммы дискового электрода, а также синхронно регистрируемые токи кольца представлены на рис. 4.2. При потенциостатической поляризации диска в интервале потенциалов от $-0,5$ до $-0,3$ В (область I) регистрируются невысокие катодные токи, быстро спадающие практически до нуля (рис. 4.2а). В области потенциалов II на Cu -дисковом электроде появляются относительно небольшие анодные токи, монотонно спадающие до стационарных значений (рис. 4.2б). При потенциалах области III токи на хроноамперограмме

дискового электрода удастся наблюдать невысокий по амплитуде протяженный максимум, скорее всего, связанный с протеканием процессов нуклеации (рис. 4.2в). Ток кольца при всех изученных потенциалах немного снижается во время поляризации диска (рис. 4.2 г, д, е).

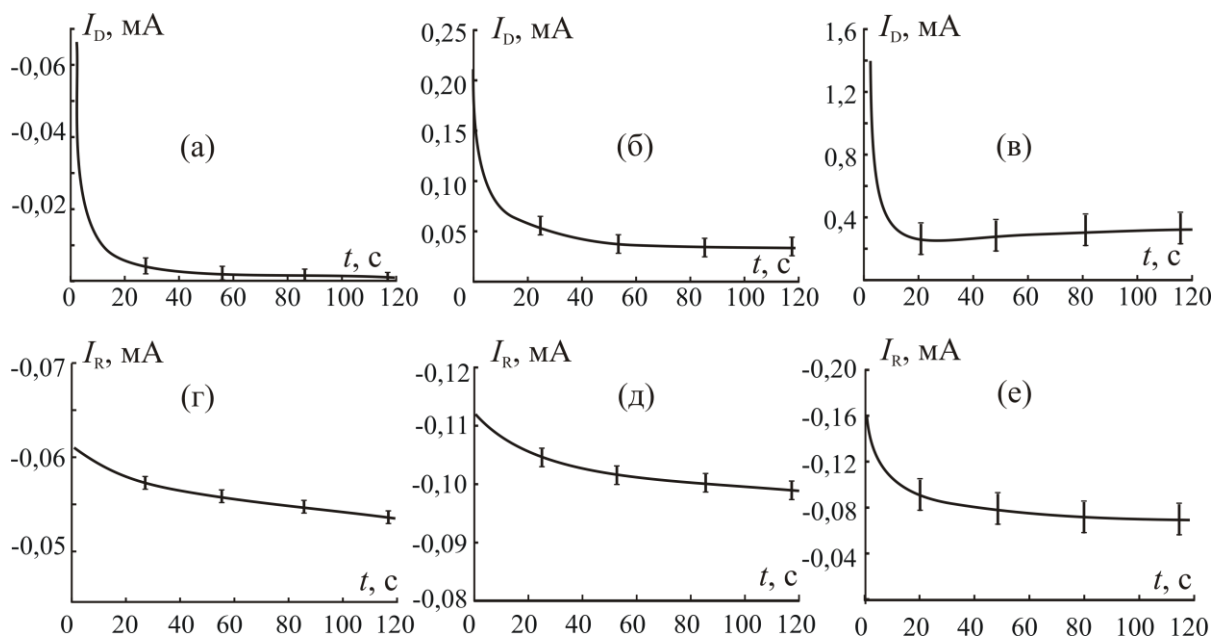


Рис. 4.2. Хроноамперограмма дискового (а, б, в) и кольцевого (г, д, е) Cu-электродов в 0,1 М КОН при потенциалах диска $E_D = -0,30$ (а, г); $-0,17$ (б, д); $0,10$ В (в, е) и постоянном потенциале кольца $E_R = -0,50$ В

Второй этап хроноамперометрии ВДЭсК заключается в регистрации тока кольца после отключения поляризации диска. Возможны две различные ситуации, обсуждаемые в главе 3. Наиболее типична ситуация А – спад тока кольца во времени после отключения поляризации диска (рис. 4.3 а, б, в). Такая ситуация реализуется, если уже в ходе анодной поляризации сформирован оксид Cu(I), полностью покрывающий поверхность Cu-диска и характеризующийся термодинамической активностью, равной единице. Для такой оксидной фазы в режиме свободной коррозии диска преобладает химическое растворение.

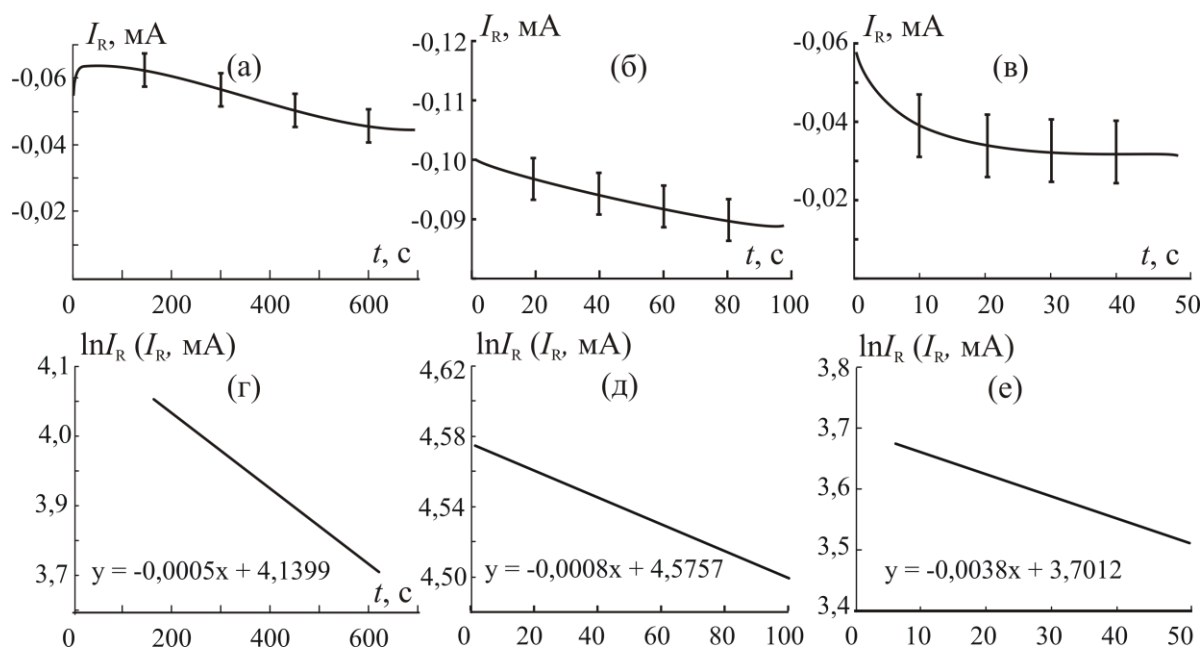


Рис. 4.3. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода, полученные в 0,1 М КОН после поляризации Cu-диска в течение $t_D=120$ с при потенциалах $E_D = -0,50$ (а, г); $-0,17$ (б, д) и $0,10$ В (в, е) в обычных (а, б, в) и в критериальных для ситуации А координатах (г, д, е)

Хроноамперограммы кольцевого электрода, перестроенные в критериальных для данной ситуации координатах $\ln I_R - \tau$, содержат протяженные линейные участки (рис. 4.3 г, д, е). В соответствии с уравнением (3.46) их наклон определяет эффективную константу $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$ растворения оксида Cu_2O , а отрезок, отсекаемый на оси ординат – ток $I_R(0)$. Значение $I_R(0)$ представляет ток химического растворения оксида на момент отключения поляризации диска $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D)$ в системе уравнений (3.9). Ток $I_{\text{Cu}/\text{Cu}^+}^{\text{an}}(t_D)$ активного растворения меди сквозь оксидную пленку или с незанятых участков поверхности меди рассчитывается по (3.9) как разность $I_R(t_D) - I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D)$. Затем по (3.8) можно определить ток, отвечающий анодному росту оксида $I_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}} = I_D(t_D) - I_{\text{Cu}/\text{Cu}^+}^{\text{an}}(t_D)$.

Полученные по такой процедуре парциальные токи процессов анодного оксидообразования, активного растворения меди с образованием растворимых продуктов и химического растворения оксидной пленки, а также значения константы скорости ее химического растворения $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$,

рассчитанные по (3.45), показаны на рис. 4.4. При всех временах поляризации диска и потенциалах из областей II и III ток оксидообразования преобладает над токами активного растворения меди и химического растворения оксида. Систематичной зависимости парциальных токов от времени поляризации диска t_D проследить не удастся, но их зависимость от потенциала E_D дискового Cu-электрода весьма показательна.

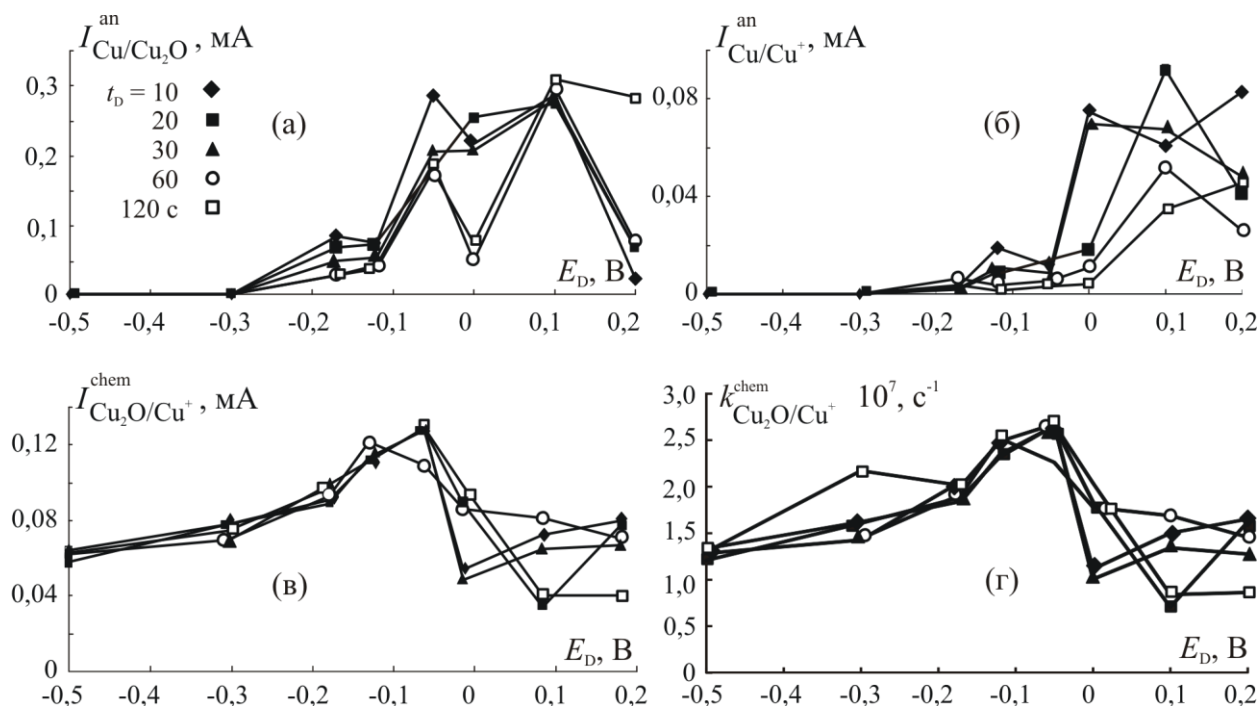


Рис. 4.4. Зависимость парциальных токов оксидообразования (а), активного растворения меди (б), химического растворения оксидной пленки (в) и константы химического растворения (г) от потенциала дискового Cu-электрода E_D в 0,1 М КОН при разных временах поляризации t_D

В области потенциалов I токи анодного оксидообразования и активного растворения меди по термодинамическим условиям равны нулю (рис. 4.4 а, б). Тем не менее, ток химического растворения надежно регистрируется (рис. 4.4в), отражая возможность химического окисления меди следами растворенного кислорода с образованием Cu_2O по уравнению (1.11) с последующим его восстановлением на кольце при E_R .

Зависимость парциальных токов анодного оксидообразования $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$ от потенциала диска при различных t_D (рис. 4.4а) в целом повторяет форму

вольтамперограммы (рис. 4.1). Максимальные токи активного растворения меди $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}$ наблюдаются в области совместного формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) (рис. 4.4б), скорее всего, благодаря пористой и дефектной структуре оксидной пленки CuO, не препятствующей проникновению растворимых продуктов окисления меди в раствор. Тем не менее, сама эта пленка, несмотря на дефектную структуру, вероятно, более устойчива к химическому растворению, о чем свидетельствуют достаточно низкие токи $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$ соответствующего парциального процесса в области III (рис. 4.4в). Дополнительным подтверждением тому служит снижение константы скорости химического растворения оксида $k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$ при переходе от области II к области III (рис. 4.4г). Не исключено, что причиной повышенной стабильности оксидной пленки является ее двухслойная структура, представленная тонким, но компактным внутренним слоем Cu₂O и толстым, но пористым внешним слоем CuO [55-57, 62].

Следует отметить, что при некоторых потенциалах, отвечающих области II, примерно с 50%-ной вероятностью наблюдалась ситуация Б. По-видимому, в этом случае анодно сформированный оксид Cu(I) обладает островковой структурой, как показано, например, в [50, 54, 55]. Термодинамическая активность такого оксида может оказаться меньше единицы, а потому после отключения поляризации преобладает химическое доокисление свободной поверхности меди, приводящее к увеличению во времени тока кольца (рис. 4.5 а, б, в). Хроноамперограмма кольца в этом случае спрямляется в координатах $I - \tau^{1/2}$ (рис. 4.5 г, д, е) в соответствии с уравнением (3.55).

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, отражает ток кольца $I_R(0)$ в начальный момент его регистрации после отключения поляризации диска, совпадающий с парциальным током химического растворения оксидной пленки $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t_D)$. В целом эти токи немного ниже, чем для ситуации А

(рис. 4.4в). Максимальные значения $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$ обнаружены при $E_D = -0,12$ В (табл. 4.1).

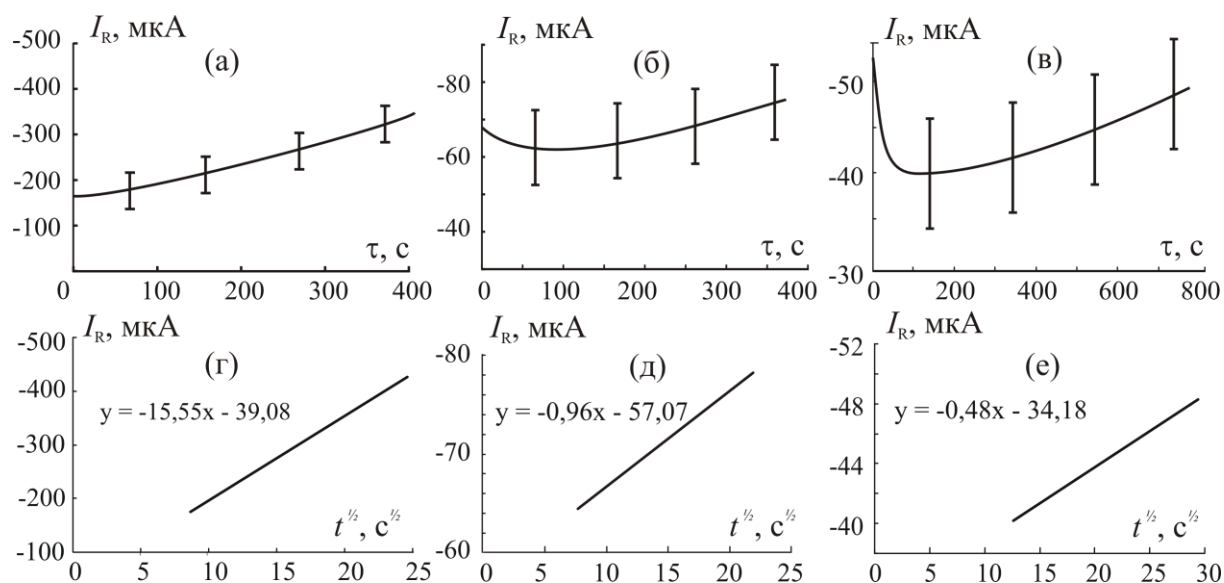


Рис. 4.5. Хроноамперограммы кольцевого Cu -электрода после поляризации диска в течение $t_D = 120$ с при $E_D = -0,17$ (а, г), $-0,12$ (б, д) и $0,00$ В (в, е) в $0,1$ М KOH , представленные в обычных (а, б, в) и критериальных для ситуации Б координатах (г, д, е)

Если принять эффективную константу химического растворения оксида $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{ef}}$ неизменной при переходе от случая А к случаю Б, то по уравнению (3.56) можно рассчитать и термодинамическую активность оксидной пленки, привлекая значения $I_R(0)$ из табл. 4.1. Полученные величины действительно оказались меньше единицы (табл. 4.2). Зависимости активности Cu_2O от потенциала и времени поляризации диска не выявлено.

По наклону линейного участка на $I_R\text{-}\tau^{1/2}$ зависимости, согласно уравнению (3.56), можно оценить параметр β и затем, используя параметр γ , рассчитать константу скорости химического окисления меди $k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ по (3.54). Обнаружено, что константа скорости химического окисления меди (табл. 4.3) в целом сопоставима с константой скорости химического растворения оксида (рис. 4.5г).

Таблица 4.1.

Ток кольцевого Cu-электрода $I_R(0)$, мА на момент отключения поляризации
дискового Cu-электрода при различных E_D и t_D (ситуация Б)

E_D , В t_D , с	–0,17	–0,12	–0,05	0,00
10	$0,060 \pm 0,008$	$0,104 \pm 0,018$	–	–
20	$0,086 \pm 0,005$	$0,107 \pm 0,036$	–	$0,073 \pm 0,004$
30	$0,084 \pm 0,018$	–	$0,038 \pm 0,005$	$0,040 \pm 0,002$
60	–	$0,111 \pm 0,002$	$0,050 \pm 0,008$	$0,059 \pm 0,009$
120	$0,039 \pm 0,014$	$0,057 \pm 0,004$	–	$0,034 \pm 0,003$

Таблица 4.2.

Термодинамическая активность оксида Cu(I) a_{Cu_2O} , анодно сформированного
на дисковом Cu-электроде при различных E_D и t_D (ситуация Б)

E_D , В t_D , с	–0,17	–0,12	–0,05	0,00
10	$0,68 \pm 0,09$	$0,92 \pm 0,16$	–	–
20	$0,94 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,33$	–	$0,82 \pm 0,04$
30	$0,85 \pm 0,18$	–	$0,30 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,03$
60	–	$0,91 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,10$
120	$0,49 \pm 0,12$	$0,99 \pm 0,12$	–	$0,85 \pm 0,03$

Таблица 4.3.

Константа скорости химического окисления дискового Cu-электрода
 $k_{Cu/Cu_2O}^{chem} \cdot 10^7$, с^{–1} при различных E_D и t_D (ситуация Б)

E_D , В t_D , с	–0,17	–0,12	–0,05	0,00
10	$1,39 \pm 0,18$	$0,48 \pm 0,08$	–	–
20	$11,41 \pm 0,68$	$1,32 \pm 0,45$	–	$0,25 \pm 0,04$
30	$5,08 \pm 1,12$	–	$0,20 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,02$
60	–	$1,65 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$
120	$1,02 \pm 0,31$	$32,80 \pm 3,94$	–	$0,17 \pm 0,03$

Возможно, именно поэтому при одинаковых исходных условиях эксперимента примерно с равной долей вероятности реализуются две различные по физическому смыслу ситуации. Очевидно, если k_{Cu/Cu_2O}^{chem} немного превышает k_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} , то преобладает процесс химического роста оксида, и реализуется ситуация Б. Если же наблюдается обратное соотношение констант, то доминирует процесс химического растворения

оксидной пленки, и реализуется ситуация А. Отметим, что оба химических процесса практически не зависят от потенциала, который является определяющим параметром лишь для электрохимических реакций. Реализация той или иной ситуации может зависеть от особенностей структуры растущей оксидной фазы, количества остаточного молекулярного кислорода в растворе, а также других трудно контролируемых факторов.

4.2. Парциальные токи при анодном окислении сплава Cu15Zn

Вольтамперометрия. При переходе от меди к сплаву, содержащему 15 ат. % цинка, форма вольтамперограммы почти не меняется (рис. 4.6, кривая 1). На вольтамперограмме вращающегося дискового Cu15Zn-электрода, как и на вольтамперограмме меди, можно отметить наличие двух основных максимумов, отвечающих формированию оксидов Cu(I) и Cu(II) и трех характерных областей потенциалов.

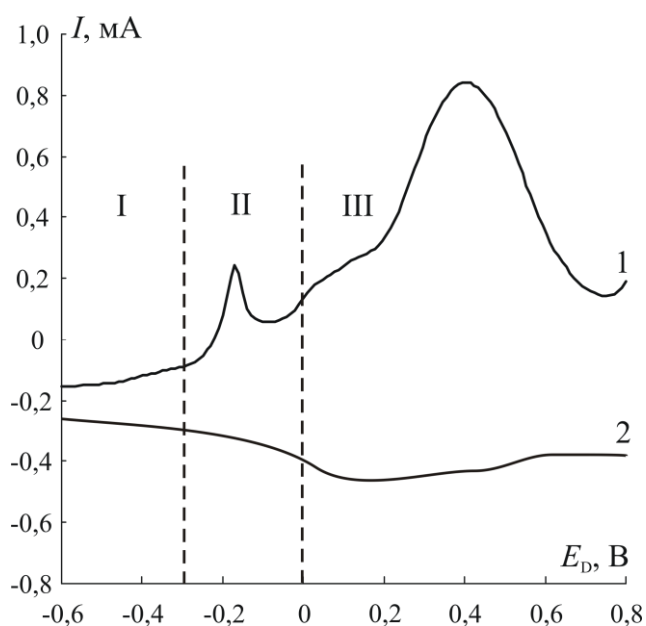


Рис. 4.6. Вольтамперограмма дискового Cu15Zn-электрода (1) и зависимость тока от времени поляризации кольцевого Cu-электрода при $-0,50$ В (2), полученные в 0,1 М КОН при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с и скорости вращения 10 с^{-1}

Появление дополнительного максимума при потенциалах около 0,0 В, по-видимому, связано именно со структурно-вакансионной дефектностью

поверхностного слоя латуни. Хотя в данной серии экспериментов этап предварительного СР в кислой среде не проводился, не исключено растворение цинковой компоненты сплава в щелочной среде по химическому маршруту. В результате формируется поверхностный слой, представляющий практически чистую медь, с повышенной, но не контролируемой концентрацией вакансий.

Токи кольца, регистрируемые при $E_R = -0,50$ В синхронно с получением вольтамперограммы, отражают процессы, протекающие на диске. В области потенциалов I, пока на вольтамперограмме диска наблюдаются катодные токи, на кольце регистрируются фоновые токи, отвечающие восстановлению следов молекулярного кислорода в растворе (рис. 4.6, кривая 2). Вплоть до начала области потенциалов III, отвечающих образованию довольно пористого оксида Cu(II), наблюдается медленный монотонный рост тока кольца с последующим выходом на максимум и снижением. Подобная ситуация наблюдалась и на медном дисковом электроде с медным кольцом (рис. 4.1).

Хроноамперометрия. При потенциостатической поляризации Cu15Zn-диска при потенциалах области I регистрируются только катодные токи (рис. 4.7а). При переходе к областям II и III, отвечающим росту оксидов Cu(I) и Cu(II) появляются анодные токи (рис. 4.7 б, в). В течение периода поляризации диска абсолютные значения токов диска и кольца снижаются во времени, а с ростом потенциала E_D – увеличиваются (рис. 4.7).

После отключения поляризации дискового электрода примерно с равной долей вероятности можно наблюдать две противоположные по физическому смыслу ситуации. Если термодинамическая активность оксидной фазы, сформированной на диске в течение периода его поляризации, достигает единицы, то после отключения поляризации диска на кольце наблюдается ситуация А – спад тока во времени (рис. 4.8 а, б, в).

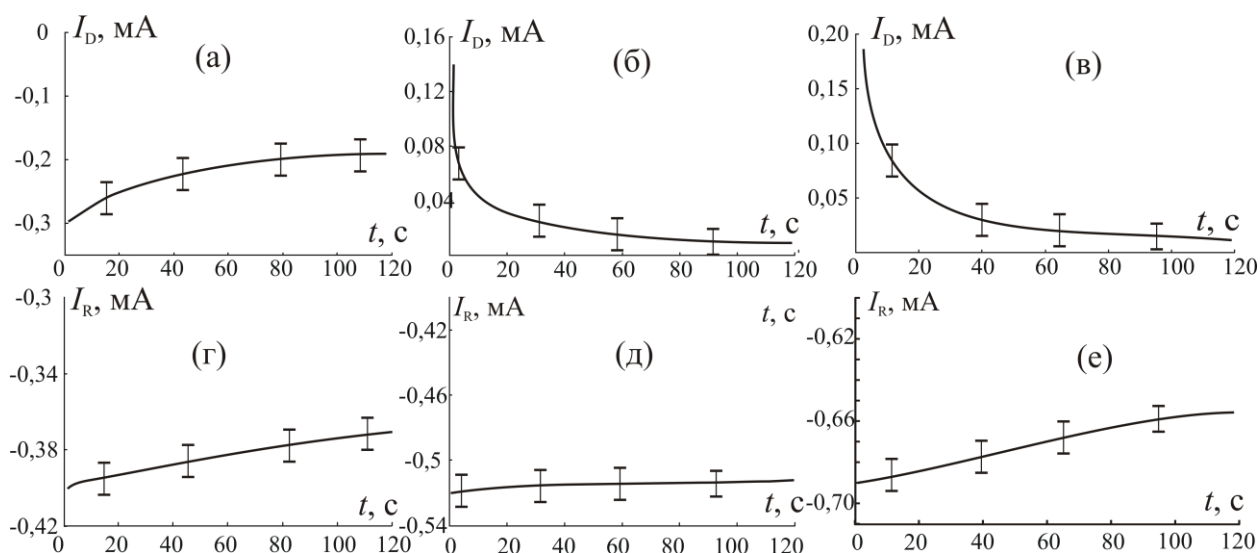


Рис. 4.7. Хроноамперограммы дискового Cu15Zn-электрода (а, б, в) и токи кольцевого Cu-электрода (г, д, е) при $t_D = 60$ с; $E_D = -0,50$ (а, г), $-0,17$ (б, д) и $0,10$ В (в, е) в $0,1$ М КОН

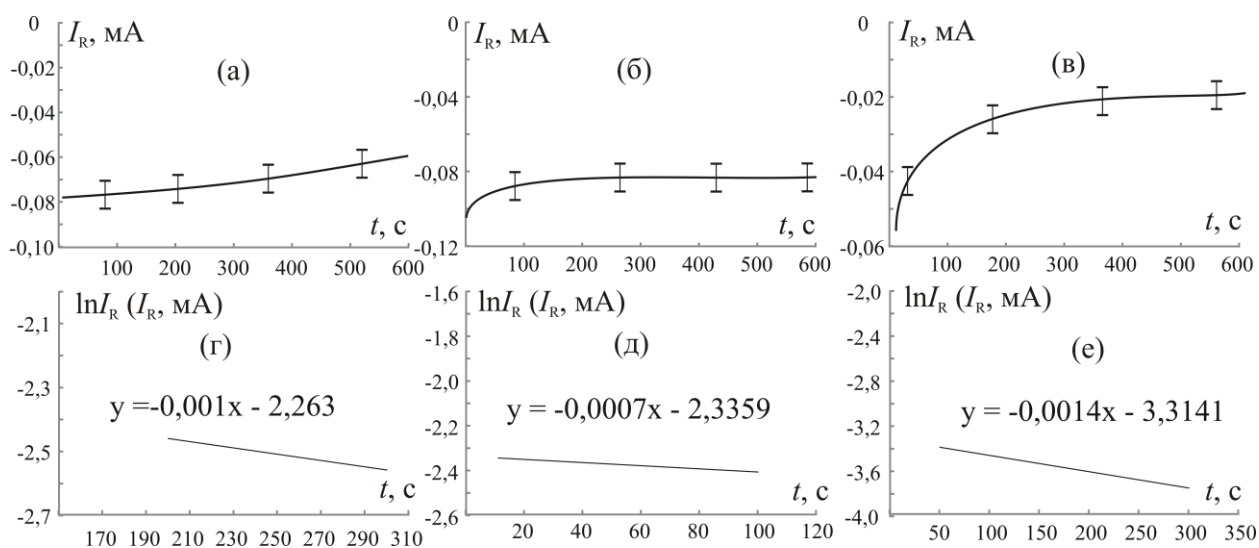


Рис. 4.8. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода, полученные в $0,1$ М КОН после поляризации Cu15Zn-диска в течение $t_D=60$ с при $E_D = -0,30$ (а, г), $-0,17$ (б, д) и $0,10$ В (в, е), представленные в обычных (а, б, в) и критериальных для ситуации А координатах (г, д, е)

В полулогарифмических координатах, критериальных для данной ситуации, удастся получить достаточно протяженные линейные участки (рис. 4.8 г, д, е). Наклон этих участков в соответствии с (3.46) определяет константу химического растворения оксида, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – ток химического растворения оксида $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$. Далее по (3.9) можно рассчитать ток анодного окисления меди с образованием растворимых

частиц $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}$, а затем по (3.8) – ток анодного оксидообразования $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$.

Полученные значения парциальных токов представлены на рис. 4.9.

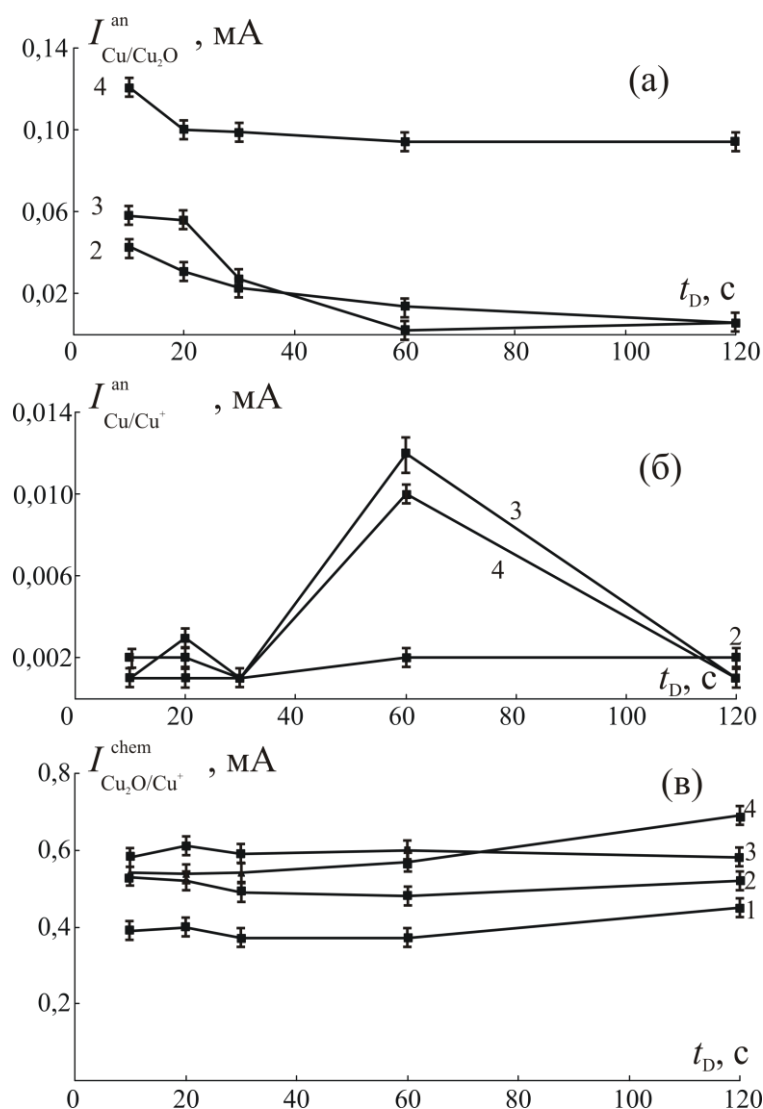


Рис. 4.9. Зависимости тока оксидообразования (а), тока активного растворения меди (б) и тока химического растворения оксидной пленки (в) от времени поляризации Cu15Zn-диска при $E_D = -0,50$ (1), $-0,17$ (2), $-0,12$ (3), $0,10$ В (4)

Как и на Cu-дисковом электроде, при потенциалах области I, где термодинамическое окисление меди невозможно, токи анодного оксидообразования и активного растворения отсутствуют (рис. 4.9 а, б), но ток химического растворения оксида надежно регистрируется (рис. 4.9в). Это указывает на возможность химического доокисления свободной поверхности электрода после отключения поляризации диска с образованием оксида Cu(I).

При потенциалах области II токи оксидообразования (рис. 4.9а) заметно преобладают над токами активного растворения (рис. 4.9б). Еще большие значения парциального тока оксидообразования характерны для области потенциалов III, где формируется оксид CuO. Однако в областях II и III весьма значителен и ток химического растворения оксида. Тем не менее, константа скорости химического растворения оксида, сформированного на сплаве (табл. 4.4), по порядку величины вполне согласуются с данными, полученными на Cu-ВДЭСК (рис. 4.4г).

Таблица 4.4.

Константа химического растворения оксида Cu(I) $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}} \cdot 10^7, \text{ c}^{-1}$ для различных потенциалов E_D и продолжительности поляризации t_D Cu15Zn-диска

$E_D, \text{ В}$ $t_D, \text{ с}$	-0,50	-0,17	-0,12	0,10
10	5,56±0,18	7,56±0,22	8,27±0,49	7,72±0,18
20	5,70±0,20	7,42±0,19	8,42±0,44	7,67±0,34
30	5,28±0,13	6,99±0,41	8,42±0,34	7,7±0,19
60	5,28±0,10	6,85±0,55	8,56±0,15	8,12±0,22
120	6,42±0,34	7,42±0,60	8,27±0,22	9,84±0,24

Обратимся теперь к ситуации Б. Она реализуется, если за время поляризации диска оксидная фаза не достигла стандартной термодинамической активности, равной единице. В результате после отключения поляризации диска ток кольца не спадает, а увеличивается по амплитуде (рис. 4.10 а, б, в), отражая химическое доокисление свободной поверхности меди следами молекулярного кислорода. Согласно уравнению (3.55) линеаризация наблюдается в координатах $I-t^{1/2}$ (рис. 4.10 г, д, е). Через вспомогательные параметры γ и β рассчитаны значения константы химического роста оксида Cu(I) $k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ и термодинамической активности $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$, оксида Cu(I) анодно сформированного на дисковом Cu15Zn-электродe (табл. 4.5).

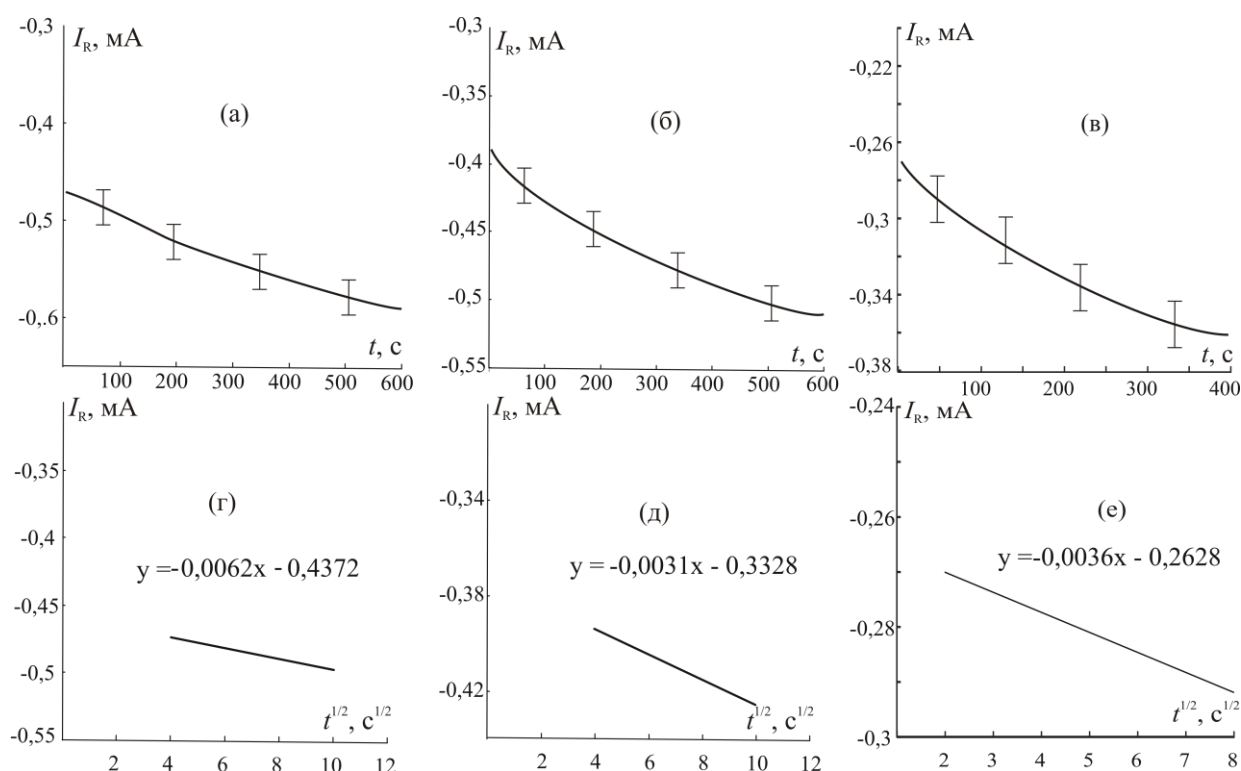


Рис. 4.10. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода после поляризации Cu15Zn-диска в течение $t_D = 60$ с при $E_D = -0,17$ (а, г), $-0,12$ (б, д) и $0,10$ В (в, е) в $0,1$ М KOH, представленные в обычных (а, б, в) и критериальных для ситуации Б координатах (г, д, е)

Таблица 4.5.

Константа химического окисления $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ и термодинамическая активность оксидной фазы $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ для различных потенциалов и времен поляризации Cu15Zn-диска

$E_D, \text{В}$	$-0,17$		$-0,12$		$0,10$	
$t_D, \text{с}$	$k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$	$k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$	$k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$
10	$0,82 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$	$5,76 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,04$
20	$0,65 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,01$	$4,74 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,01$
30	$0,80 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,02$	$9,51 \pm 0,09$	$0,86 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,09$	$0,46 \pm 0,02$
60	$0,42 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$19,84 \pm 0,1$	$0,92 \pm 0,07$	$1,40 \pm 0,10$	$0,46 \pm 0,03$
120	$8,00 \pm 0,30$	$0,89 \pm 0,4$	$8,32 \pm 0,08$	$0,89 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,01$

Расчетные значения активности действительно оказались меньше единицы в соответствии с теоретическими предположениями. Показательно,

что константа химического окисления меди превышает константу химического растворения оксида, что согласуется с наблюдаемым ростом тока кольца, связанным с химическим доокислением свободной от оксида поверхности диска после отключения его поляризации.

На сплаве Cu15Zn, по сравнению с чистой медью, парциальные токи электрохимических процессов снижены, тогда как химических – напротив, заметно повышены. Особенно ярко эффект увеличения проявляется в значении константы скорости химического доокисления подложки следами молекулярного кислорода в щелочном растворе. К примеру, при $E_D = -0,17$ В на момент $t_D = 30$ с значения $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ на Cu и Cu15Zn составляют $(5,08 \pm 1,12) \cdot 10^{-7}$ и $(0,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно; для других значений t_D и E_D ситуация аналогична.

4.3. Расчет кинетических параметров с учетом площади оксидной фазы

Применим несколько иной подход к математической обработке экспериментальных результатов, касающихся хроноамперограмм кольцевого электрода после отключения поляризации медного или латунного диска. Контролирующую стадию можно определить с использованием критериальных координат, полученных из анализа характера изменений реакционной площади и представленных в табл. 3.3. После определения контролирующей стадии следует применить соответствующее уравнение для расчета характерных параметров.

В случае А, когда ток кольцевого Cu-электрода снижается во времени после отключения поляризации диска, удастся надежно выделить линейные участки (рис. 4.11) в координатах, критериальных для лимитирующей химической реакции растворения оксида*. В этом случае выполняется уравнение (3.69), позволяющее определить сумму параметров $(c + d)$, имеющих смысл констант скоростей химического роста оксида и его

*Доверительные интервалы экспериментальных значений токов весьма малы, а потому не нанесены на график, представленный в полулогарифмических координатах.

химического растворения. Поскольку эти параметры не зависят от времени поляризации дискового электрода, с привлечением (3.76) можно рассчитать значения всех трех параметров, включая a , имеющий смысл константы скорости анодного оксидообразования.

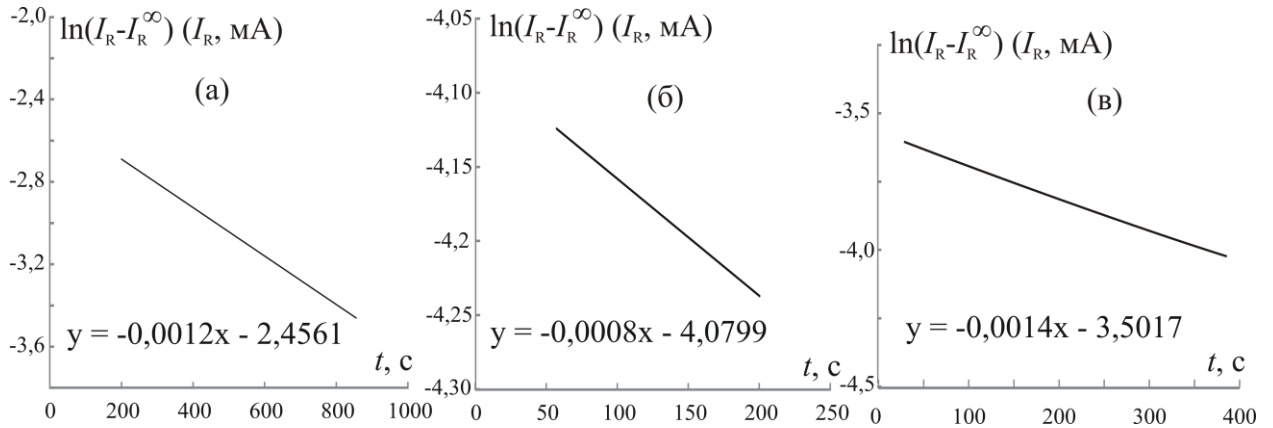


Рис. 4.11. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода после поляризации Cu-диска в 0,1 М КОН в течение $t_D = 120$ с при $E_D = -0,30$ (а); $-0,17$ (б) и $0,10$ В (в) в координатах, критериальных для химического растворения оксида Cu(I)

Алгоритм расчета следующий. Сопоставим уравнения (3.76), записанные для двух произвольных, но разных времен поляризации t_{D1} и t_{D2} :

$$\frac{I_{R1}^{\infty}}{I_{R1}(t \rightarrow t_{D1})} = \frac{c}{c+d} \cdot \frac{1}{1 - e^{-(a+c)t_{D1}}} \quad (4.1)$$

$$\frac{I_{R2}^{\infty}}{I_{R2}(t \rightarrow t_{D2})} = \frac{c}{c+d} \cdot \frac{1}{1 - e^{-(a+c)t_{D2}}} \quad (4.2)$$

Здесь длительность поляризации t_{D1} , t_{D2} задана условиями эксперимента, токи кольца I_{R1}^{∞} , I_{R2}^{∞} определены графическим анализом $I_R(t)$ зависимости, токи $I_{R1}(t \rightarrow t_{D1})$, $I_{R2}(t \rightarrow t_{D2})$ и сумма $(c+d)$ найдены из той же зависимости, но представленной в критериальных координатах (рис. 4.11).

Разделим (4.1) на (4.2):

$$\frac{I_{R1}^{\infty}}{I_{R1}(t \rightarrow t_{D1})} \cdot \frac{I_{R2}(t \rightarrow t_{D2})}{I_{R2}^{\infty}} = \frac{1 - e^{-(a+c)t_{D2}}}{1 - e^{-(a+c)t_{D1}}} \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) позволяет, оперируя сугубо опытными данными, численно рассчитать сумму ($a + c$). Подставив это значение в любое из уравнений (4.1) или (4.2), можно найти параметр c , и затем – параметр d . Результаты расчетов представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6.

Параметры анодного оксидообразования a , химического оксидообразования c и химического растворения оксидной фазы d для различных потенциалов поляризации дискового Cu-электрода E_D (случай А)

E_D , В	–0,17	–0,12	–0,50	0,00	0,10	0,20
$a \cdot 10^3$, с ^{–1}	1,60±0,20	7,00±0,14	3,00±0,06	4,10±0,08	1,40±0,04	1,80±0,03
$c \cdot 10^5$, с ^{–1}	2,10±0,31	8,71±0,19	7,71±0,14	3,16±0,06	0,31±0,01	0,16±0,01
$d \cdot 10^3$, с ^{–1}	1,62±0,22	1,67±0,02	2,90±0,05	4,03±0,08	1,50±0,05	1,84±0,03

Анализируя полученные данные, можно отметить несколько интересных особенностей. Во-первых, это схожий характер изменения с потенциалом параметров a и c , характеризующих соответственно анодный и химический рост оксида Cu(I). Так, максимальное значение параметров a и c наблюдается при $E_D = -0,12$ В, практически совпадающем с потенциалом максимума на вольтамперограмме дискового Cu-электрода. Во-вторых, происходит увеличение параметра d , характеризующего химическое растворение оксидной пленки, причем при потенциалах, отвечающих минимуму тока на вольтамперограмме. Наконец, сумма ($a + c$) заметно превышает величину параметра d , как то изначально предполагалось в теоретическом анализе (Глава 3).

Обратимся теперь к результатам, отвечающим случаю Б, для которого характерно увеличение тока кольцевого электрода во времени после отключения его поляризации и окончания этапа анодного роста этого оксида Cu(I). Спрямление I_R, t -зависимости происходит теперь в полулогарифмических координатах (3.70), критериальных для реакции химического окисления свободной поверхности дискового электрода (рис. 4.12).

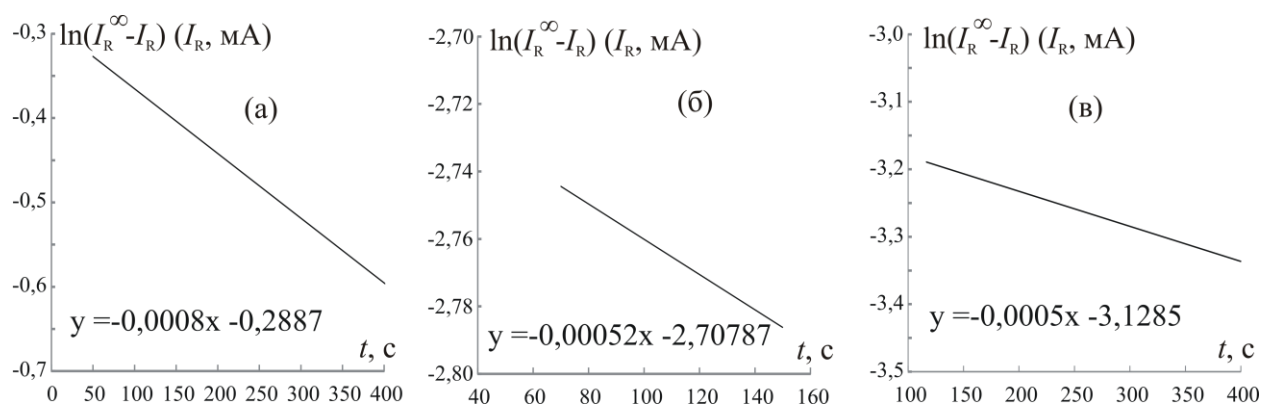


Рис. 4.12. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода после поляризации Cu-диска в 0,1 М КОН в течение $t_D = 120$ с при $E_D = -0,17$ (а), $-0,12$ (б) и $0,00$ В (в) в координатах, критериальных для химического роста оксида Cu(I)

Применение изложенного выше подхода к графической и математической обработке по уравнениям (4.1)-(4.3) позволило и в этом случае получить набор параметров, характеризующих константы скорости парциальные процессов (табл. 4.7).

Таблица 4.7.
Параметры анодного оксидообразования a , химического оксидообразования c и химического растворения оксидной фазы d для различных потенциалов поляризации дискового Cu-электрода E_D (случай Б)

E_D , В	-0,17	-0,12	-0,50	0,00
$a \cdot 10^3$, с ⁻¹	1,20±0,21	0,90±0,18	0,20±0,08	1,30±0,21
$c \cdot 10^5$, с ⁻¹	11,30±0,91	1,08±0,19	0,64±0,10	2,64±0,22
$d \cdot 10^3$, с ⁻¹	1,25±0,23	0,86±0,15	0,74±0,12	1,30±0,09

Принципиально, что параметр a при всех потенциалах, где наблюдался случай Б, заметно меньше, чем при тех же потенциалах в случае А. Значит, можно полагать, что анодное окисление действительно протекает теперь с пониженной скоростью, в результате поверхность в меньшей степени покрывается оксидом за период анодной поляризации. Как результат, после отключения поляризации возможно доокисление свободной поверхности по химическому маршруту. Снизилась и значения параметра d , ответственного за химическое растворение оксидной пленки, что, возможно, явилось

отражением уменьшения суммарного количества оксида, сформированного по обоим маршрутам – и анодному, и химическому. Тем не менее, сумма ($a + c$) по-прежнему превышает параметр d , иными словами: сумма констант скоростей анодного и химического оксидообразования все же выше константы скорости химического растворения оксида.

Перейдем к результатам, полученным на латунном дисковом электроде. Следует отметить, что кардинального изменения характера процессов не происходит. В случае А (снижение I_R во времени после прекращения поляризации диска) удастся выделить линейные участки в координатах, критериальных для химической реакции растворения оксидной пленки (рис. 4.13) и получить ряд кинетических параметров, характеризующих константы скоростей парциальных процессов (табл. 4.8).

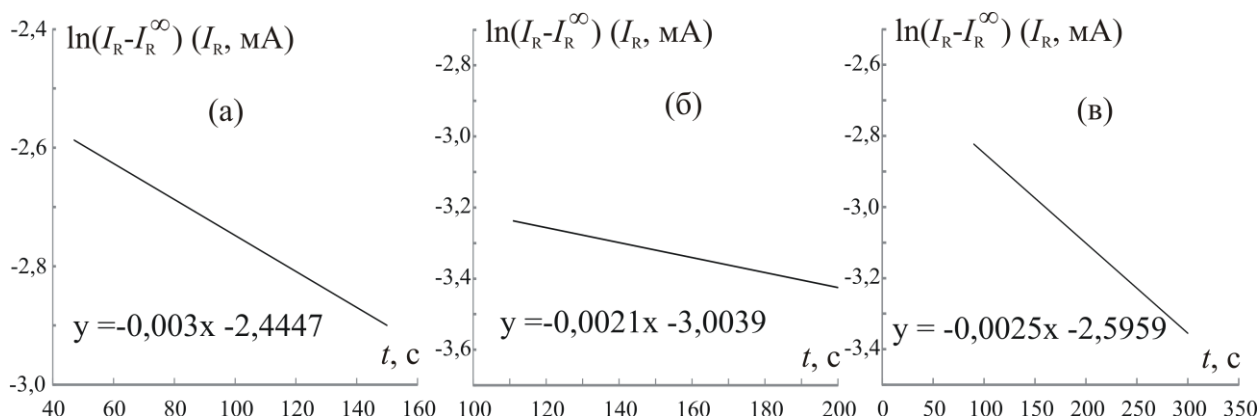


Рис. 4.13. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода после поляризации Cu15Zn-диска в 0,1 М КОН в течение $t_D = 120$ с при $E_D = -0,30$ (а); $-0,17$ (б) и $0,10$ В (в) в координатах, критериальных для химического растворения оксида Cu(I)

Таблица 4.8.

Параметры анодного оксидообразования a , химического оксидообразования c и химического растворения оксидной фазы d для различных потенциалов поляризации дискового Cu15Zn-электрода E_D (случай А)

E_D , В	$-0,17$	$-0,12$	$0,10$
$a \cdot 10^3$, c^{-1}	$2,20 \pm 0,44$	$1,71 \pm 0,18$	$2,22 \pm 0,22$
$c \cdot 10^5$, c^{-1}	$8,21 \pm 0,84$	$2,62 \pm 0,29$	$4,14 \pm 0,42$
$d \cdot 10^3$, c^{-1}	$2,02 \pm 0,20$	$1,64 \pm 0,19$	$2,19 \pm 0,22$

Значения параметров a , c и d во многом схожи с полученными на Cu-электроде в случае А, что еще раз подтверждает предположение о практически полном обесцинковании поверхности сплава даже в щелочном растворе, причем без предварительного этапа СР.

В случае Б (ток I_R нарастает во времени) зависимости от времени тока кольцевого Cu-электрода, зарегистрированные после отключения поляризации дискового Cu15Zn-электрода, линейризуются в координатах, критериальных для химического роста оксидной пленки (рис. 4.14). Рассчитанные кинетические параметры представлены в табл. 4.9. Показательно, что в данном случае все параметры, наблюдаемые на латунном дисковом электроде, немного снижены по сравнению со случаем А.

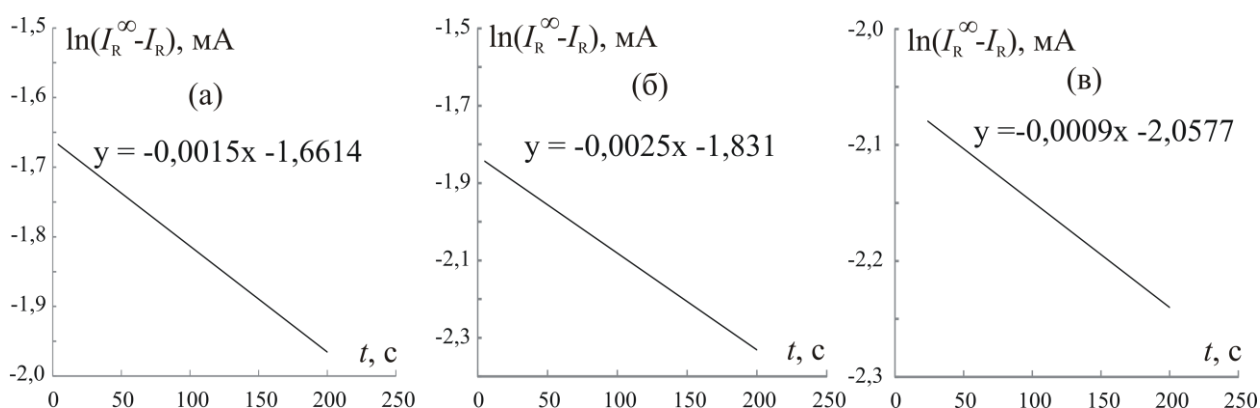


Рис. 4.14. Хроноамперограммы кольцевого Cu-электрода после поляризации Cu15Zn-диска в 0,1 М КОН в течение $t_D = 120$ с при $E_D = -0,30$ (а); $-0,17$ (б) и $0,10$ В (в) в координатах, критериальных для химического роста оксида Cu(I)

Таблица 4.9.

Параметры анодного оксидообразования a , химического оксидообразования c и химического растворения оксидной фазы d для различных потенциалов поляризации дискового Cu15Zn-электрода E_D (случай Б)

E_D , В	-0,17	-0,12	0,10
$a \cdot 10^3$, с ⁻¹	1,01±0,11	1,01±0,1	1,01±0,1
$c \cdot 10^5$, с ⁻¹	2,82±0,32	2,60±0,28	3,25±0,33
$d \cdot 10^3$, с ⁻¹	1,89±0,23	1,69±0,18	1,95±0,20

Подводя итоги результатов хроноамперометрии ВДЭСК, можно сделать следующие заключения:

– При анодном окислении вращающихся дисковых Cu- и Cu15Zn-электродов в щелочной среде протекают четыре основных парциальных процесса: собственно анодное оксидообразование; химическое растворение оксида Cu(I) в щелочной среде; анодное растворение меди на свободных участках с образованием растворимых продуктов окисления; химическое окисление меди с образованием оксида Cu(I).

– При всех потенциалах Cu-диска парциальный ток оксидообразования в целом повторяет форму вольтамперограммы и заметно превышает токи активного растворения меди и химического растворения оксида. На Cu15Zn максимальные значения характерны именно для тока химического растворения оксида при любых потенциалах диска.

– Парциальный ток активного растворения меди существенно возрастает в области потенциалов формирования оксида Cu(II), отражая его пористую структуру. Напротив, парциальный ток растворения оксида Cu(I) уменьшается, характеризуя довольно высокую коррозионную устойчивость пленки сложного состава Cu₂O/CuO. На Cu15Zn в области потенциалов формирования оксида Cu(II) заметно увеличивается ток оксидообразования, в то время как ток активного растворения остается пренебрежимо малым.

– Значения констант скоростей химического растворения оксида $k_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$ и его химического роста $k_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ для чистой меди сопоставимы. Поэтому при коррозионном окислении меди, которое наступает вслед за этапом анодного окисления, могут быть реализованы две различные по физическому смыслу ситуации.

В рамках первой (случай А) оксид, уже достигший достаточной толщины в ходе анодной поляризации, а потому характеризуемый единичной активностью к моменту выключения поляризации дискового электрода, склонен к химическому растворению в щелочной среде, ток кольца при этом снижается.

Во второй ситуации (случай Б) оксид Cu(I) , сформировавшийся в течение анодной поляризации диска, не достигает единичной активности. Как следствие, после отключения поляризации происходит химическое доокисление меди с утолщением оксидной пленки. Преобладает рост оксида по химическому маршруту с диффузионным контролем, причем количество ионов Cu^+ , поступающих в раствор, нарастает во времени, что и фиксируется кольцом,

Для сплава Cu15Zn уже наблюдается значительное повышение константы скорости химического роста оксида $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ по сравнению с константой скорости химического растворения $k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$, из-за чего более типична ситуация Б.

— дополнив теоретический анализ представлениями об изменениях реакционной площади, по характеру зависимости $I_R(t)$ после отключения поляризации диска удастся определить кинетику протекающих на нем процессов. В случае А контролирующим процессом как на меди, так и на латуни, является химическая реакция растворения оксида Cu(I) с образованием гидроксикомплексов $\text{Cu(OH)}_j^{(j-1)-}$, тогда как в случае Б – химическая реакция окисления свободной поверхности дискового электрода следами молекулярного кислорода с образованием оксида Cu(I) .

ГЛАВА 5. АНОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Zn СПЛАВАХ С ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

5.1. Формирование вакансионно-дефектного поверхностного слоя в сплавах Cu-Zn

В деаэрированном кислом хлоридсодержащем растворе получена серия вольтамперограмм на меди, цинке и их сплавах (рис. 5.1). Для цинка характерен резкий подъем тока уже при $-0,70$ В, тогда как для меди и ее сплавов с цинком заметный рост тока начинается лишь при потенциалах выше $0,15$ В. По мере увеличения концентрации цинка в сплаве потенциал, при котором начинается резкое увеличение тока, незначительно смещается в отрицательную сторону.

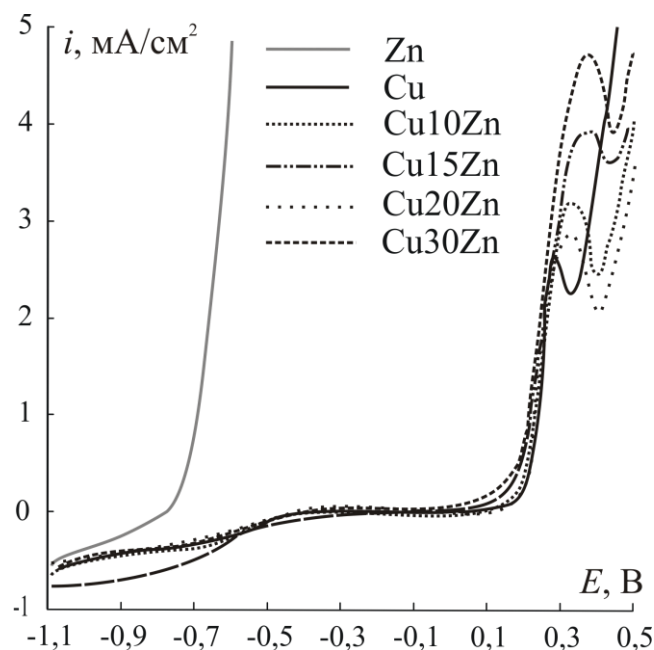


Рис. 5.1. Вольтамперограммы меди, цинка и медно-цинковых сплавов в деаэрированном $0,01$ М HCl + $0,09$ М KCl; $dE/dt = 1$ мВ/с

При потенциале $\sim 0,20$ В начинается резкий рост тока, амплитуда которого в максимуме довольно высока. С ростом концентрации цинка как потенциал, так и ток пика растет. Наблюдаемое увеличение тока скорее всего обусловлено образованием CuCl по реакции:



равновесный потенциал которой при $c_{\text{Cl}^-} = 0,1$ М составляет 0,196 В. Рост амплитуды тока в пике по мере увеличения N_{Zn} может быть связан как с ростом истинной поверхности электрода вследствие повышения его шероховатости, так и с ростом электрохимической активности структурно-разупорядоченной меди, оставшейся на поверхности Cu-Zn сплавов после селективного растворения цинка.

Потенциостатическое селективное растворение сплавов Cu-Zn всех составов проводили при трех потенциалах, обеспечивающих условия термодинамической стабильности меди и равных $-0,1$; $0,0$ и $0,1$ В. Полученные на всех сплавах хроноамперограммы демонстрируют резкий спад тока до стационарных фоновых значений уже в первые секунды после начала поляризации. Это отражает практически полное обеднение поверхностной зоны сплава по электроотрицательному компоненту, в данном случае по цинку. Заряд q_{CP} , пропущенный за 60 секунд поляризации, увеличивается с ростом потенциала CP и объемной концентрации цинка в сплаве (табл. 5.1), но лишь пока $N_{\text{Zn}} \leq 20$ ат. %.

На хроноамперограммах, перестроенных в коттрелевских координатах, наблюдаются линейные участки при $t \geq 6$ с (рис. 5.2), что подтверждает твердофазно-диффузионную природу затруднений, обнаруженную и в [5, 6, 78]. По формулам (1.27) и (1.29) рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии \tilde{D} в поверхностной зоне сплавов, а также мольная доля вакансий N_{\square} (табл. 5.1). Кроме того, в рамках данной модели проведена оценка толщины диффузионной зоны δ по уравнению [5, 6]:

$$\delta(t) = N_{\square} \tilde{D}^{1/2} t^{1/2} / \gamma. \quad (5.2)$$

Сопоставляя данные табл. 5.1 и 1.1, можно отметить, что концентрация вакансий, возникших в результате преимущественного растворения цинка из сплава, значительно превышает равновесные значения.

Таблица 5.1.

Плотность заряда q_{CP} в ходе CP сплавов Cu-Zn при различных потенциалах E_{CP} ; коэффициент взаимодиффузии компонентов \tilde{D} ; мольная доля сверхравновесных вакансий N_{\square} и протяженность диффузионной зоны δ на момент окончания 60-секундного этапа CP

Сплав	E_{CP} , В	q_{CP} , мКл см ⁻²	$\tilde{D} \cdot 10^{14}$, см ² с ⁻¹	$N_{\square} \cdot 10^3$	δ , нм
Cu10Zn	-0,1	2,53	0,08	0,33	1,20
	0,0	2,85	0,14	0,54	2,61
	0,1	3,30	0,21	0,81	4,79
Cu15Zn	-0,1	3,10	0,72	1,89	13,80
	0,0	5,60	1,63	4,26	46,81
	0,1	7,30	3,14	8,23	125,52
Cu20Zn	-0,1	7,90	1,41	2,79	19,74
	0,0	10,30	3,46	6,80	75,37
	0,1	17,70	6,71	13,20	203,74
Cu30Zn	-0,1	3,90	0,14	0,19	0,14
	0,0	5,90	0,79	1,04	1,79
	0,1	4,00	1,53	2,01	4,81

Для всех сплавов с ростом потенциала CP увеличивается концентрация сверхравновесных вакансий, коэффициент взаимодиффузии компонентов в поверхностной зоне сплава и ее толщина. Тот же эффект оказывает и повышение N_{Zn} ; исключение составляет лишь сплав Cu30Zn, где все параметры снижаются почти до значений, характерных для Cu10Zn. Возможных причин подобного поведения может быть несколько. Известно, в частности [81, 82], что массоперенос цинка при CP α -латуни реализуется не только по объемному маршруту, через тело кристаллитов, но включает и зернограничную компоненту, причем последняя преобладает. Соотношение между объемным и зернограничным потоками связано с составом сплава сложным образом. Возможно, в сплаве с $N_{Zn} = 30$ ат.% вклад массопотока цинка по границам кристаллитов минимален, вследствие чего скорость анодного окисления занижена. Показательно, что по данным [144, 145]

именно сплав Cu30Zn характеризуется наиболее упорядоченной кристаллической структурой.

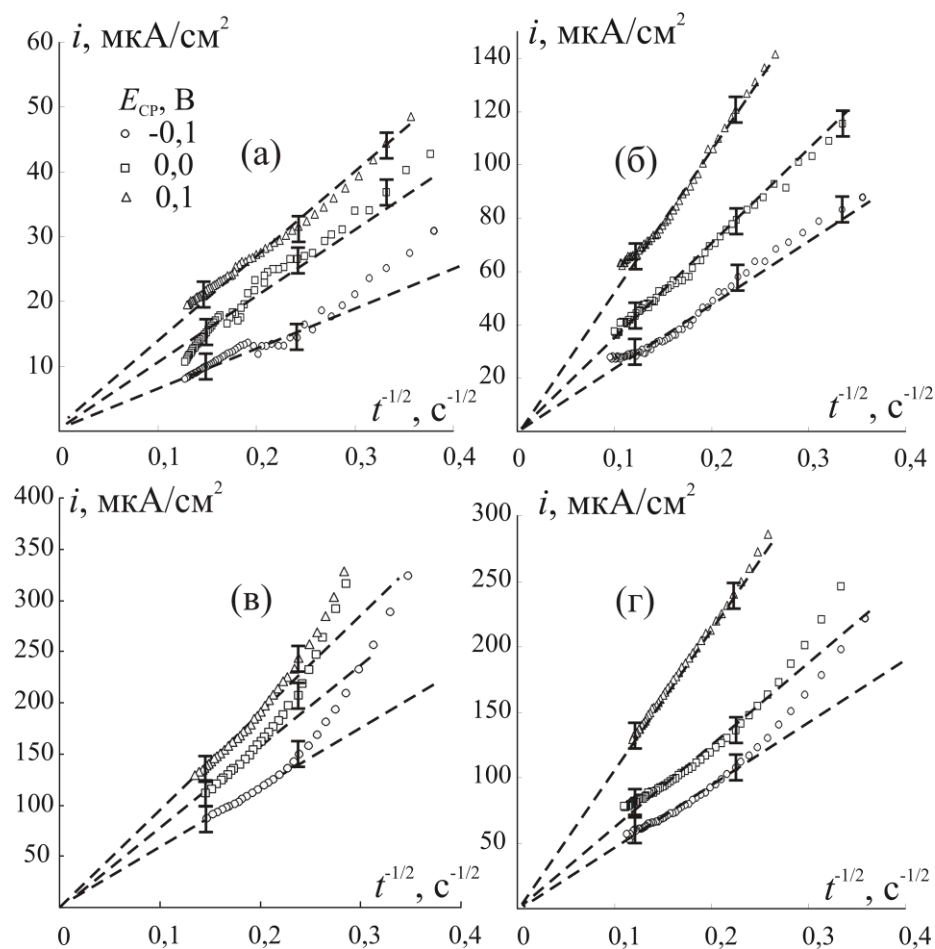


Рис. 5.2. Анодные хроноамперограммы Cu10Zn (а), Cu15Zn (б) и Cu20Zn (в) Cu30Zn (г) в деаэрированном 0,01 М HCl + 0,09 М KCl в коттрелевских координатах

5.2. Оксидообразование на сплавах Cu-Zn с вакансионно-дефектным поверхностным слоем

Обратимся вначале к вольтамперограммам латуней различного состава, полученным в водном щелочном деаэрированном растворе без предварительного СР (рис. 5.3, сплошные линии). На анодной части вольтамперограммы можно выделить два основных пика – А1 и А2 при потенциалах $-0,17$ и $0,20$ В, отвечающие образованию оксидов Cu(I) и Cu(II). Потенциалы пиков практически не зависят от состава сплавов и совпадают с аналогичными параметрами, полученными на меди [17, 20-22].

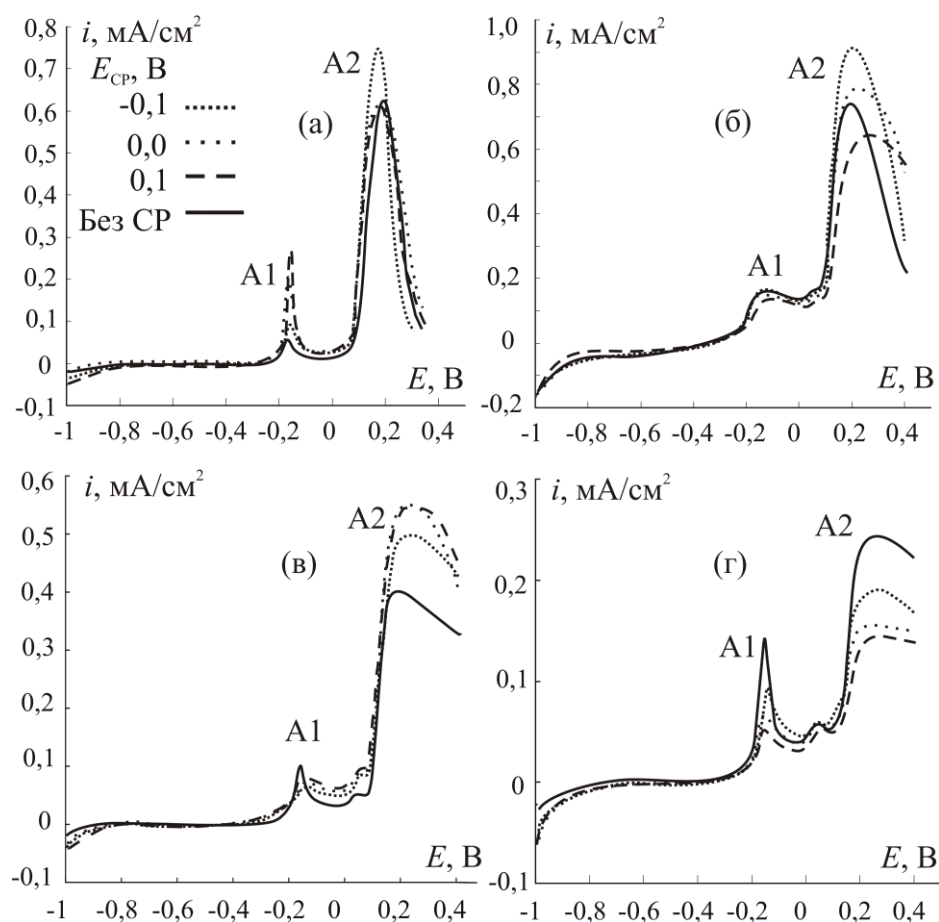


Рис. 5.3. Анодные вольтамперограммы Cu10Zn (а), Cu15Zn (б), Cu20Zn (в) и Cu30Zn (г) в деаэрированном 0,1 М КОН без предварительного СР и после СР при различных потенциалах E_{CP} ; $dE/dt = 10$ мВ/с

Амплитуда пика А2 заметно выше, чем А1, что косвенно свидетельствует о формировании более толстого слоя CuO, чем Cu₂O. В целом, высота пика А1 увеличивается, а пика А2, напротив, уменьшается с ростом содержания цинка в латуни. Отметим, что вольтамперограмма, полученная на стационарном Cu15Zn электроде (рис. 5.3б), практически совпадает с вольтамперограммой, полученной на вращающемся дисковом электроде (рис. 4.6). Повторяется даже появление между пиками А1 и А2 едва заметного дополнительного максимума, амплитуда которого увеличивается с ростом концентрации цинка. Поскольку потенциалы образования оксидов цинка расположены в гораздо более отрицательной области, следует полагать, что определенную роль здесь играет структурная разупорядоченность меди, повышающаяся с исходной концентрацией цинка

в объеме сплава. Дополнительные исследования природы этого пика не проводили.

При переходе к анодно модифицированным, при разных E_{CP} , сплавам форма вольтамперограмм в щелочной среде в целом не меняется (рис. 5.3). Потенциалы формирования оксидов на всех сплавах практически не зависят от потенциала предварительного CP, а значит, уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя. Увеличение амплитуды тока с ростом потенциала CP сплава прослеживается лишь для пика A1 на Cu10Zn (рис. 5.3а), а также пика A2 на Cu20Zn (рис. 5.3в). На сплаве Cu15Zn сколь-либо систематичное влияние предварительной анодной обработки на токи в пиках отсутствует (рис. 5.3б), а на сплаве Cu30Zn наблюдается даже снижение высоты обоих анодных пиков с ростом потенциала CP (рис. 5.3г).

Следует иметь в виду, что различия в величине токов могут быть обусловлены изменением шероховатости поверхности электрода или токовой эффективности самого процесса оксидообразования.

Оценка шероховатости поверхности в ходе селективного растворения латуней проведена при помощи *in situ* измерения полного импеданса на границе электрод/раствор до CP (после катодной подготовки поверхности), а затем после 60-секундного и 600-секундного периодов CP. По результатам импедансометрии с использованием последовательно-параллельной схемы рассчитана удельная емкость C на границе сплав/раствор, отнесенная к геометрической поверхности электрода (рис. 5.4).

Обнаружено, что удельная емкость исходной поверхности, а значит, шероховатость и истинная поверхность сплавов C_0 немного увеличивается с ростом концентрации цинка. Таким образом, уже после катодной подготовки шероховатость разных сплавов неодинакова.

После процедуры CP (60 с) емкость, а значит и шероховатость поверхности латуни заметно возрастает. Увеличение продолжительности CP, как правило, приводит к еще большему росту емкости. Типичный пример

таких изменений представлен на сплаве Cu15Zn (рис. 5.4б). Тем не менее, на сплавах Cu10Zn при $E_{CP} = -0,1$ В (рис. 5.4а) и Cu30Zn при $E_{CP} = -0,1$ и 0,0 В (рис. 5.4в) происходит некоторое выравнивание поверхности при увеличении длительности периода СР.

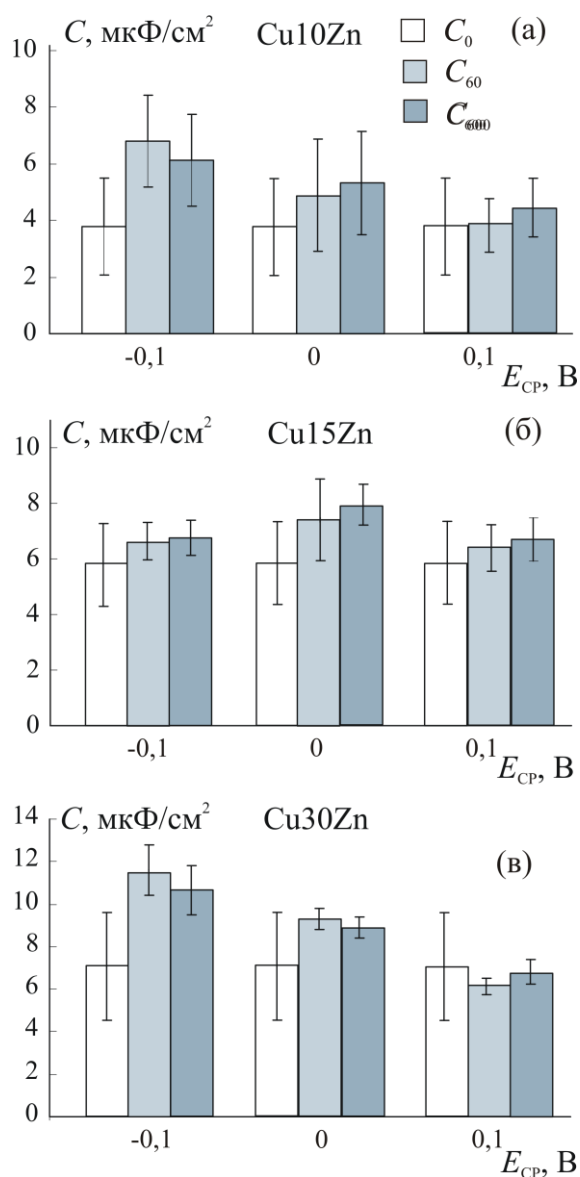


Рис. 5.4. Емкость на границе сплавов Cu10Zn (а), Cu15Zn (б) и Cu30Zn (в) с раствором 0,01 М HCl + 0,09 М KCl до СР (C_0), после 60 с (C_{60}) и после 600 с СР (C_{600})

Для количественной характеристики изменения шероховатости поверхности в ходе 60-секундного СР можно использовать отношение C_{60}/C_0 . Численные значения этого отношения приведены в табл. 5.2. Видно, что повышение потенциала СР, как правило, приводит к некоторому снижению

отношения C_{60}/C_0 , тем не менее, обнаруженные изменения лишь незначительно превышают предел погрешности измерений. Это означает, что изменение шероховатости поверхности сплавов едва ли служит основной причиной изменения пиковых токов на вольтамперограммах.

Таблица 5.2.

Изменение емкости границы раздела электрод/раствор C_{60}/C_0 в ходе 60-секундного СР при различных потенциалах $E_{\text{СР}}$; токовая эффективность оксидообразования ψ и толщина L оксидных пленок Cu(I) и Cu(II), сформированных на Cu,Zn-сплавах после предварительной анодной модификации их поверхности

Сплав	$E_{\text{СР}}, \text{В}$	C_{60}/C_0	Cu ₂ O ($E = -0,17 \text{ В}$)		CuO ($E = 0,20 \text{ В}$)	
			$\psi, \%$	$L, \text{нм}$	$\psi, \%$	$L, \text{нм}$
Cu10Zn	Без СР	—	99	4,7	71	18,1
	-0,1	1,8	100	3,0	68	11,4
	0,0	1,3	100	4,4	65	13,1
	0,1	1	100	3,3	62	26,8
Cu15Zn	Без СР	—	100	17,4	67	27,2
	-0,1	1,1	100	11,9	50	17,7
	0,0	1,3	99	9,4	54	18,8
	0,1	1,1	100	11,7	49	16,6
Cu20Zn	Без СР	—	99	7,6	64	20,1
	-0,1	—	100	9,6	87	26,2
	0,0	—	100	7,3	78	29,7
	0,1	—	100	7,9	68	22,8
Cu30Zn	Без СР	—	69	6,9	83	11,1
	-0,1	1,6	71	2,1	87	6,6
	0,0	1,3	58	2,1	85	7,8
	0,1	0,9	69	3,3	80	9,9

Еще одним, но уже *ex situ* методом наблюдения за изменением поверхности, является атомно-силовая сканирующая микроскопия. Фотографии, полученные сканированием участков ($2 \times 2 \text{ мм}^2$) поверхности сплавов Cu15Zn и Cu30Zn до СР, а также после при $E_{\text{СР}} = 0,0 \text{ В}$ в течение 60 с, представлены в виде 3D-изображений на рис. 5.5. На исходной поверхности образцов из-за их механической полировки присутствуют

различные микронеровности (рис. 5.5а, б). После СР появляются углубляющиеся каналы и отдельные выемки (рис. 5.5в, г).

Математическая обработка АСМ-изображений позволила определить, что истинная площадь поверхности сплавов Cu15Zn и Cu30Zn возрастает после СР не более чем в 1,1 раза, что качественно вполне согласуется с данными импедансометрии.

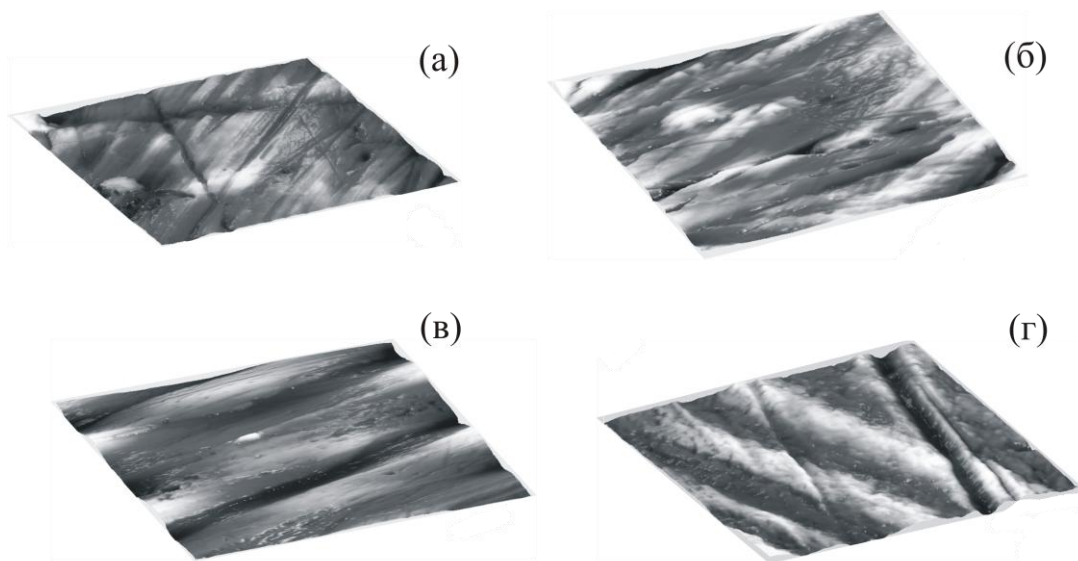


Рис. 5.5. АСМ-фотографии поверхности ($2 \times 2 \text{ мм}^2$) сплавов Cu15Zn (а, в) и Cu30Zn (б, г) после механической полировки (а, б), 60-секундного СР (в, г) при $E_{\text{СР}} = 0,0 \text{ В}$ в $0,01 \text{ М НСl} + 0,09 \text{ М КСl}$

Непосредственно после процедуры СР сплавы переносили в щелочной раствор для проведения анодного оксидообразования. Анодные хроноамперограммы, полученные в щелочном растворе при потенциале роста оксида Cu(I), характеризуются довольно быстрым монотонным спадом тока (рис. 5.6). Заряд в этих опытах поддерживался постоянным для обеспечения определенной толщины оксида.

При потенциалах формирования оксида Cu(II) плотности токов на хроноамперограммах заметно выше (рис. 5.7), чем при потенциалах формирования оксида Cu(I), в результате удастся вырастить более толстые оксидные слои. На сплавах Cu15Zn и Cu20Zn наблюдается характерный

нуклеационный максимум, отвечающий процессам зародышеобразования (рис. 5.7а, б).

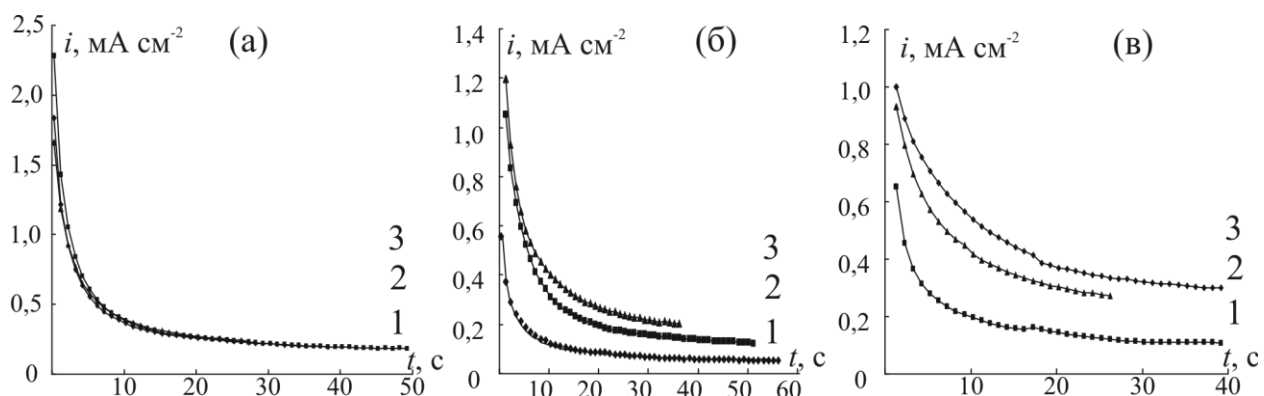


Рис. 5.6. Хроноамперограммы роста оксида Cu(I) в 0,1 М КОН при $E = -0,15$ В на сплавах Cu15Zn (а), Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в), подвергнутых предварительному СР при потенциалах $E_{CP} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3) в 0,01 М HCl + 0,09 М KCl

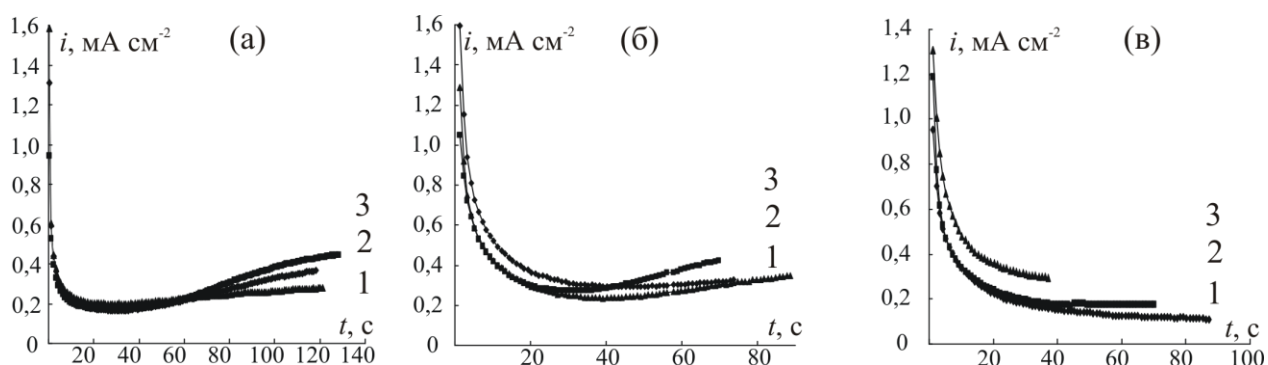


Рис. 5.7. Хроноамперограммы роста оксида Cu(II) в 0,1 М КОН при $E = 0,10$ В на сплавах Cu15Zn (а), Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в), подвергнутых предварительному СР при потенциалах $E_{CP} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3) в 0,01 М HCl + 0,09 М KCl

В коттрелевских координатах получены линейные зависимости (рис. 5.8 и 5.9), свидетельствующие о преобладающей роли массопереноса в кинетике анодного роста оксидов Cu(I) и Cu(II). Опираясь на данные об отсутствии влияния гидродинамического режима на скорость анодного процесса, можно сделать вывод о твердофазном механизме массопереноса. Это согласуется с выводами, сделанными ранее в ряде работ, посвященных исследованию кинетики анодного окисления меди и ее сплавов в щелочной среде [16, 17, 21, 22].

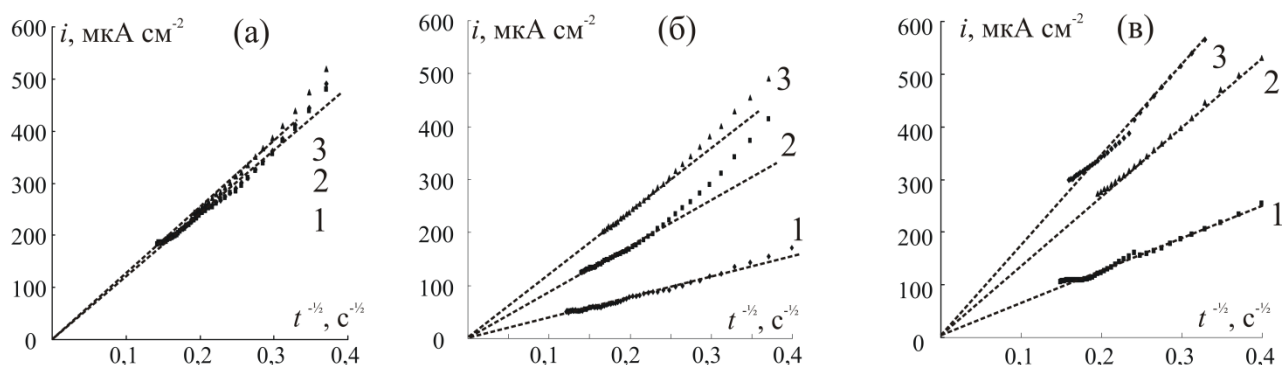


Рис. 5.8. Линеаризованные в коттрелевских координатах хроноамперограммы роста оксида Cu(I) в 0,1 М КОН при $E = -0,15$ В на сплавах Cu15Zn (а), Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в), подвергнутых предварительному СР при потенциалах $E_{CP} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3) в 0,01 М HCl + 0,09 М KCl

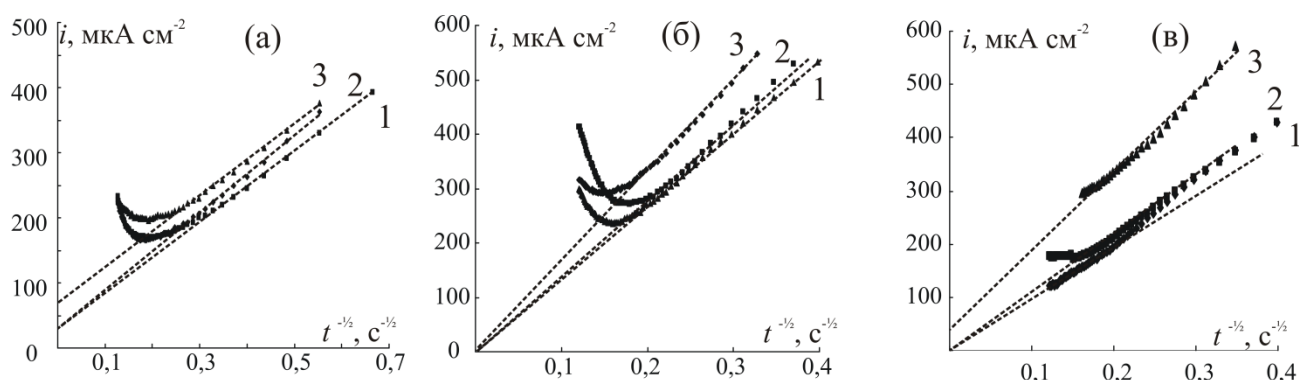


Рис. 5.9. Линеаризованные в коттрелевских координатах хроноамперограммы роста оксида Cu(II) в 0,1 М КОН при $E = 0,10$ В на сплавах Cu15Zn (а), Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в), подвергнутых предварительному СР при потенциалах $E_{CP} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3) в 0,01 М HCl + 0,09 М KCl

Определение природы диффундирующих в оксиде частиц и коэффициента их диффузии крайне затруднены и требуют ряда дополнительных исследований. По полученным зависимостям можно лишь оценить эффективную константу диффузии k_{diff} в оксидах Cu(I) и Cu(II):

$$\partial i / \partial (t^{-1/2}) = k_{diff} = zF\Delta c(D/\pi)^{1/2}, \quad (5.3)$$

где z – заряд диффундирующих частиц, D – коэффициент диффузии в оксидной пленке, Δc – разность концентраций диффундирующих частиц на границах пленки, $F = 96485$ Кл/моль.

Результаты расчетов представлены в таблице 5.3. В целом, для CuO значения эффективной константы диффузии ниже, чем для Cu₂O. При переходе от меди к сплавам, содержащим до 20 ат.% Zn, наблюдается заметное увеличение k_{diff} в оксиде Cu(I) как с ростом N_{Zn} , так и с ростом E_{CP} .

Не исключено, что таким образом проявляется повышенная термодинамическая активность структурно-разупорядоченной меди, полученной в результате предварительного селективного растворения Cu-Zn сплавов. Для оксида Cu(II) характерно, скорее, обратное влияние. По достижении $N_{Zn} = 30$ ат.% сколь-либо систематичное влияние E_{CP} на k_{diff} в обоих оксидах исчезает.

Таблица 5.3.

Эффективные константы диффузии ($mA\ c^{1/2}\ cm^{-2}$) анодного оксидообразования на Cu-Zn сплавах, подвергнутых предварительному CP при различных потенциалах E_{CP}

Сплав	E_{CP} , В	Cu ₂ O	CuO
Cu [22]	—	0,20	0,70
Cu15Zn	–0,1	0,40	0,67
	0,0	0,96	0,60
	0,1	1,18	0,55
Cu20Zn	–0,1	0,95	1,60
	0,0	1,00	1,30
	0,1	1,19	1,20
Cu30Zn	–0,1	1,45	1,05
	0,0	1,35	1,05
	0,1	1,40	1,71

После окончания роста оксида производили смену раствора в ячейке для удаления растворимых продуктов окисления сплава и катодно восстанавливали продукты, оставшиеся на поверхности электрода.

Катодные хроноамперограммы отражают быстрый спад тока с довольно высокой начальной амплитуды до фоновых значений (рис. 5.10 и 5.11). Начальные амплитуды столь высоки, а спад настолько быстрый, что различия в уровне вакансионной дефектности меди, служащей подложкой для анодного оксидообразования, не выявляются.

Обнаружено, что токовая эффективность Ψ образования оксида Cu(I) практически не зависит не только от состава сплавов, но и потенциала их

предварительного СР, т.е. от уровня вакансионной дефектности медной подложки (табл. 5.2). Выходы по току образования Cu_2O близки к 100%, как и на компактной меди [18], иными словами, ток поляризации практически совпадает с парциальным током оксидообразования.

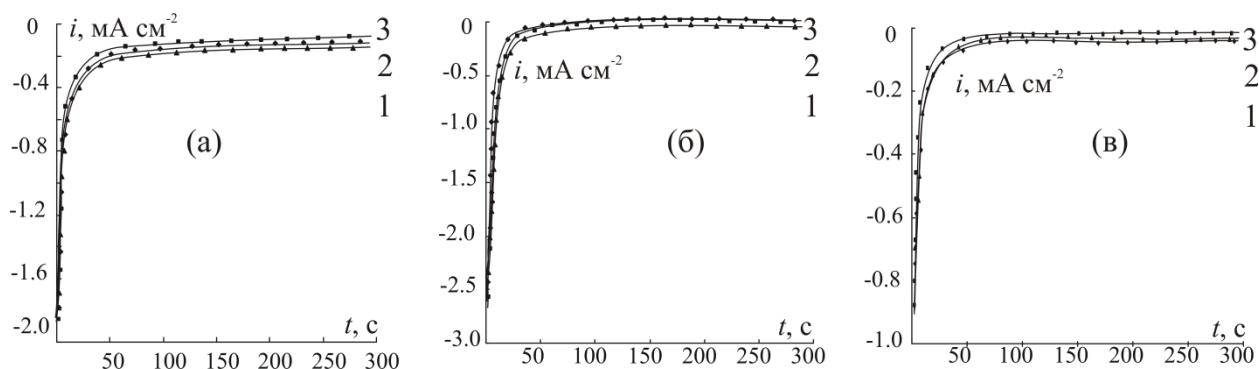


Рис. 5.10. Хроноамперограммы, полученные при $E = -1,0$ В после смены 0,1 М КОН и характеризующие восстановление оксида Cu(I) , сформированного при $E = -0,15$ В на Cu15Zn(a) , Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в) после предварительного СР при $E_{\text{CP}} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3)

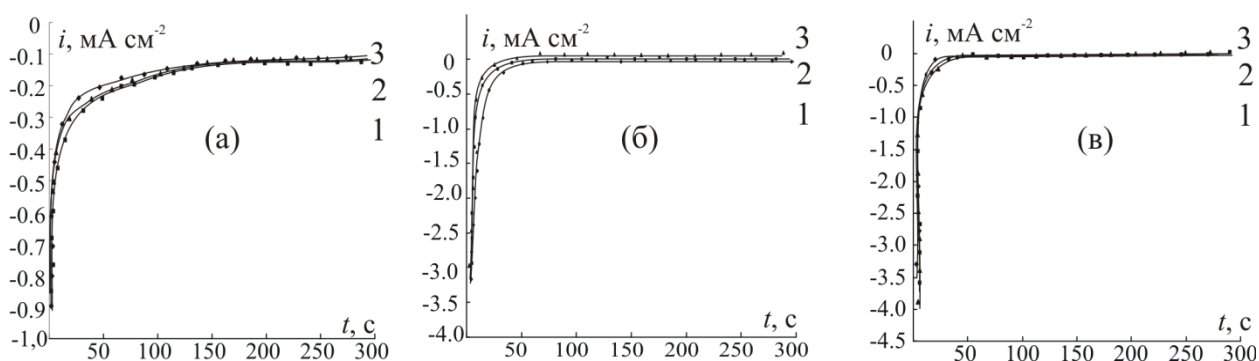


Рис. 5.11. Хроноамперограммы, полученные при $E = -1,0$ В после смены 0,1 М КОН и характеризующие восстановление оксида Cu(II) , сформированного при $E = 0,10$ В на Cu15Zn(a) , Cu20Zn (б) и Cu30Zn (в) после предварительного СР при $E_{\text{CP}} = -0,1$ (1), 0,0 (2) и 0,1 В (3)

Известно [18], что при переходе к более толстому, но дефектному оксиду Cu(II) токовая эффективность оксидообразования на меди снижается до 60-70 %. Аналогичная ситуация наблюдается и на сплавах (табл. 5.2). Теперь регистрируемый ток поляризации складывается из парциальных токов оксидообразования и активного растворения. На Cu15Zn выход по току процесса оксидообразования близок к 50 %, при этом слабо и несистематично меняется с потенциалом предварительного СР. На Cu20Zn и

Cu₃₀Zn токовая эффективность оксидообразования достигает 70-80%, незначительно уменьшаясь при увеличении потенциала СР, т.е. уровня вакансионной дефектности медной подложки.

Толщина L оксидных пленок, рассчитанная по (2.2) с учетом полученных значений ψ и меняющаяся от 4 до 30 нм (табл. 5.2), в целом сопоставима с толщиной диффузионной зоны δ (табл. 5.1). Максимальные значения L зафиксированы на сплаве Cu₂₀Zn, а минимальные – для Cu₃₀Zn. Как на меди, так и на сплавах, удастся анодно сформировать заметно более толстые пленки оксида Cu(II), чем Cu(I), что вполне согласуется, на качественном уровне, с данными вольтамперометрии.

5.3. Потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в оксидах Cu(I) и Cu(II)

Для определения электронных свойств анодно формирующихся оксидов меди использован метод импедансометрии в потенциодинамическом режиме (10 мВ/с) при постоянной частоте переменного тока, составляющей 333 Гц. Полученные зависимости удельной емкости от потенциала для всех изученных сплавов Cu-Zn и меди представлены на рис. 5.12 в координатах Мотта-Шоттки.

Надежно выявляются два максимума и два линейных участка, отвечающие областям роста оксидов Cu₂O и CuO. Экстраполяция линейных участков на значение $C=0$ позволяет оценить потенциал плоских зон E_{fb} , а наклон участка – концентрацию носителей заряда N_A :

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right). \quad (5.4)$$

Здесь ε – диэлектрическая проницаемость, равная 6,3 и 10,3 для Cu₂O и CuO соответственно [72].

Значения E_{fb} оксидов Cu(I) и Cu(II), сформированных на меди и сплавах (табл. 5.4), в целом согласуются с результатами, ранее полученными на меди [23]. Систематического влияния содержания цинка в объеме сплава, а

также концентрации вакансий в его поверхностной зоне на величину E_{fb} не обнаружено.

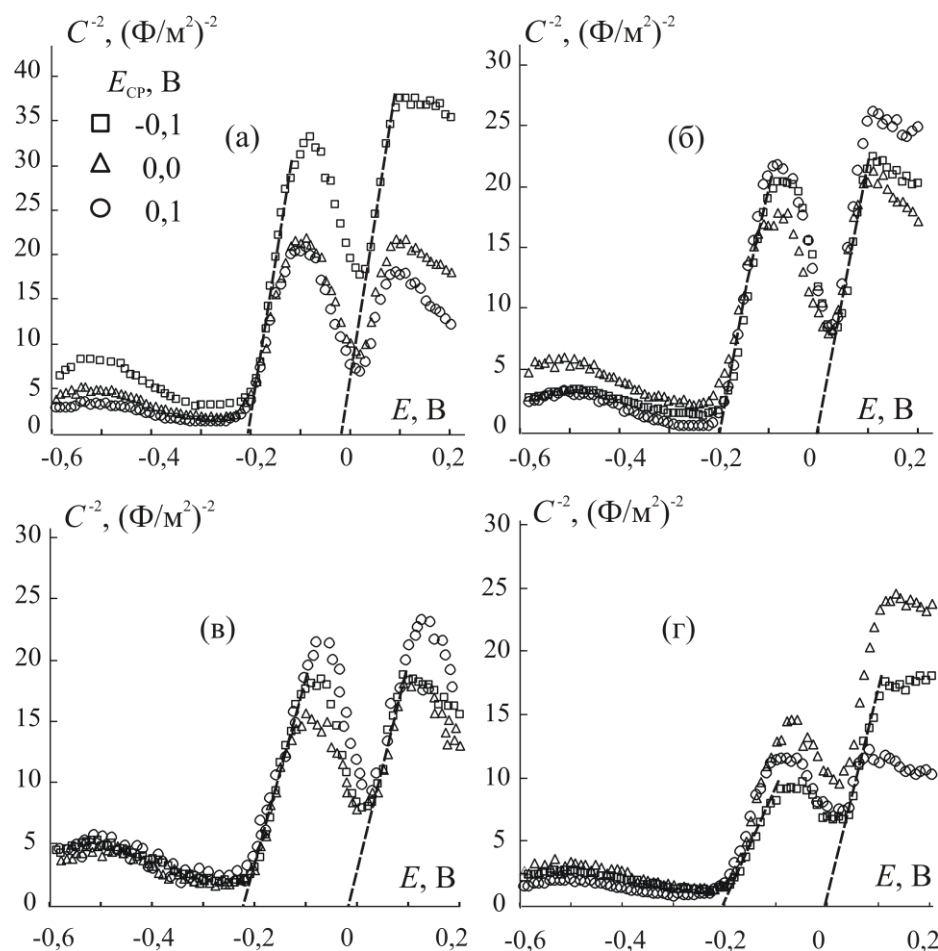


Рис. 5.12. Зависимость емкости межфазной границы сплав/0,1 М КОН от потенциала для Cu10Zn (а), Cu15Zn (б), Cu20Zn (в) и Cu30Zn (г) в координатах Мотта-Шоттки

Положительный наклон линейного участка свидетельствует о р-типе проводимости в оксидах Cu_2O и CuO [9-11]. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов, которые в данном случае являются носителями заряда. В роли акцепторов могут выступать сверхстехиометричные атомы кислорода или вакансии по металлу. Последнее более вероятно, причем как по стерическим соображениям, так и механизму роста оксидной пленки.

Концентрация акцепторных дефектов N_A , рассчитанная по (5.4), принимает значения порядка 10^{20} - 10^{21} см^{-3} (табл. 5.4), что свидетельствует о высокой степени отклонения от стехиометрии и заметной структурной

разупорядоченности оксидной пленки [146]. Близкие значения концентрации вакансий по атомам меди ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) для Cu_2O , получены в [147] методом термодинамического моделирования.

Таблица 5.4.

Потенциал плоских зон E_{fb} и концентрация носителей заряда N_A для оксидов Cu_2O и CuO , сформированных на меди и Cu,Zn-сплавах, подвергнутых предварительному СР при различных потенциалах E_{CP}

Электрод	$E_{\text{CP}}, \text{ В}$	Cu_2O		CuO	
		$E_{\text{fb}}, \text{ В}$	$N_A \cdot 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$	$E_{\text{fb}}, \text{ В}$	$N_A \cdot 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$
Cu	–	$-0,27 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,5$	$-0,09 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,4$
Cu10Zn	–0,1	$-0,23 \pm 0,01$	$5,7 \pm 0,4$	$-0,05 \pm 0,01$	$5,9 \pm 1,1$
	0,0	$-0,24 \pm 0,01$	$7,5 \pm 0,8$	$-0,04 \pm 0,01$	$6,4 \pm 0,7$
	0,1	$-0,21 \pm 0,02$	$6,4 \pm 0,8$	$-0,02 \pm 0,02$	$6,4 \pm 0,2$
Cu15Zn	–0,1	$-0,24 \pm 0,01$	$7,7 \pm 1,2$	$-0,03 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,7$
	0,0	$-0,24 \pm 0,01$	$5,4 \pm 0,9$	$-0,04 \pm 0,01$	$4,7 \pm 1,3$
	0,1	$-0,23 \pm 0,01$	$6,6 \pm 0,8$	$-0,04 \pm 0,01$	$6,8 \pm 0,9$
Cu20Zn	–0,1	$-0,24 \pm 0,01$	$8,9 \pm 0,4$	$-0,04 \pm 0,01$	$7,5 \pm 1,0$
	0,0	$-0,24 \pm 0,01$	$9,2 \pm 0,1$	$-0,03 \pm 0,01$	$7,1 \pm 0,1$
	0,1	$-0,24 \pm 0,02$	$8,1 \pm 0,1$	$-0,04 \pm 0,02$	$5,7 \pm 0,1$
Cu30Zn	–0,1	$-0,23 \pm 0,02$	$8,3 \pm 0,8$	$-0,04 \pm 0,02$	$8,1 \pm 0,4$
	0,0	$-0,24 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,6$	$-0,05 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,8$
	0,1	$-0,25 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,5$	$-0,08 \pm 0,02$	$6,9 \pm 0,9$

Согласно [148, 149], анодно формируемая оксидная пленка должна наследовать структуру подложки. Действительно, сопоставляя данные табл. 5.1 и 5.4, можно выявить схожий характер зависимостей заряда q_{CP} , накопленного в ходе СР, коэффициента взаимодиффузии \tilde{D} , концентрации точечных дефектов (вакансий) в поверхностной зоне сплава N_{\square} , а также концентрации акцепторных дефектов N_A в оксидах Cu(I) и Cu(II) от

потенциала СР и исходной концентрации цинка в сплаве. Особенно наглядно это следует из рассмотрения зависимостей, представленных на рис. 5.13. Так, увеличение $E_{\text{СР}}$, вызывающее повышение $q_{\text{СР}}$ (рис. 5.13а), \tilde{D} (рис. 5.13б) и концентрации сверхравновесных вакансий (рис. 5.13в), как правило, приводит к росту концентрации акцепторных дефектов в структуре оксида Cu(I) (рис. 5.13г). Для оксида Cu(II) общие тенденции изменения N_A сохраняются, но влияние $E_{\text{СР}}$ выражено не столь ярко (табл. 5.4). При переходе от меди к сплавам и по мере увеличения N_{Zn} концентрация акцепторных дефектов в анодно формируемых оксидах меди также возрастает (рис. 5.13 в, г).

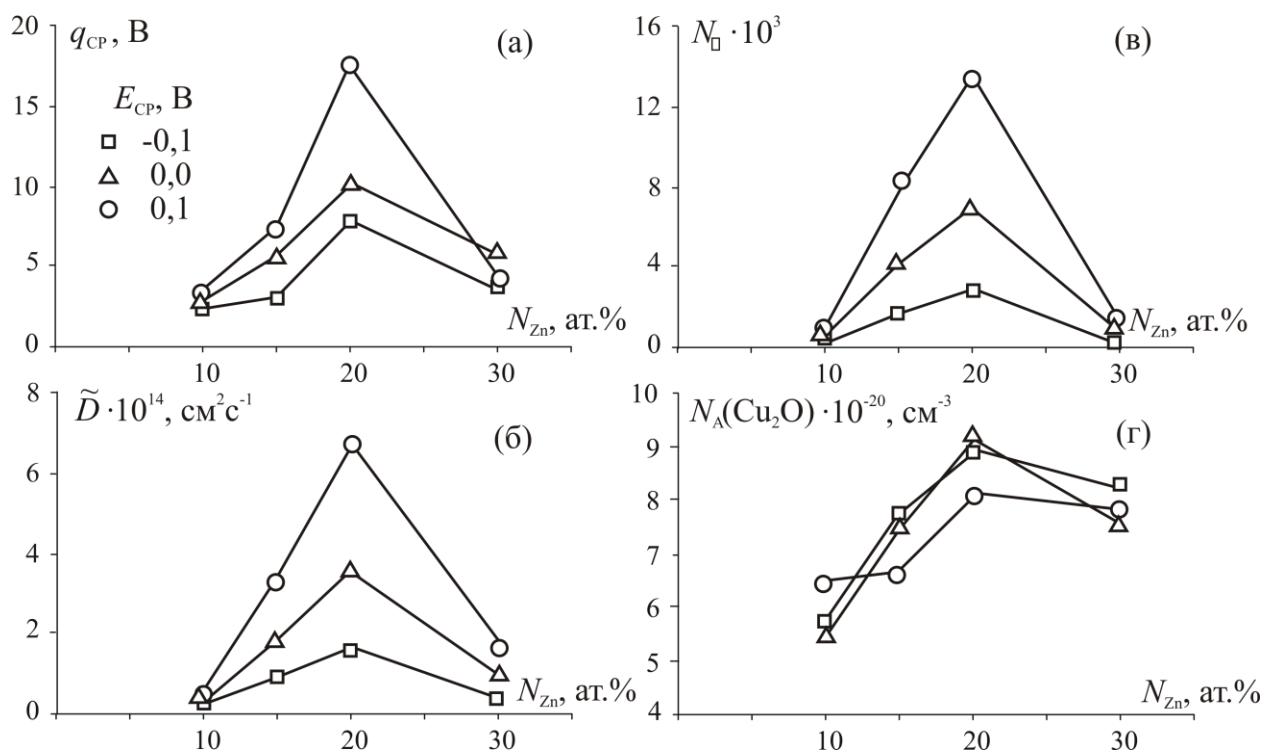


Рис. 5.13. Зависимость заряда, накопленного в ходе СР (а), коэффициента взаимодиффузии компонентов в поверхностной зоне (б), концентрации сверхравновесных вакансий в сплаве (в) и концентрации акцепторных дефектов в анодно сформированном оксиде Cu(I) (г) от объемной концентрации цинка

Лишь на сплаве Cu30Zn наблюдается уменьшение N_A , коррелирующее с пониженными, в сравнении с остальными сплавами, значениями выхода по току Ψ , толщины оксидных пленок L (табл. 2), заряда $q_{\text{СР}}$, коэффициента взаимодиффузии \tilde{D} и концентрации сверхравновесных вакансий N_{\square} ,

возникающих в ходе предварительной анодной модификации поверхности α -латуни.

5.4. Фотоэлектрохимические характеристики оксидов меди на Cu-Zn сплавах

5.4.1. Фототок и фотопотенциал на сплавах без предварительного СР

Почти сразу после начала потенциостатической поляризации всех изученных сплавов при потенциале $E = -0,17$ В, отвечающем росту оксида Cu(I), при освещении генерируется катодный фототок (рис. 5.14а). Отрицательный знак фототока свидетельствует о появлении на поверхности электрода оксидной фазы р-типа, подтверждая результаты импедансометрии.

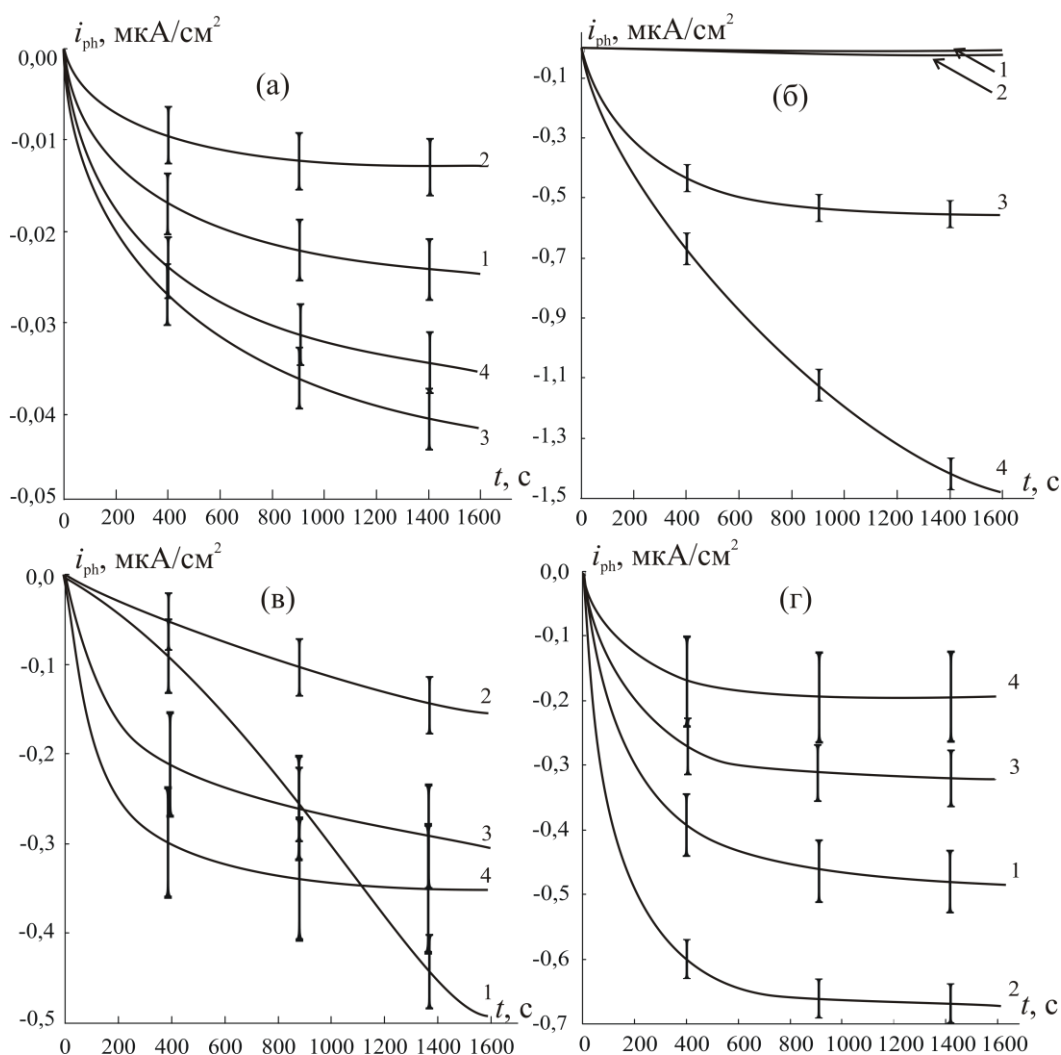


Рис. 5.14. Фототок на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4) в 0,1 М КОН при $E = -0,17$ (а), 0,00 (б), 0,10 (в) и 0,20 В (г)

Амплитуда фототока увеличивается с течением времени, то есть по мере накопления заряда и утолщения оксида на поверхности электрода. В соответствии с уравнением (1.39), такая форма зависимости характерна для тонких оксидных пленок с толщиной, не превышающей ширины области пространственного заряда полупроводника.

С увеличением потенциала электрода до значений, характерных для роста оксида Cu(II) , абсолютные значения фототоков, как и токов поляризации, возрастают во всем временном интервале (рис. 5.14 б-г). В целом, абсолютное значение фототока повышается с ростом объемной концентрации цинка в сплаве. Однако в области максимума, отвечающего формированию CuO (рис. 5.14 г), для сплавов с малым содержанием цинка (10 и 15 ат.%) характерны более высокие амплитуды фототоков, чем для сплавов с большим содержанием цинка (20 и 30 ат.%).

После отключения поляризации в оксиде Cu(I) на всех сплавах регистрируется положительный фотопотенциал, незначительно увеличивающийся во времени (рис. 5.15а). Лишь для 15%-ного сплава наблюдается довольно резкий рост фотопотенциала. Положительный знак фотопотенциала указывает на р-тип проводимости оксидной фазы, обусловленный преобладанием акцепторных дефектов. Это согласуется с результатами импедансометрии, измерений фототока, а также с данными [18, 20, 21, 23].

Увеличение фотопотенциала во времени свидетельствует об утолщении оксидной пленки в соответствии с уравнением (1.45). Данный факт указывает на возможность коррозионного доокисления меди следами растворенного молекулярного кислорода по (1.11), обсуждаемую в [18, 20, 21, 23] и подтвержденную результатами экспериментов с ВДЭСК (Глава 4). Стационарные значения фотопотенциала повышаются с ростом концентрации цинка в сплаве (рис. 5.14).

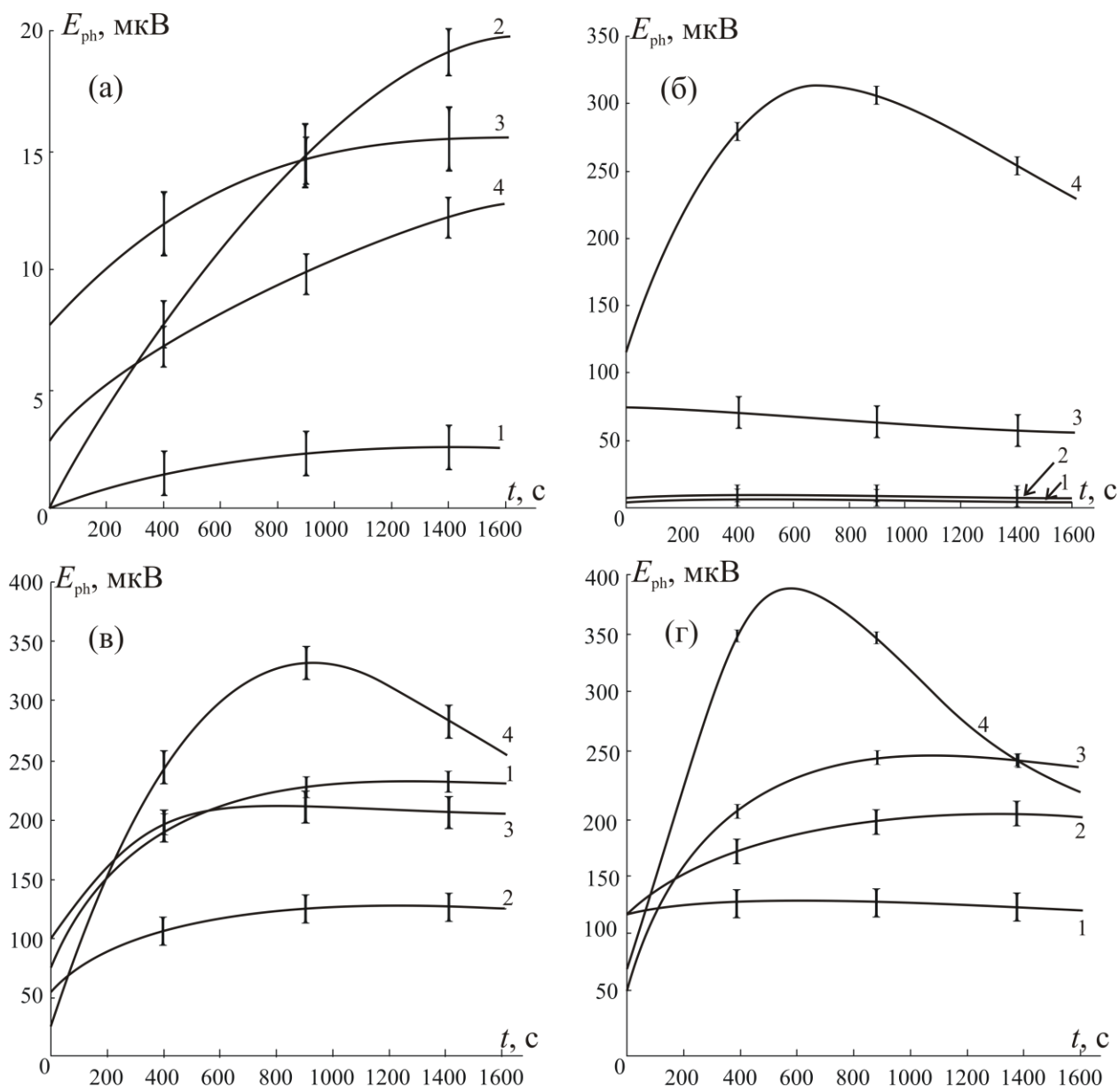


Рис. 5.15. Фотопотенциал на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4) в 0,1 М КОН после отключения поляризации; $E = -0,17$ (а), 0,00 (б), 0,10 (в) и 0,20 В (г)

Те же закономерности характерны и для фотопотенциала, регистрируемого после анодного формирования оксида Cu(II) (рис. 5.15 б-г). Интересно отметить, что на сплаве Cu30Zn зависимость E_{ph} от времени проходит через максимум, составляющий 300-350 мкВ (рис. 3.3г). Можно предположить, что преобладающее вначале коррозионное доокисление меди следами молекулярного кислорода постепенно сменяется растворением оксида в щелочной среде по (1.10). Возможность реализации этого процесса подтверждена результатами хроноамперометрии ВДЭсК (Глава 4).

5.4.2. Фототок и фотопотенциал на сплавах после предварительного СР

Предварительное селективное растворение сплавов в кислом растворе, приводящее к появлению сверхравновесных вакансий в поверхностном слое сплава, способно заметно повлиять на свойства анодно формируемых оксидов. Для выявления соответствующего эффекта проведен цикл фотоэлектрохимических исследований на сплавах, подвергнутых предварительному обесцинкованию при потенциале $E = 0,1$ В, отвечающем термодинамической стабильности меди.

Для всех сплавов, кроме Cu30Zn, наблюдается небольшое, но статистически достоверное увеличение амплитуды фототока в оксиде Cu(I) при переходе от сплавов без предварительной обработки (рис. 5.14а) к сплавам, подвергнутым предварительному СР (рис. 5.16а). На значения фотопотенциала в оксидной пленке Cu₂O уровень структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплава практически не влияет (рис. 5.15а и 5.17а).

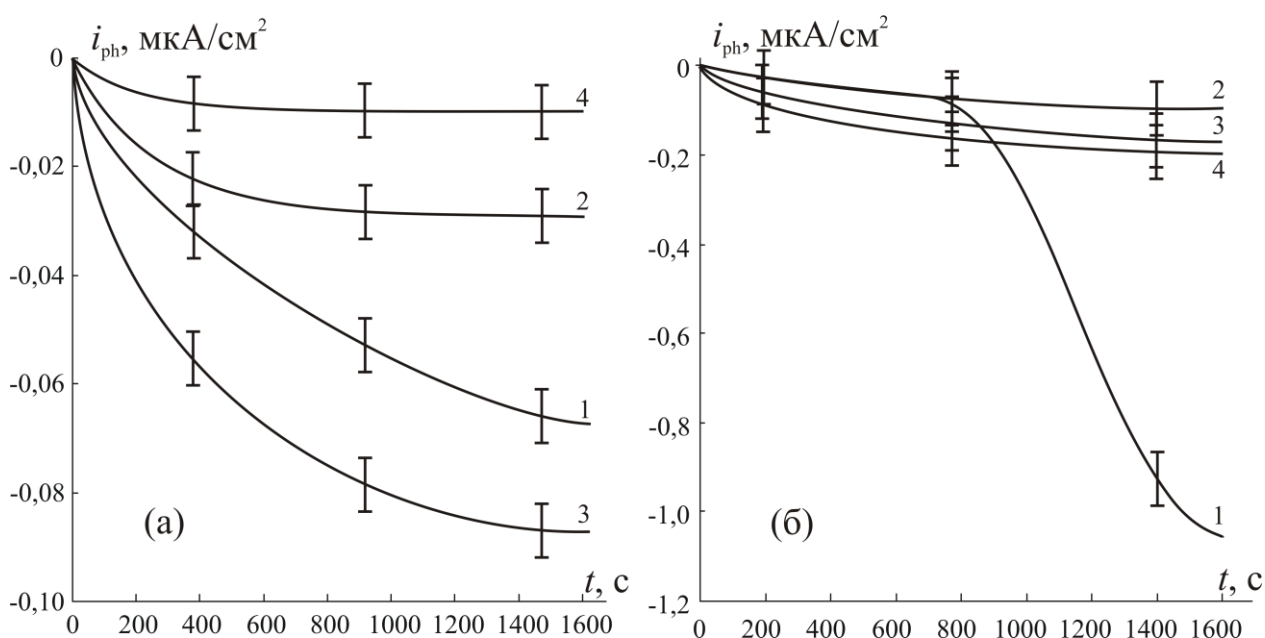


Рис. 5.16. Фототок в 0,1 М КОН при $E = -0,17$ (а) и 0,10 В (б) на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4) после предварительного СР при $E_{\text{СР}} = 0,1$ В

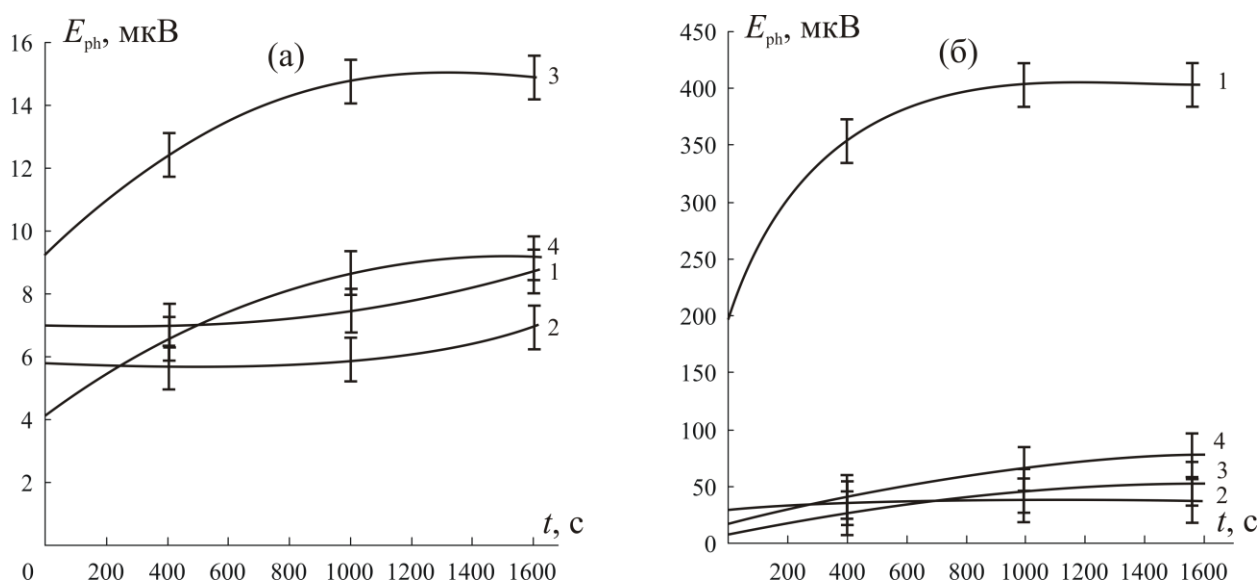


Рис. 5.17. Фотопотенциал в 0,1 М КОН при $E = -0,17$ (а) и 0,10 В (б) на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4) после предварительного СР при $E_{CP} = 0,1$ В

При переходе к области потенциалов роста CuO заметное увеличение амплитуды фототока, вызванное предварительным СР, регистрируется лишь на Cu10Zn (рис. 5.16б). Для остальных сплавов характер зависимости фототока от времени, а также его абсолютные значения практически не поменялись. Аналогичная ситуация наблюдается и для фотопотенциала (рис. 5.17 б).

5.4.3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки

Численная обработка зависимости фототока от толщины слоя оксида по (1.39) позволяет рассчитать некоторые свойства полупроводниковых тонких пленок. Пример подобного перестроения приведен для сплава Cu20Zn (рис. 5.18). С ростом толщины оксида фототок увеличивается, достигая стационарного уровня. Экспериментальные значения удовлетворительно совпадают с теоретической зависимостью, рассчитанной по (1.39) и изображенной пунктирной линией.

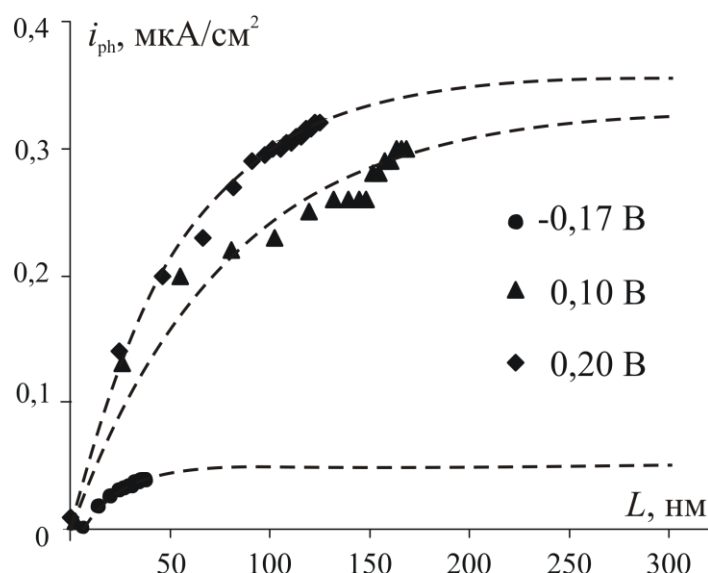


Рис. 5.18. Зависимость фототока от толщины оксида Cu(I) на Cu₂₀Zn без предварительного СП. Пунктир – расчет, маркеры – эксперимент

Комплекс полученных данных, характеризующих структурные свойства тонких оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах без предварительного СП, представлен в таблице 5.5. В целом, можно отметить рост максимального фототока i_{ph}^{max} с увеличением потенциала поляризации сплава; четкой зависимости от состава сплава не наблюдается. Значения максимальных фототоков согласуются с полученными ранее данными для оксида Cu (I), выращенного на поли-, монокристаллической меди и сплаве Cu₄Au [23].

Толщина оксидной пленки, при которой достигается максимальное значение фототока, характеризует ширину области пространственного заряда W . Зная ширину ОПЗ, можно рассчитать концентрацию носителей заряда, в нашем случае совпадающую с концентрацией акцепторных дефектов N_A , и дебаевскую длину экранирования в полупроводниках L_D :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0|E - E_{fb}|}{eN_A}}, \quad (5.5)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{e^2N_A}}. \quad (5.6)$$

Здесь ε_0 – диэлектрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ε – диэлектрическая проницаемость (10,50 для Cu_2O и 10,26 для CuO); E – потенциал поляризации электрода; E_{fb} – потенциал плоских зон ($-0,28$ В для Cu_2O и $-0,05$ В для CuO [150]); e – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура (298 К).

Таблица 5.5.

Зависимость структурных и оптических характеристик оксидов Cu(I) и Cu(II) от потенциалов их формирования на сплавах при $\lambda = 400$ нм и $\Phi_0 = 3,04 \cdot 10^{15}$ фотон/с·см²

Сплав	E , В	$i_{\text{ph}}^{\text{max}}$, мкА/см ²	$\eta f(1 - R_{\text{out}}^{\text{ref}})$ 10 ⁴	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	L_D , нм
Cu10Zn	-0,17	0,05	1,33	1,70	135,45	0,70	46,30
	0,00	0,02	0,59	1,40	164,47	1,20	35,24
	0,20	0,58	14,31	2,30	100,06	4,99	17,10
Cu15Zn	-0,17	0,04	0,90	2,08	110,70	1,04	37,84
	0,00	0,05	1,19	1,70	135,45	1,77	29,02
	0,20	0,80	17,62	3,96	58,15	14,44	10,05
Cu20Zn	-0,17	0,05	0,80	2,31	99,68	1,29	34,07
	0,00	0,66	10,63	2,60	88,56	4,15	18,97
	0,10	0,33	5,32	0,66	348,88	0,31	68,85
	0,20	0,36	5,76	0,91	253,03	0,76	43,74
Cu30Zn	-0,17	0,04	0,59	3,60	63,96	3,12	21,86
	0,00	1,64	22,50	0,46	500,57	0,01	107,24
	0,10	0,50	6,88	0,36	639,61	0,09	126,22
	0,20	0,20	2,68	1,20	191,88	1,33	33,17

Показатель поглощения света α и концентрация акцепторных дефектов N_A в оксидах на сплавах в целом меньше, чем в оксидах на меди [19, 23], а ширина области пространственного заряда W , напротив, больше. Дебаевская

длина экранирования L_D всегда меньше, чем ширина области пространственного заряда W .

Аналогичный комплекс расчетных данных получен для оксидов Cu(I) и Cu(II), выращенных на сплавах Cu-Zn, подвергнутых предварительному обесцинкованию (табл. 5.6). В целом, после СР формируются оксиды с более высокой концентрацией акцепторных дефектов N_A и меньшей шириной области пространственного заряда W . В оксиде Cu (II) максимальный фототок i_{ph}^{max} и комплексный параметр $\eta f(1-R_{out}^{ref})$ больше, чем в оксиде Cu (I).

Для оксида Cu(I) удастся проследить некоторое увеличение концентрации акцепторных дефектов с ростом объемной концентрации цинка в сплаве; максимальный фототок и комплексный параметр $\eta f(1-R_{out}^{ref})$ меняются не систематично.

Таблица 5.6.
Зависимость структурных и оптических характеристик оксидов Cu(I) и Cu(II), сформированных на сплавах Cu-Zn после 60-секундного СР при $E_{CP} = 0,1$ В, от потенциалов формирования E при $\lambda = 400$ нм и $\Phi_0 = 3,04 \cdot 10^{15}$ фотон/с·см²

Сплав	E , В	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\eta f(1-R_{out}^{ref})$ 10^4	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	L_D , нм
Cu10Zn	-0,17	0,09	2,29	6,5	35,42	10,19	12,11
	0,10	1,20	29,52	2,2	104,66	3,42	20,65
Cu15Zn	-0,17	0,04	0,74	7,5	30,70	13,56	10,49
	0,10	0,11	2,16	12,0	19,19	101,77	3,79
Cu20Zn	-0,17	0,11	1,77	7,5	30,70	13,56	10,49
	0,10	0,20	3,25	0,7	328,94	0,35	64,91
Cu30Zn	-0,17	0,01	0,15	7,9	29,15	15,05	9,96
	0,10	0,24	3,33	0,6	383,77	0,25	75,73

В целом концентрация акцепторных дефектов N_A , рассчитанная по результатам измерения фототока, принимает значения порядка 10^{16} см⁻³ (табл.

5.5), что на четыре порядка меньше по сравнению с результатами импедансометрии (рис. 5.4). Возможно, в потенциостатическом режиме, отвечающем регистрации фототока, формируется более упорядоченная пленка оксида, чем в потенциодинамическом.

5.5. Микроскопические характеристики анодно сформированных на сплавах оксидов

Определенный вклад в понимание полученных данных вносят результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 5.19).

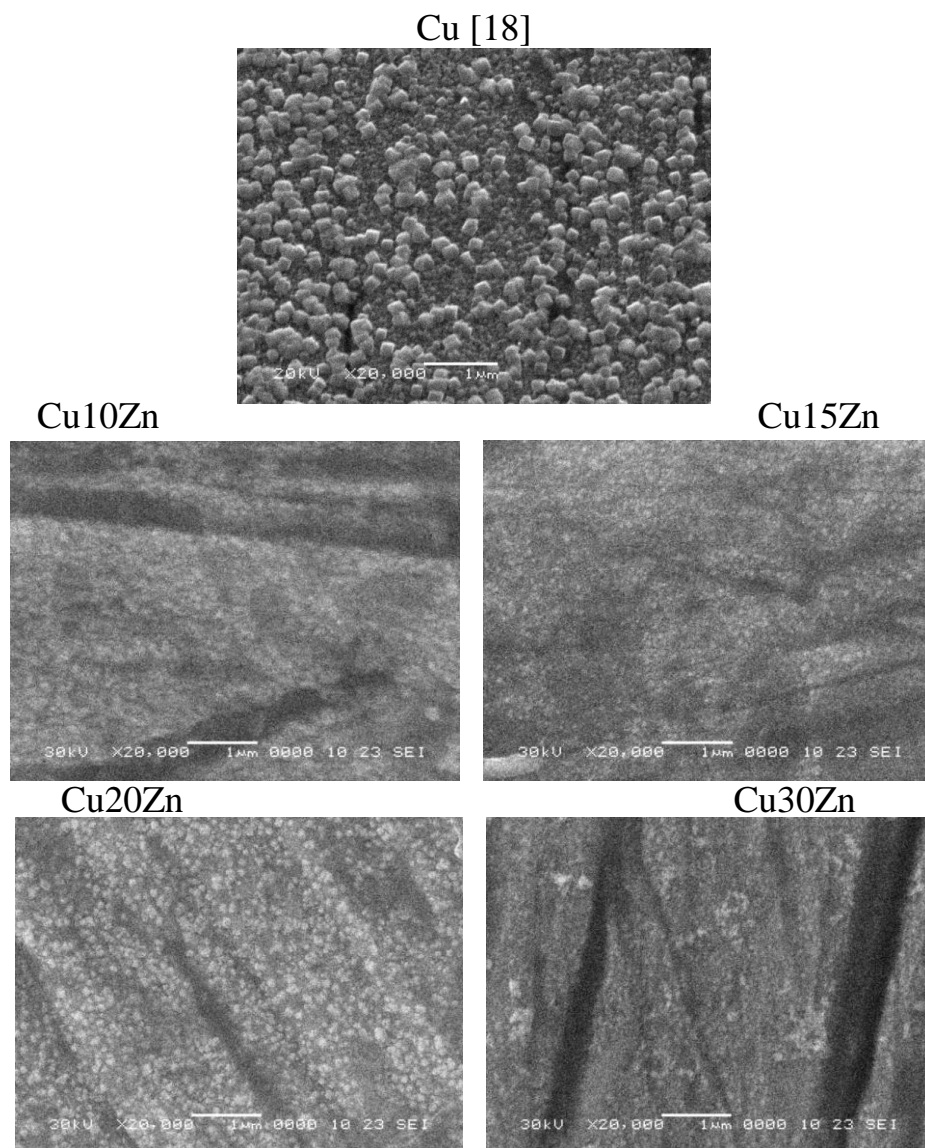


Рис. 5.19. СЭМ изображения поверхности меди и сплавов, подвергнутых 60-секундному селективному растворению в 0,01М HCl + 0,09М KCl при $E_{CP} = 0,10$ В и последующей анодной поляризации в 0,1 М KOH в течении 60 минут при $E = -0,19$ В

Подобно оксиду Cu(I), сформированному на чистой меди, оксидные слои, выращенные на сплавах, обладают островковым характером. Однако кристалличность структуры оксида Cu(I), сформированного на сплавах, значительно размыта по сравнению с компактной медной подложкой. По мере увеличения концентрации цинка в объеме сплава количество отдельных кристаллитов оксида в целом увеличивается, а их размер уменьшается (рис. 5.20). В структуре оксидной пленки Cu(I), сформированной на сплаве Cu20Zn, наиболее четко просматриваются отдельные кристаллиты, размер которых r близок к размеру кристаллитов оксидной пленки, сформированной на меди. Показательно, что именно на этом сплаве получены максимальные значения предельного фототока i_{ph}^{max} и комплексного параметра $\eta f(1-R_{out}^{ref})$ в пленке Cu₂O (табл. 5.6).

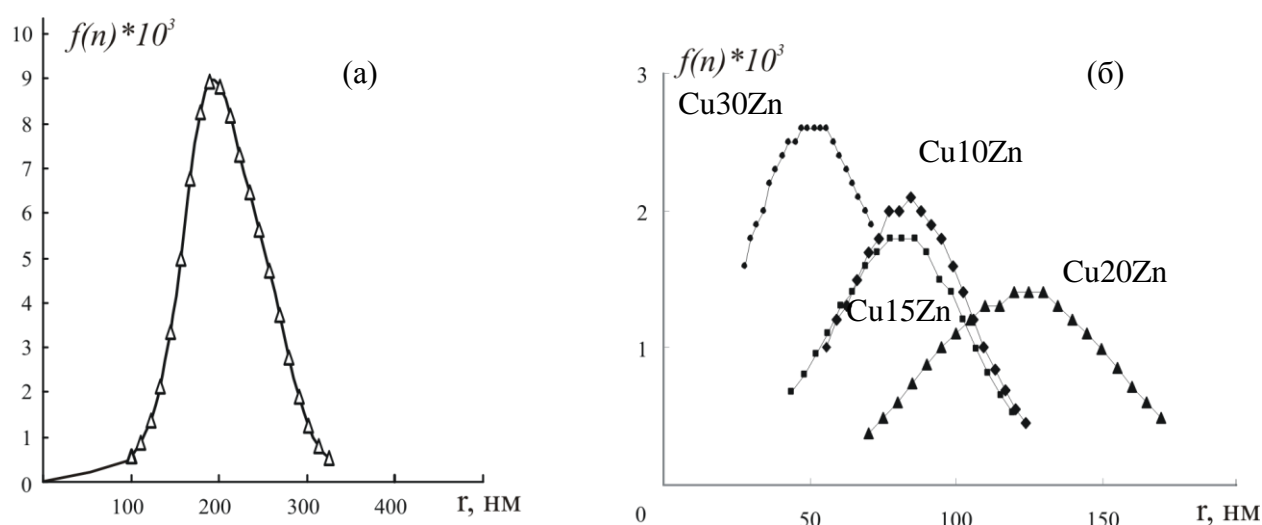


Рис. 5.20. Функции распределения по размерам частиц оксида Cu(I), сформированного в 0,1 М КОН в течении 60 минут при $E = -0,20$ (а) и $-0,19$ В (б) на Cu [18] (а) и на сплавах, подвергнутых предварительному СР (60 с) в 0,01 М НСl + 0,09 М КСl при $E_{CP} = 0,1$ В (б)

Результаты энерго-дисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на окисленных в щелочной среде сплавах Cu-Zn, подвергнутых предварительному СР, представлены в таблице 5.7. Особенность данного метода заключается в том, что анализу подвергается поверхностный слой, превосходящий по толщине размеры оксидной пленки. Таким образом, полученные данные отражают брутто-состав довольно толстого слоя,

включающего также и поверхностную зону материала подложки. Тем не менее, можно сделать ряд важных заключений. Во-первых, еще раз подтверждаются объемные составы использованных сплавов Cu-Zn. Во-вторых, количество кислорода практически не меняется при переходе от одного сплава к другому, что может свидетельствовать о неизменной природе оксидной пленки и ее постоянной толщине.

Таблица 5.7.

Элементный состав сплавов Cu-Zn, подвергнутых предварительному СР при $E = 0,1$ В в $0,01$ М HCl + $0,09$ М KCl (60 с) и последующей анодной поляризации при $E = -0,19$ В в $0,1$ М KOH (60 мин)

Элемент	Сплав			
	Cu10Zn	Cu15Zn	Cu20Zn	Cu30Zn
O	13	9	12	14
Cu	78	77	70	59
Zn	9	14	18	27

Некоторые особенности структуры оксида, анодно выращенного на вакансионно-разупорядоченной меди, можно обнаружить также методом атомно-силовой сканирующей микроскопии. Соответствующие исследования проведены на сплавах Cu15Zn и Cu30Zn (рис. 5.21), подвергнутых предварительному 60-секундному СР при $E_{\text{CP}} = 0,0$ В, а затем – 30-минутной анодной поляризации при $E = -0,17$ В. Метод фазового контраста позволяет говорить о наличии двух фаз, в нашем случае это фазы металла и оксида (рис. 5.21 а, б).

На 3D-изображениях поверхности сплавов (рис. 5.21 в, г) четко различимы отдельные кристаллы оксида Cu(I) диаметром около 11 нм. Если принять, что пленка покрывает сплав равномерно, то кулонометрически рассчитанная с учетом выхода по току толщина составляет 5,2 и 6,0 нм для сплавов Cu15Zn и Cu30Zn соответственно. Поскольку диаметр заметно больше усредненной толщины, можно сделать заключение об островковом характере оксидной пленки.

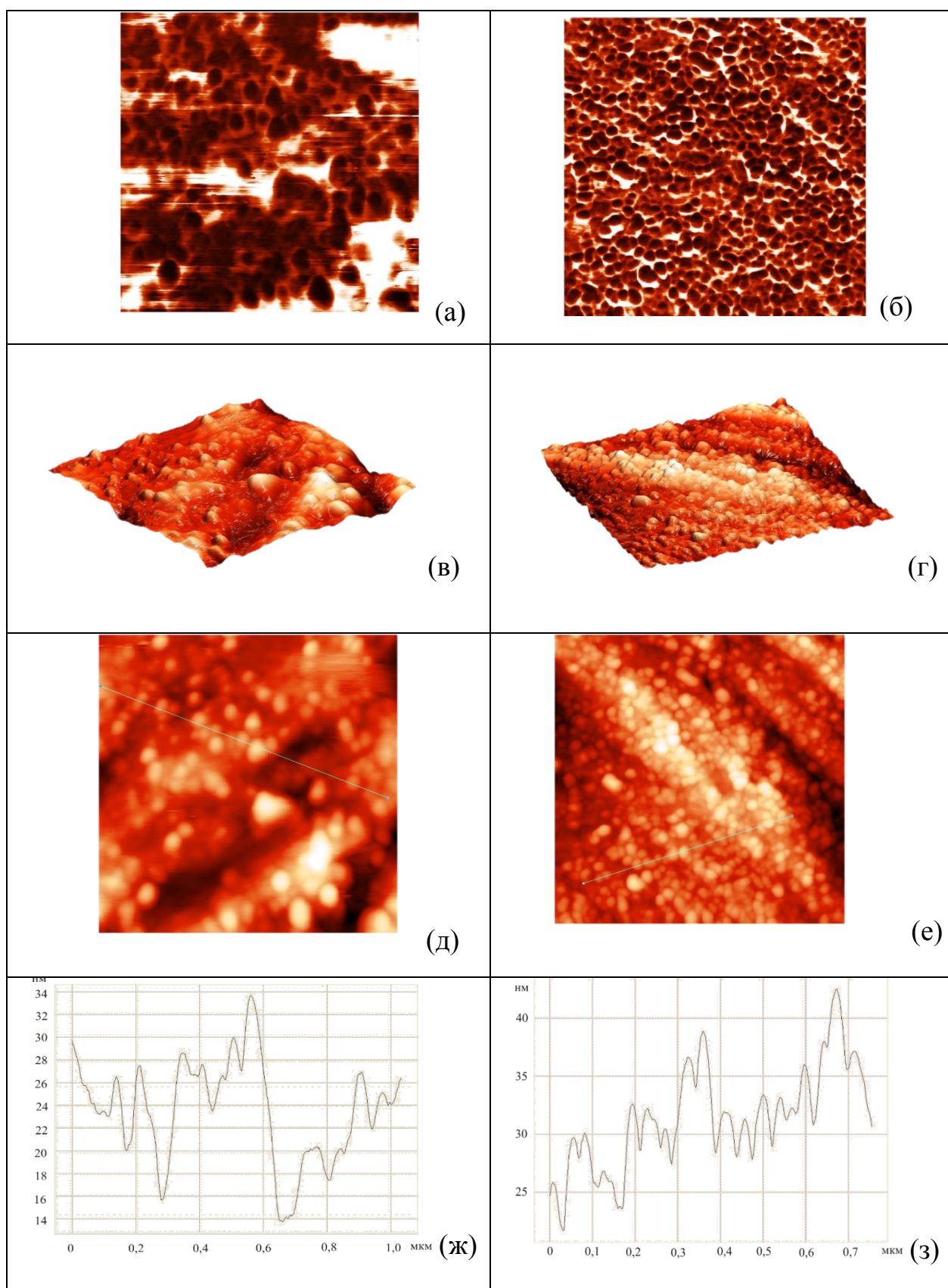


Рис. 5.21. АСМ-фотографии поверхности ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) и профили (ж, з) сплавов Cu₁₅Zn (а, в, д, ж) и Cu₃₀Zn (б, г, е, з) после 60-секундного СР при $E_{\text{CP}} = 0,0 \text{ В}$ в $0,01 \text{ М НСl} + 0,09 \text{ М КСl}$ и последующего 30-минутного роста Cu₂O при $E = -0,17 \text{ В}$ в $0,1 \text{ М КОН}$

Топография поверхности (рис. 5.21 ж, з), составленная по 2D-изображениям рельефа поверхности (рис. 5.21 д, е), характеризуется разбросом по высоте 20-30 нм. Согласно количественной оценке результатов АСМ, анодное оксидообразование, осуществляемой после предварительного этапа СР, приводит к некоторому снижению шероховатости. Тем не менее, отношение истинной площади поверхности после оксидообразования к исходной остается больше единицы и составляет 1,06 для Cu₁₅Zn и 1,07 для Cu₃₀Zn.

ВЫВОДЫ

1. Разработана теоретическая модель хроноамперометрии ВДЭсК, учитывающая, что при анодном окислении меди в деаэрированной водной щелочной среде, помимо анодного оксидообразования и активного растворения меди, возможно химическое образование и растворение оксида.

2. В зависимости от потенциала и продолжительности поляризации могут быть реализованы две различные ситуации:

- длительная анодная поляризация Cu-диска в деаэрированном щелочном растворе при относительно высоких потенциалах позволяет получить достаточно толстую оксидную пленку Cu_2O , равномерно покрывающую поверхность дискового электрода. В результате после отключения поляризации диска наблюдается лишь снижение тока Cu-кольца, отражающее химическое растворение оксидной пленки;

- кратковременная поляризация Cu-диска при более низких анодных потенциалах также приводит к образованию оксида Cu_2O , но меньшей толщины и с островковой структурой. Как результат, после отключения поляризации медного диска происходит его химическое доокисление следами молекулярного кислорода в растворе, вызывающее увеличение тока кольца во времени.

3. Зависимость парциального тока оксидообразования от потенциала в целом повторяет форму анодной вольтамперограммы дискового Cu-электрода в щелочной среде. Скорость оксидообразования заметно выше скоростей активного растворения меди и химического растворения оксида. При переходе к потенциалам формирования оксида Cu(II) парциальный ток активного растворения меди существенно возрастает, отражая его пористую структуру, тогда как скорость растворения самого оксида уменьшается, характеризуя высокую коррозионную устойчивость бислойной пленки $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.

4. Константы скоростей процессов химического образования и растворения оксида Cu(I) сопоставимы. При переходе от меди к сплаву Cu15Zn скорость обоих химических процессов значительно увеличивается.

5. Предварительное СР α -латуней в деаэрированном кислом хлоридсодержащем растворе при потенциалах термодинамической устойчивости меди протекает по твердофазно-диффузионному механизму. Коэффициент взаимодиффузии атомов компонентов сплава, концентрация сверхравновесных вакансий в его поверхностном слое, обогащенном медью, а значит и его уровень структурно-вакансионной разупорядоченности увеличиваются с ростом потенциала СР.

6. Анодное окисление α -латуней в деаэрированном водном щелочном растворе приводит к последовательному росту оксидов Cu(I) и Cu(II). Потенциалы их анодного формирования практически не меняются при переходе от меди к сплавам и не зависят от уровня структурно-вакансионной дефектности их поверхностного слоя. Кинетика анодного оксидообразования на α -латунях остается твердофазно-диффузионной, причем независимо от концентрации цинка в объеме и на поверхности сплава.

7. Оксид Cu(I), сформированный в щелочной среде на α -латунях, характеризуется островковой структурой. С увеличением объемной концентрации цинка в сплаве размеры отдельных кристаллитов уменьшаются. При переходе от сплавов с $N_{Zn} \leq 20$ ат.% к сплаву с $N_{Zn} = 30$ ат.% выход по току процесса анодного образования оксида Cu(I) снижается от 100 до 70%. Образование оксида Cu(II) характеризуется в целом более низкими, в сравнении с оксидом Cu(I), значениями выхода по току, причем как на меди, так и на α -латунях. Повышение уровня структурно-вакансионной разупорядоченности их поверхностного слоя приводит, как правило, к снижению токовой эффективности оксидообразования.

8. Потенциал плоских зон оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на латунях и характеризующихся р-типом проводимости, не зависит как от содержания цинка в сплаве, так и от потенциала его

предварительного СР. Однако концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) в целом несколько увеличивается с ростом структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностной зоны сплавов, подвергнутых предварительной анодной модификации поверхности в области потенциалов стабильности меди.

9. Фотоэлектрохимические исследования подтверждают наличие р-типа проводимости в пленках оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно выращенных на α -латунях. Увеличение фототока во времени указывает на малую толщину оксидных пленок, не превышающую протяженности области пространственного заряда. Наличие зависимости фототока от толщины оксидной пленки свидетельствует, что по мере увеличения структурно-вакансионной разупорядоченности поверхности сплава концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) растет, а ширина ОПЗ уменьшается.

10. Практически на всех Cu,Zn(α)-сплавах фотопотенциал, генерируемый импульсным УФ-освещением в оксидах Cu(I) и Cu(II), нарастает во времени, указывая на химическое доокисление свободной поверхности электрода с образованием оксида Cu(I). В случае достижения больших значений (~ 300 мкВ и выше) рост фотопотенциала сменяется его спадом, обусловленным преобладанием процесса химического растворения оксидной пленки над ее формированием.

11. Экспериментально установленное влияние объемной концентрации цинка в α -латунях, а главное – уровня структурно-вакансионной разупорядоченности их поверхностного слоя, на кинетические особенности роста, морфологию и некоторые фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) позволяет предположить, что анодное образование данного оксида, скорее всего, является результатом первичной электрохимической реакции, но не осаждения из пересыщенного по Cu^+ приэлектродного слоя раствора.

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

ВДЭсК – вращающийся дисковый электрод с кольцом

ГРПЭ – граница раздела полупроводник/электролит

ДЭС – двойной электрический слой

ОПЗ – область пространственного заряда

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СР – селективное растворение

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолетовый

ФП – фотопотенциал

ФТ – фототок

A – молярная масса

c – молярная концентрация

C – электрическая емкость

d_H – толщина слоя Гельмгольца в растворе

D – коэффициент диффузии

\tilde{D} – коэффициент взаимодиффузии компонентов в поверхностной зоне сплава

D_{\square} – коэффициент диффузии вакансий

D_n, D_p – коэффициенты диффузии электронов и дырок

E – электродный потенциал

E^0 – стандартный электродный потенциал

E_{bg} – ширина запрещенной зоны

E_D, E_R – потенциал дискового и кольцевого электродов

E^{eq} – равновесный электродный потенциал

E_{fb} – потенциал плоских зон

E_{ph} – фотопотенциал

F – постоянная Фарадея

h – постоянная Планка

I – ток

$I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$ – ток анодного растворения меди с образованием оксида Cu(I)

$I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{an}}$ – ток анодного растворения меди с образованием комплексов Cu^+

$I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$ – ток, обусловленный химическим растворением Cu_2O на границе с водным щелочным раствором

$I_{\text{Cu/CuO}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ – ток, обусловленный химическим окислением меди до Cu_2O

I_D, I_R – ток дискового и кольцевого электродов

I_{ph} – фототок

i – плотность тока

i_{ph} – плотность фототока

J – поток

$J_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{an}}$ – поток анодного формирования фазы Cu_2O

$J_{\text{Cu}^+}^{\text{an}}$ – анодный поток катионов Cu^+ на границе электрод/раствор

$J_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ – поток химического окисления меди до Cu_2O

$J_{\text{Cu}^+}^{\text{chem}}$ – поток химического растворения Cu_2O на границе электрод/раствор

k – постоянная Больцмана

L – толщина пленки оксида

L_D – дебаевская длина экранирования

L_n, L_p – диффузионная длина электронов и дырок

N – коэффициент улавливания кольца

N_{\square}, N_A – мольная доля вакансий и электроотрицательного компонента в сплаве

N_D, N_A – концентрация примесей донорного и акцепторного типа в объеме полупроводника

N_C, N_V – плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне

n_0, p_0 – равновесная концентрация электронов и дырок в объеме полупроводника
 n, p – концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне
 P – мощность излучения
 p – давление
 Q_a, Q_c – анодный и катодный электрические заряды
 q_a, q_c – плотность анодного и катодного зарядов
 R – универсальная газовая постоянная
 R_{out}^{ref} – коэффициент отражения света от внешней границы полупроводник/раствор
 S – площадь поверхности
 T – температура
 t – время
 V_m – молярный объем сплава
 W – толщина области пространственного заряда
 z – число электронов
 α – линейный коэффициент поглощения света
 ε – диэлектрическая проницаемость
 ε_0 – диэлектрическая постоянная
 Φ_0 – плотность светового потока
 η – внутренний квантовый выход
 γ – параметр смещения межфазной границы
 λ – длина волны излучения
 μ_n, μ_p – подвижность электронов и дырок
 ν – частота излучения
 ρ – плотность
 ψ – выход по току

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии / Ф. Тодт. – М.-Л. : Химия, 1966. – 847 с.
2. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.
3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – М. : Металлургия, 1984. – 400 с.
4. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов / И. К. Маршаков – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1983. – 168 с.
5. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков [и др.] – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.
6. Козадеров О. А. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов: монография / О. А. Козадеров, А. В. Введенский. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2014. – 288 с.
7. Гуревич Ю. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – М. : Наука, 1983. – 312 с.
8. Батенков В. А. Электрохимия полупроводников / В. А. Батенков. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.
9. Encyclopedia of electrochemistry. V. 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry / Ed. by A. J. Bard, M. Stratmann, S. Licht. – Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – 608 p.
10. Bockris J. O'M. Surface electrochemistry. A molecular level approach / J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan. – N.-Y., London : Plenum Press, 1993. – 1014 p.
11. Semiconductor electrodes // Ed by H. O. Finklea. – N.-Y.: Elsevier, 1988. – 519 p.
12. Anodic formation of thin Cu(I) and Ag(I) oxide films on Cu-Au and Ag-Au alloys / A. Vvedenskii [et al.] // Surf. Interface Anal. – 2008. – V. 40. – P. 636-640.

13. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть 1. Фототок / Д. А. Кудряшов [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 451-460.
14. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть II. Фотопотенциал / Д. А. Кудряшов [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 28-35.
15. The influence of the conditions of the anodic formation and the thickness of Ag(I) oxide nanofilm on its semiconductor properties / A. Vvedenskii [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2010. – V. 14, № 8. – P. 1401-1413.
16. Vvedenskii A. Anodic Formation of Thin Cu(I) and Ag(I) Oxide Films on Cu-Au and Ag-Au Alloys / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov // Surf. Interface Anal. – 2008. – V. 40. – P. 631-635.
17. Ганжа С. В. Кинетика формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочном растворе и особенности их фотоэлектрохимического поведения. Часть I. Вольтамперо- и хроноамперометрия / С. В. Ганжа, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – Т. 11, № 4. – С. 298-308.
18. Кинетика формирования оксидов Cu (I) и Cu (II) на меди в щелочном растворе и особенности их фотоэлектрохимического поведения. Часть II. Фотопотенциал / С. В. Ганжа [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 42-52.
19. Кинетика формирования оксидов Cu (I) и Cu (II) на меди в щелочном растворе и особенности их фотоэлектрохимического поведения. Часть III. Фототок / С. В. Ганжа [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 101-112.
20. The Features of Copper Oxidation by the Data of Photocurrent and Photopotential Studies / А. В. Введенский [и др.] // Surf. Interface Anal. – 2010. – V. 42, № 6-7. – P. 941-946.

21. Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства / С. В. Ганжа [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 164-175.
22. Введенский А. В. Кинетика анодного образования и катодного восстановления оксидов на монокристаллах меди / А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, С. В. Ганжа // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 185-197.
23. Введенский А. В. Свойства оксидов на монокристаллах меди / А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, С. В. Ганжа // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 312-325.
24. Vvedenskii A. V. Linear Voltammetry of Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Metallic Alloys / A. V. Vvedenskii, O. A. Kozaderov // Voltammetry: Theory, Types and Applications. N.-Y. (USA). – 2014. – P. 269-290.
25. Pickering H. W. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of critical potential / H. W. Pickering, P. J. Byrne // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118, № 2. – P. 209-215.
26. A study of the kinetics and mechanism of brass dezincification by radiotracer and electrochemical methods / A. P. Pchel'nikov [et al.] // Electrochim. Acta. – 1981. – V. 26, № 5. – P. 591-600.
27. Чан Фыонг Зунг Склонность латуней к обесцинкованию в хлоридных средах / Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 4. – С. 349-353.
28. Чан Фыонг Зунг Локальная активация меди и альфа-латуни в щелочных растворах / Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 2. – С. 218-224.
29. Кондрашин В. Ю. Анодное окисление меди, медно-цинковой α - и β -фазы в хлоридных и сульфатных растворах при знакопеременной поляризации /

- В. Ю. Кондрашин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 3. – С. 317-327.
30. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянц. – М. : Сов.энцикл., 1990. – Т. 2. – 671 с.
31. Электротехнический справочник / составитель И. И. Алиев. – М. : ИП РадиоСофт, 2006. – Т. 1. – 246 с.
32. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б. П. Никольский и др. – 2-е изд., испр. – М.-Л.: Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с.
33. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Большая Российская энцикл. – 1992. – Т. 3. – 639 с.
34. Подчайнова В. Н. Медь / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
35. Живописцев В. П. Аналитическая химия цинка / В. П. Живописцев, Е. А. Селезнева: М. – 1975. – 200 с.
36. Смирягин А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы, Справочник, 3 изд. / А. П. Смирягин, Н. А. Смирягина, А. В. Белова. – М. : Металлургия, 1974. – 488 с.
37. Хансен М. Структуры двойных сплавов: в 2 т. / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 608 с.
38. Справочник металлиста: в 5 т./ Под ред. А. Н. Манилов. – М., «Машиностроение», 1977. – Т. 3 – 748 с.
39. CRC handbook of chemistry and physics (73rd edn.) / Ed. by D. R. Lide. – Boca Raton Florida: CRC Press. – 1992-1993. – 2890 p.
40. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1999. – Т. 5. – 378 с.
41. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г. В. Самсонов и др.: Москва: Металлургия. – 1978. – 472 с.

42. Schtreblow H. Y. Passivity of Metals, in book: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. V. 8. / Ed. by R. C. Alkire and D. M. Kolb. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. – P. 271-374.
43. Егоров-Тисменко Ю. Г. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. Г. Егоров-Тисменко. М. : Книжный дом. Университет. – 2005. – 598 с.
44. Шалимова К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
45. Castro Luna de Medina A. M. The electrochemical formation and cathodic dissolution of a thin cuprous oxide film on copper in aqueous alkaline solutions / A. M. Castro Luna de Medina, S. L. Marchiano, A. J. Arvia // *J. Electroanal. Chem.* – 1975. – V. 59, № 3. – P. 335-338.
46. Ambrose J. Rotating copper disk electrode studies of the mechanism of the dissolution-passivation step on copper in alkaline solutions / J. Ambrose, R. G. Barradas, D. W. Shoesmith // *J. Electroanal. Chem.* – 1973. – V. 47, № 1. – P. 65-80.
47. Hampson N. A. Oxidations at copper electrodes. Part 2. A study of polycrystalline copper in alkaline by linear sweep voltammetry / N. A. Hampson, J. B. Lee, K. J. Mac Donald // *J. Electroanal. Chem.* – 1971. – V. 32, № 2. – P. 165-173.
48. Маршаков И. К. Анодное растворение меди в щелочных растворах. Чисто-щелочные растворы / И. К. Маршаков, Н. М. Тутукина, Л. Е. Волкова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2005. – Т. 7, № 4. – С. 417-423.
49. Strehblow H. H. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS / H. H. Strehblow, B. Titze // *J. Electrochim. Acta.* – 1980. – V. 25, № 6. – P. 839-850.
50. Акимов А. Г. Об окислении медного электрода в нейтральных и щелочных растворах / А. Г. Акимов, М. Г. Астафьев, И. Л. Розенфельд // *Электрохимия*. – 1977. – Т. 13, № 10. – С. 1493-1497.

51. Грушевская С. Н. Кинетика селективного растворения Cu,Au-сплавов в условиях пассивации меди / С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Защита металлов. – 1999. – Т.35, №4. – С. 346-354.
52. Vvedenskii A. V. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products / A. V. Vvedenskii, S. N. Grushevskaya // Corr. Sci. – 2003. – V. 45, № 10. – P. 2391-2413.
53. Abd El Halem S. M. Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions / S. M. Abd El Halem, B. G. Ateya // J. Electroanal. Chem. – 1981. – V. 117, № 2. – P. 309-319.
54. Yoshimura T. Анодное поведение меди в щелочных растворах. Ч.1. Изучение механизма образования пассивной пленки с помощью ВДЭ и эллипсометрического метода / Т. Yoshimura, Y. Imanaka, M. Yamashita // Boshoku Gijutsu. Coros. Eng. – 1975. – V. 24, № 3. – P. 117-122.
55. Burke L. D. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH / L. D. Burke, M. J. G. Ahern, T. G. Ryan // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V. 137, № 2. – P. 553-561.
56. Kautek W. XPS studies of anodic surface films on copper electrodes / W. Kautek, J. G. Gordon // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V. 137, № 9. – P. 2672-2677.
57. Shoesmith D. W. Anodic oxidation of copper in alkaline solutions. I. Nucleation and growth of cupric hydroxide films / D. W. Shoesmith [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1976. – V. 123, № 6. – P. 790-799.
58. Ashworth Y. The Anodic Formation of Cu₂O in Alkaline Solutions / Y. Ashworth, D. Fairhurst // J. Electrochem. Soc. – 1977. – V. 124, № 4. – P. 506-517.
59. Chialvo M. R. G. The mechanism of oxidation of copper in alkaline solution / M. R. G. Chialvo, S. L. Marchiano, A. J. Arvia // J. Appl. Electrochem. – 1984. – V. 14, № 2. – P. 165-175.

60. North R. F. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys / R. F. North, M. J. Pryor // *Corr. Sci.* – 1970. – V. 10, № 5. – P. 297-311.
61. Плит В. Электрохимия в материаловедении / В. Плит. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – 446 С.
62. Macdonald D. D. The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects / D. D. Macdonald // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, № 4. – P. 1761-1772.
63. Blundy R. G. The potential dependence of reaction product composition on copper - nickel alloys / R. G. Blundy, M. J. Pryor // *Corros. Sci.* – 1972. – V. 12, № 1. – P. 65-75.
64. Zhang X. G. Corrosion and electrochemistry of zinc / X. G. Zhang. Springer-Verlag US, 1996. – 473 p.
65. An electrochemical impedance spectroscopy study of passive zinc and low alloyed zinc electrodes in alkaline and neutral solutions/ A. E. Bothe [et al.] // *Corr. Sci.* – 1991. – V. 32. – P. 621-633.
66. Assaf F. H. Cyclic voltammetric behavior of α brass in alkaline media / F. H. Assaf, S. S. Abd El-Rehim, A. Zaky // *Brit. Corr. J.* – 2001. – V. 36, № 2. – P. 143-150.
67. Протасова И. В. Особенности растворения цинка при анодной поляризации в растворах гидроксида натрия / И. В. Протасова, Л. А. Недобежкина // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 91-101.
68. Geller E. The Electrochemical behavior of brass in 0.1 M HCl solution / E. Geller, D. S. Azabuja // *J. Bras. Chem. Soc.* – 1997. – V. 8, № 2. – P. 165-168.
69. Milosev I. Electrochemical behavior of Cu-xZn alloys in borate buffer solution at pH 9.2 / I. Milosev, H.-H. Strehblow // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, № 11. – P. B517-B524.

70. Procaccini R. Copper and brass aged at open circuit potential in slightly alkaline solutions / R. Procaccini, M. Vazquez, S. Cere // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. № 28. – P. 7324-7329.
71. Brass depassivation in neutral chloride media / M. V. Rylkina [et al.] // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2002. – T. 38, № 4. – P. 387-393.
72. Nakaoka K. Photoelectrochemical behavior of electrodeposited CuO and Cu₂O thin films on conducting substrates / K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151, № 10. – P. C661-C665.
73. A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha+\beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride. I. Electrochemical data / J. Morales [et al.] // *Corr. Sci.* – 1995. – V. 37, № 2. – P. 211-225.
74. A comparative study on the passivation and localized corrosion of α - and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride-II. X-ray photoelectron and auger electron spectroscopy data / J. Morales [et al.] // *Corr. Sci.* – 1995. – V. 37, № 2. – P. 231-239.
75. Antonijevic M. M. Influence of pH and chloride ions on electrochemical behavior of brass in alkaline solution / M. M. Antonijevic [et al.] // *Int. J. Electrochim. Sci.* – 2009. – V. 4. – P. 654-661.
76. Milosev I. The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer/ I. Milosev, T. K. Mikic, M. Gaberscek // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52, № 2. – P. 415-426.
77. Pickering H. W. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal / H. W. Pickering, C. Wagner // *J. Electrochem. Soc.* – 1967 – V. 114, № 7. – P. 698-706.
78. Kaiser H. Alloy dissolution / H. Kaiser // *Corros. Mechanism. N.-Y.*, Basel: Plenum Press. – 1987. – P. 85-118.
79. Маршаков И. К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений / И. К. Маршаков //

- В кн.: Итоги науки. Сер. «Коррозия и защита от коррозии» – Т. 1 – М.: ВИНТИ. – 1971. – С. 138-155.
80. Лосев В. В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В. В. Лосев, А. П. Пчельников // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.: ВИНТИ. – 1979. – Т. 15. – С. 62-131.
81. Введенский А. В. Структура и селективное анодное растворение альфа-латуни / А. В. Введенский // Физико-химическая механика материалов. – 1990. – № 4. – С. 44-47.
82. Твердофазная диффузия цинка при селективном растворении α -латуни / А. В. Введенский [и др.] // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 388-394.
83. Heiderbach R. H. The dezincification of alpha and beta brasses / R. H. Heiderbach, E. D. Verink // Corrosion (USA). – 1972. – V. 28, № 11. – P. 394-418.
84. Механизм селективного растворения α -латуней / А. В. Полунин [и др.] // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 16. – С. 792-800.
85. Forty A. J. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys / A. J. Forty // Gold. Bull. – 1981. – V. 14, № 1. – P. 25-35.
86. Poate J. M. Diffusion and reaction in gold films / J. M. Poate // Gold. Bull. – 1981. – V. 14, № 1. – P. 2-11.
87. Real time scanning tunnelling microscopy of anodic dissolution of copper / Y. C. Wu [et al.] // Surf. Sci. – 1991. – V. 246, № 1-3. – P. 468-476.
88. Зарцын И. Д. Термодинамика процессов формирования, реорганизации и разрушения неравновесного поверхностного слоя сплава при его селективном растворении / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 355-363.
89. Trasatti S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O. A. Petrii // Pure and Appl. Chem. – 1991. – V. 63, № 5. – P. 711-734.
90. Маршаков И. К. Селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков // Соросовский образовательный журнал. – Т. 6, № 4. – 2000. – С. 57-62.

91. Козадеров О. А. Диффузионно-контролируемый потенциостатический процесс селективного растворения сплава с шероховатой поверхностью: конечно-элементное моделирование / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 32-41.
92. Ларионов Л. Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л. Н. Ларионов, В. И. Исайчев. – Киев : Наукова думка. – 1987. – 510 с.
93. Орлов А. Н. Энергии точечных дефектов в кристаллах // А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин – М. : Энергоиздат, 1983. – 80 с.
94. Плесков Ю. В. Вращающийся дисковый электрод / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. – М. : Наука. – 1972. – 344 с.
95. Плесков Ю. В. Развитие метода вращающегося дискового электрода, Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. – М. : Наука. – 1976. – 192 с.
96. Тарасевич М. Р. Вращающийся дисковый электрод с кольцом / М. Р. Тарасевич, Е. И. Хрущева, В. Ю. Филиновский. – М. : Наука, 1987. – 248 с.
97. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич – М. : Изд. АН СССР. – 1952. – С. 538.
98. Молодов А. И. Механизм коррозии меди в метаноле и н-пропаноле в присутствии кислорода / А. И. Молодов, Л. А. Янов, В. В. Лосев // Защита металлов – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 513-517.
99. Молодов А. И. Определение кинетических параметров стадийных процессов разряда и ионизации металла с помощью бестокового дискового электрода с кольцом / А. И. Молодов // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 6. – С. 1625-1630.
100. Козин Л. Ф. Исследования анодного растворения металлов на вращающемся дисковом электроде с кольцом / Л. Ф. Козин, К. К. Лепесов, Е. Е. Кобранд // в сб.: Кинетика и механизм электродных реакций // Алма-Ата: Наука. – 1976. – Т. 11. – С. 3-15.

101. Козин Л. Ф. Кинетика и механизм электродных реакций многовалентных металлов / Л. Ф. Козин, К. К. Лепесов // Укр. хим. жур. – 1984. – Т. 50, № 7. – С. 715-729.
102. Козин Л. Ф. Кинетика и механизм ионизации меди в растворах хлорной кислоты при низких плотностях тока / Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин, К. К. Лепесов // Укр. хим. жур. – 1983. – Т. 49, № 10. – С. 1069-1074.
103. Yokoi M. Mechanism of the electrodeposition and dissolution of copper in an acid copper sulfate bath. IV. Acceleration mechanism in presence of Cl^- ions / M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi // *Denki Kagaku*. – 1983. – V. 51, № 6. – P. 460-464.
104. Городынский А.В. Изучение кинетики и равновесия реакции $\text{Cu} + \text{Cu} = 2\text{Cu}$ в хлорной кислоте методом дискового электрода с кольцом / А. В. Городынский, Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 608-613.
105. Kiss L. Untersuchung der ionisation von metallen und metallionenneutralisation mit der rotierenden ring-scheibenelektrode / L. Kiss, J. Farkas, A. Korosi // *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* – 1971. – V. 68, № 4. – P. 359-370.
106. Алтухов К. В. Химическая технология / К. В. Алтухов, И. П. Мухленов, Е. С. Тумаркина. – М.: Просвещение, 1985. – 304 с.
107. Lee H. P. Film Formation and Current Oscillations in the Electrodissolution of Cu in Acidic Chloride Media: I. Experimental Studies / H. P. Lee, K. Nobe, J. A. Pearlstein // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132, № 5. – P. 1031-1037.
108. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. – М.: ВИНТИ. – 1984. – Т. 21. – С. 77-125.
109. Вязовикина Н. В. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения избирательного растворения латуней и других сплавов/ Н. В. Вязовикина, И. К. Маршаков, Н. М. Тутукина // *Электрохимия*. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 838-842.

110. Miller B. Rotating ring-disk study of the silver electrode in alkaline solution / B. Miller, M. Bellavance // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119, № 11. – P. 1510-1517.
111. Маршаков И.К. Характер анодного растворения сплавов Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd / И. К. Маршаков, В. С. Болычев, О. П. Потапов // Защита металлов. – 1973. – Т. 9, № 1. – С. 3-9.
112. Вязовикина Н.В. Изучение кинетики анодного растворения альфа-латуней в хлоридных растворах на вращающемся дисковом электроде с кольцом / Н. В. Вязовикина, И. К. Горкина, И. К. Маршаков // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 10. – С. 1391-1395.
113. Walton M. E. The dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid. 1. Rotating disk electrode measurements / M. E. Walton, P. A. Brook // Corr. Sci. – 1977. – V. 17, № 4. – P. 317-328.
114. Lee H. P. Rotating Ring Disk Electrode Studies of Cu-Ni Alloy Electrodeposition in Acidic Chloride Solutions: I. A Commercial Cu-Ni (90/10) Alloy / H. P. Lee, K. Nobe // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131, № 6. – P. 1236-1243.
115. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии / Ю.В. Плесков. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
116. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников – М.: Наука, 1977. – 672 с.
117. Gartner W. W. Depletion-layer photoeffects in semiconductors / W. W. Gartner // Phys. Rev. – 1959. – V. 116, № 1. – P. 84-87.
118. Оше Е.К. Исследование анодного окисления и пассивации серебра в растворе методом фотоэлектрической поляризации / Е. К. Оше, И. Л. Розенфельд // Электрохимия. – 1968. – Т. 4, № 5. – С. 610-613.
119. Волькенштейн Ф. Ф. О фотоэлектрической поляризации окисной пленки на металле. I. Случай тонкой пленки. / Ф. Ф. Волькенштейн, В. В. Малахов // Журнал физической химии. – 1975. – № 12. – С. 3157-3160.

120. Волькенштейн Ф. Ф. О фотоэлектрической поляризации окисной пленки на металле. II. Случай толстой пленки. / Ф. Ф. Волькенштейн, В. В. Малахов // Журнал физической химии. – 1975. – № 12. – С. 3161-3164.
121. Theoretical insight into the electronic and photocatalytic properties of Cu_2O from a hybrid density functional theory / Y. Xin-Guo [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – V. 23. – P. 34-41.
122. Photoelectrochemical and XPS characterization of oxide layers on 316L stainless steel grown in high-temperature water / M. Santamaria [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2015. – V. 19. – P. 3511-3519.
123. Changli L. A novel method to synthesize highly photoactive Cu_2O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells / L. Changli, L. Yanbo, J. J. Delaunay // Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6, №. 1. – P. 480–486.
124. Kunduraci M. Dealloying technique in the synthesis of lithium-ion battery anode materials / M. Kunduraci // J. Solid State Electrochem. – 2016. – V. 20, №8. – P. 2105-2111.
125. Scalable synthesis and photoelectrochemical properties of copper oxide nanowire arrays and films / S. Sunkara [et al.] // Catalysis Today. – 2013. – V. 199. – P. 27-35.
126. Evaluation of electrochemically active surface area of photosensitive copper oxide nanostructures with extremely high surface roughness / J. Juodkazyte [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 98. – P. 109–115.
127. Kidowaki H. Fabrication and evaluation of CuO/ZnO heterostructures for photoelectric conversion / H. Kidowaki, T. Oku, T. Tsuyoshi // International J. of Research & Reviews in Applied Sciences. – 2012. – V. 13, №. 1. – P. 67.
128. Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells / T. Oku [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2011. – V. 72. – P. 1206-1211.
129. Hsu Y. K. Enhanced photoelectrochemical properties of ternary $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ nanorods with tunable band gaps for solar water splitting / Y. K. Hsu, C. M. Lin // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 74. – P. 73–77.

130. Preparation and characterization of nanostructured ZnO thin films for photoelectrochemical splitting of water / M. Gupta [et al.] // Bulletin of Materials Science. – 2009. – V. 32, № 1. – P. 23-30.
131. Influences in high quality zinc oxide films and their photoelectrochemical performance / S. S. Shinde [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 503. – P. 416-421.
132. Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO photoanode with scattering hollow cavities / X. Sheng [et al.] // Appl. Phys. A. – 2009. – V. 96. – P. 473-479.
133. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2005. – 144 с.
134. Мошников В. А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики : учеб. пособ. / В. А. Мошников, Ю. М. Спивак. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. – 80 с.
135. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Учеб. пособие для вузов. – Л. : Химия, 1984. – 168 с.
136. Vvedenskii A. Multicycle chronoammetry of RRDE in the investigation of the anodic oxide formation / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov // Corr. Sci. – 2008. – V. 50, № 2. – P. 583-590.
137. Введенский А. В. / Циклическая хроноамперометрия ВДЭсК как метод разделения токов ионизации серебра, образования Ag_2O и его химического растворения в щелочной среде / А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, Д. А. Кудряшов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1010-1018.
138. Кудряшов Д. А. / Разделение парциальных токов ионизации серебра, анодного образования и химического растворения оксида Ag(I) методом многоциклической хроноамперометрии ВДЭсК / Д. А. Кудряшов, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 321-329.

139. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек – М.: Мир, 1985. – 496 с.
140. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З. Брайнина – М.: Химия, 1972. – 192 с.
141. Брайнина Х. З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
142. Борисова Н. В. Закономерности формирования наноразмерных систем медь – оксид меди(I) / Н. В. Борисова, Э. П. Суровой // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. Иваново. – 2009. – Т. 52, № 4. – С. 54-57.
143. New model for low-temperature oxidation of copper single crystal / K. Fujita [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 276. – P. 347-358.
144. Komura S. Dynamics of ordering process in condensed matter / S. Komura, H. Furakawa // N.-Y.: Springer, 1988. – 574 p.
145. Clarebrough L. M. Order-Disorder Phenomena in alpha-Brass / L. M. Clarebrough, M. H. Loretto // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1960. – V. 257. – P. 326-327.
146. Dean M. H. The electronic properties of disordered passive films / M. H. Dean, U. Stimming // Corr. Sci. – 1989. – V. 29, № 2-3. – P. 199-211.
147. Raebinger H. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu_2O and related materials / H. Raebinger, S. Lany, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76, № 4. – P. 045209.
148. Dignam M. J. Transition layer model of the oxide–electrolyte interface / M. J. Dignam // Can. J. Chem. – 1978. – V. 56, № 5. – P. 595-605.
149. Dignam M. J. Some equilibrium and near-equilibrium properties of the oxide-electrolyte interface / M. J. Dignam, R. K. Kalia // Surf. Sci. – 1980. – V. 100, № 1. – P. 154-177.
150. Collisi U. A photoelectrochemical study of passive copper in alkaline solutions / U. Collisi, H.-H. Strehblow // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. – 1986. – V. 210, № 2. – P. 213-227.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Поверхность меди, занятая оксидом Cu(I), в условиях анодной поляризации диска при $t < t_D$

Примем, что анодное и химическое, в реакции с O_2 , образование оксида Cu_2O идет на границе раздела $Cu|OH^-, H_2O$ со скоростями парциальных реакций v_{Cu/Cu_2O}^a и v_{Cu/Cu_2O}^{chem} соответственно. На внешней границе оксида с раствором возможно и химическое растворение оксида со скоростью v_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} . В итоге изменение числа молей Cu_2O подчиняется соотношению, справедливому при $t < t_D$:

$$\frac{dn_{Cu_2O}(t)}{dt} = [v_{Cu/Cu_2O}^a + v_{Cu/Cu_2O}^{chem}] \cdot [S_{Cu}(0) - S_{Cu_2O}(t)] - v_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} \cdot S_{Cu_2O}(t) \quad (1П-1)$$

Учтем, что

$$\frac{dn_{Cu_2O}(t)}{dt} = \frac{\rho h}{A} \cdot \frac{dS_{Cu_2O}(t)}{dt}, \quad (1П-2)$$

где ρ и A – плотность и молярная масса Cu_2O , h – средняя толщина оксида. В итоге (1П-1) примет вид:

$$\frac{dS_{Cu_2O}(t)}{dt} = \gamma [v_{Cu/Cu_2O}^a + v_{Cu/Cu_2O}^{chem}] \cdot [S_{Cu}(0) - S_{Cu_2O}(t)] - \gamma \cdot v_{Cu_2O/Cu^+}^{chem} S_{Cu_2O}(t), \quad (1П-3)$$

где

$$\gamma = \frac{A}{\rho h} \quad (1П-4)$$

Введем в рассмотрение обозначения:

$$a = \gamma v_{Cu/Cu_2O}^a; c = \gamma v_{Cu/Cu_2O}^{chem}; d = \gamma v_{Cu_2O/Cu^+}^{chem}$$

Тогда формула (1П-3) принимает более компактный вид:

$$\frac{dS_{Cu_2O}(t)}{dt} = (a + c) \cdot [S_{Cu}(0) - S_{Cu_2O}(t)] - d S_{Cu_2O}(t) \quad (1П-5)$$

По достижению стационарного состояния, когда при $t \rightarrow \infty$, $\frac{dS_{Cu_2O}(t)}{dt} \rightarrow 0$, из (1П-5) следует:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} = \frac{a+c}{a+c+d} S_{\text{Cu}}(0), \quad (1\text{П-5a})$$

и лишь при $d \rightarrow 0$ $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} \rightarrow S_{\text{Cu}}(0)$.

С учетом очевидного начального условия $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(0)=0$, решение уравнения (1П-5) имеет вид:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} [1 - e^{-(a+c+d)t}], \quad (1\text{П-6})$$

а значит

$$S_{\text{Cu}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) \left[\frac{d}{a+c+d} + \frac{a+c}{a+c+d} e^{-(a+c+d)t} \right]. \quad (1\text{П-7})$$

Несложно убедиться, что в любой момент времени $S_{\text{Cu}}(0) = S_{\text{Cu}}(t) + S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$.

Хорошо видна роль химического растворения оксида. Если скорость этого процесса мала ($d \rightarrow 0$), то $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} \approx S_{\text{Cu}}(0)$, т.е. со временем оксид покрывает весь диск полностью. Однако, если $d \neq 0$, то $S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} < S_{\text{Cu}}(0)$, и на диске остаются недоокисленные участки. Наличие или отсутствие химического формирования оксида при этом не проявляется.

Полезно записать, исходя из (1П-6) и (1П-7), выражения для площади медного электрода, занятого оксидом и оставшегося недоокисленным, на момент окончания поляризации диска t_D :

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} [1 - e^{-(a+c+d)t_D}] \quad (1\text{П-8})$$

$$S_{\text{Cu}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0) \left[\frac{d}{a+c+d} + \frac{a+c}{a+c+d} e^{-(a+c+d)t_D} \right] \quad (1\text{П-9})$$

Хорошо видно, что по мере увеличения t_D , величина $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t)$ растёт, а $S_{\text{Cu}}(t_D)$,

напротив, снижается. При $t \rightarrow \infty$, а реально уже при $t_D^m = \frac{5}{a+c+d}$:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} \quad (1\text{П-10})$$

$$S_{\text{Cu}}(t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{d}{a+c+d} \quad (1\text{П-11})$$

Ясно, что если химическое растворение оксида отсутствует, т.е. $d=0$, то

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m) = S_{\text{Cu}}(0), \text{ а } S_{\text{Cu}}(t_D^m) = 0.$$

Важнейший вывод из вышеизложенного заключается в следующем: вне зависимости от того, есть или нет химического растворения оксида, всегда $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m)$. А это значит, что если $t_D < t_D^m$, то после прекращения анодной поляризации медного дискового электрода будет продолжаться химическое формирование Cu_2O . Процесс будет идти до тех пор, пока поверхность Cu -электрода не покроется оксидом полностью (если $d = 0$) или почти полностью, ибо $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D^m) \leq S_{\text{Cu}}(0)$, при $d \neq 0$. Полезно проанализировать частный вид выражений (1П-6) для разных ситуаций:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = S_{\text{Cu}}(0) \begin{cases} \left(1 - e^{-(a+c)t}\right) & (d \neq 0; c \neq 0) \quad (1\text{П-12a}) \\ \left(1 - e^{-(a+d)t}\right) \frac{a}{a+d} & (d \neq 0; c = 0) \quad (1\text{П-12б}) \\ \left(1 - e^{-at}\right) & (d = 0; c = 0) \quad (1\text{П-12в}) \end{cases}$$

Соответствующие зависимости показаны на рис. 1П-1.

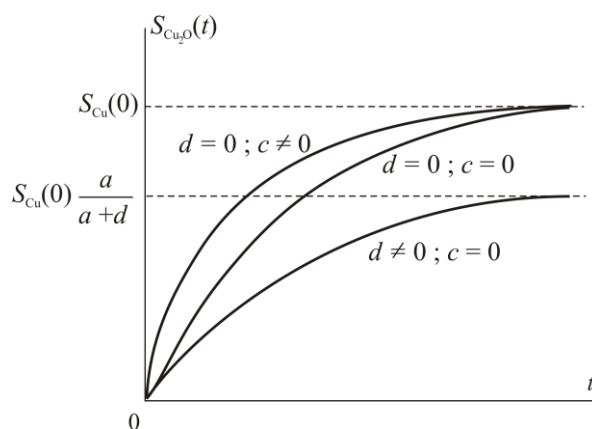


Рис. 1П-1. Схема зависимости площади электрода, занятой оксидом Cu(I) , от времени поляризации дискового электрода при различных значениях параметров c и d

Приложение 2. Поверхность меди, занятая оксидом Cu(I) после прекращения поляризации диска, при $t > t_D$

Обозначим время после прекращения поляризации через $\tau = t - t_D$. Изменение числа молей оксида Cu(I) при $\tau > 0$ определяется соотношением:

$$\frac{dn_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} S_{\text{Cu}}(\tau) - v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) \quad (2\text{П-1})$$

Уравнение (2П-1) учитывает, что при $t > t_D$ нет анодного роста оксида. Кроме того, в любой момент времени

$$S_{\text{Cu}}(\tau) + S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0), \quad (2\text{П-2})$$

поэтому

$$\frac{dn_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} [S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)] - v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) \quad (2\text{П-3})$$

По аналогии с уравнением (1П-2) $\frac{dn_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau}$, тогда

$$\frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = \gamma v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} [S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)] - \gamma v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) \quad (2\text{П-4})$$

Учитывая, что $c = \gamma v_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$; $d = \gamma v_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$, получаем

$$\frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = c[S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)] - dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau),$$

или

$$\frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = cS_{\text{Cu}}(0) - (c + d)S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) \quad (2\text{П-5})$$

Начальное условие для решения диффузионного уравнения (2П-5):

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau = 0) = S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \quad (2\text{П-6})$$

При этом из приложения 1 следует, что

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{a + c}{a + c + d} [1 - e^{-(a+c+d)t_D}] \quad (2\text{П-7})$$

Интегрируя (2П-5), получаем:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} [1 - e^{-(c+d)\tau}] + S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) e^{-(c+d)\tau} \quad (2\text{П-8})$$

Из (2П-8) следует, что $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau \rightarrow 0) = S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)$, а

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau \rightarrow \infty) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d}. \text{ Ясно, что если } d \rightarrow 0, \text{ то } S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau \rightarrow 0) \approx S(0),$$

т.е. вся исходная поверхность меди покрыта оксидом.

Проверим, удовлетворяет ли решение (2П-8) исходному диффузионному уравнению (2П-5). Так, левая часть (2П-5):

$$\frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} = S_{\text{Cu}}(0)c \cdot e^{-(c+d)\tau} - (c+d)S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \cdot e^{-(c+d)\tau} \quad (2\text{П-9})$$

Правая часть (2П-5):

$$\begin{aligned} cS_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}}(0)c[1 - e^{-(c+d)\tau}] - (c+d)S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \cdot e^{-(c+d)\tau} = \\ = S_{\text{Cu}}(0) \cdot c \cdot e^{-(c+d)\tau} - (c+d)S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) \cdot e^{-(c+d)\tau} \end{aligned} \quad (2\text{П-10})$$

Из (2П-9) и (2П-10) видно, что получено тождество, а значит, выражение (2П-8) действительно является решением (2П-5).

Если подставить в (2П-8) формулу (2П-7), то получим:

$$\begin{aligned} S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} [1 - e^{-(c+d)\tau}] + \\ + e^{-(c+d)\tau} \left[S_{\text{Cu}}(0) \frac{a+c}{a+c+d} (1 - e^{-(a+c+d)t_D}) \right] \end{aligned} \quad (2\text{П-11})$$

Примем, что $(a+c) \gg d$, т.е. анодное и химическое оксидообразование доминирует над химическим растворением Cu_2O . Тогда (2П-11) упрощается:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0) \left\{ \frac{c}{c+d} [1 - e^{-(c+d)\tau}] + e^{-(c+d)\tau} [1 - e^{-(a+c)t_D}] \right\} \quad (2\text{П-12})$$

Это выражение можно представить иначе:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} + \left[S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) - S_{\text{Cu}}(0) \frac{c}{c+d} \right] \cdot e^{-(c+d)\tau} \quad (2\text{П-12a})$$

Учтем, что всегда, согласно (2П-2) $S_{\text{Cu}}(\tau) = S_{\text{Cu}}(0) - S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)$, откуда

$$\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} = -\frac{dS_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)}{d\tau} \quad (2\text{П-13})$$

Найдем эту производную, исходя из (2П-8):

$$\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} = S_{\text{Cu}}(0)c \cdot e^{-(c+d)\tau} \left[\frac{(c+d)}{c} \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} - 1 \right] \quad (2\text{П-14})$$

В табл. 3.2 показано, что если $\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} > 0$, то должен наблюдаться спад

$I_R(t)$ -зависимости. В данном случае, исходя из (2П-14), это будет, если

$$\frac{(c+d)}{c} \cdot \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} > 1 \quad (2\text{П-15})$$

Преобразуем это выражение:

$$\frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} > \frac{c}{c+d} \quad (2\text{П-16})$$

Отсюда видно, что даже если $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < S_{\text{Cu}}(0)$, т.е. не вся поверхность меди окислена, тем не менее из-за достаточно высокой скорости химического растворения оксида (параметр d) неравенства (2П-15) или (2П-16) выполняются.

Ясно, что если $\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} < 0$, то I_R растет во времени (см. табл. 3.2). В нашем случае, это следует из (2П-14), если

$$\frac{(c+d)}{c} \cdot \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} < 1 \quad (2\text{П-17})$$

Или, что тоже самое,

$$\frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} < \frac{c}{c+d} \quad (2\text{П-18})$$

Оба эти неравенства выполняются, если площадь, занятая оксидом, невелика на момент t_D , скорость его растворения также невелика, а потому доминирует химический рост Cu_2O .

Наконец возможен вариант, когда

$$\frac{(c+d)}{c} \frac{S_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D)}{S_{\text{Cu}}(0)} = 1 \quad (2\text{П-19})$$

При этом $\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} = 0$, т.е. после прекращения поляризации диска площадь меди, как и площадь, занятая оксидом, не изменяется.

Неравенства (2П-15), (2П-17) и (2П-19) определяют и характер изменения $S_{\text{Cu}_2\text{O}}(\tau)$, исходя из (2П-13). Но теперь, если работает (2П-15), то

$\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} < 0$, а если выполнимо соотношение (2П-17), то $\frac{dS_{\text{Cu}}(\tau)}{d\tau} > 0$ (рис. 2П-1).

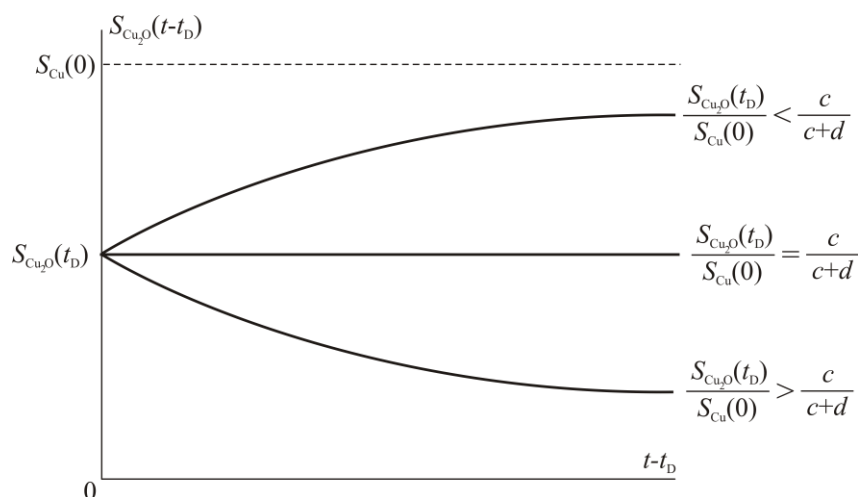


Рис. 2П-1. Схема зависимости площади электрода, занятой оксидом Cu(I), от времени после отключения поляризации дискового электрода при различных значениях $dS_{\text{Cu}}(\tau)/d\tau$