

На правах рукописи



**Елисеев Дмитрий Сергеевич**

**АНОДНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ПАРАМЕТРЫ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК  
НА МЕДИ И  $\alpha$ -ЛАТУНЯХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,  
**Грушевская Светлана Николаевна**

Официальные оппоненты:

**Бережная Александра Григорьевна**, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», кафедра электрохимии, заведующий

**Шель Наталья Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», кафедра химии и химической технологии, профессор

Ведущая организация:

**ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»**

Защита состоится «15» июня 2017 г. в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам в Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл.1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан «27» апреля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сладкопевцев Борис Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Вопросы анодного оксидообразования привлекают внимание не только с точки зрения коррозионной проблематики, но и в связи с несомненным воздействием поверхностных оксидных слоев на процессы размерной электрохимической обработки, рафинирования и аффинажа металлов. Кроме того, оксиды меди, цинка, никеля, серебра и различные гетероструктуры, составленные из этих оксидов, широко используются в оптоэлектронике, катализе и электрокатализе, производстве твердооксидных топливных элементов, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии, электрохимических суперконденсаторов на двойном слое и т.д. Все более пристальное внимание привлекают оксидные нанослои, прочно связанные с проводящим носителем.

Одним из методов, позволяющих получать оксидные пленки с заданными свойствами, является анодный синтез. Однако при этом возникает проблема разделения тока в цепи поляризации как минимум на два парциальных тока – растворения металла подложки и собственно оксидообразования. На сплавах ситуация дополнительно усложняется из-за необходимости учета парциальных токов по компонентам. Более того, поверхностная зона самого сплава вследствие селективного растворения (СР) обогащается электроположительным компонентом, а также вакансиями, концентрация которых заметно превышает равновесную. Известно, 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 зависят от кристаллического строения, структуры и химического состава поверхности подложки. В результате при исследовании электрохимического фазообразования в 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 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. Однако 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.

К системам, допускающим такого рода подход, относятся медь и  $\alpha$ -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, проводя предварительное потенциостатическое СР цинка из латуни в кислой среде. Последующий перенос образцов латуни в щелочной раствор позволяет анодно формировать оксиды Cu(I) или Cu(II) на поверхности структурно-разупорядоченной меди, причем с заданным исходным уровнем вакансионной дефектности.

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

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

**Задачи работы:**

– используя метод ВДЭсК (диск – Cu или Cu<sub>15</sub>Zn, 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 ( $\alpha$ -фаза) на ряд характеристик анодно синтезируемых оксидов Cu(I) и Cu(II).

**Практическая значимость результатов исследований.** Взаимосвязь между уровнем структурно-вакансионной неравновесности бинарной металлической системы, применяемой в качестве подложки, и свойствами генерируемых на ней оксидных фаз может быть использована при создании новых функциональных материалов с заданными свойствами. Сведения о зависимости кинетических закономерностей роста тонких оксидных пленок, а также 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 имеющиеся представления о закономерностях СР сплавов в активном состоянии на область потенциалов формирования труднорастворимых соединений.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. На меди и  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 представлены на VI-й и VII-й Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2012» и

«ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2012, 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).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ; 5 из них – в изданиях перечня ВАК.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Работа изложена на 170 страницах, содержит 53 рисунка, 20 таблиц и библиографический список из 150 наименований.

## ОСНОВое СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована научная актуальность и практическая значимость диссертационной работы, аргументирован выбор объектов и методов исследований, сформулированы цели и задачи.

**Глава 1. Обзор литературы.** Проанализированы физико-химические свойства меди, цинка, сплавов системы Cu-Zn, а также продуктов их анодного или коррозионного окисления – оксидов и гидроксидов Cu(I), Cu(II) и Zn(II). Рассмотрены термодинамические аспекты и кинетические закономерности анодного формирования оксидов меди и цинка на чистых металлах и сплавах Cu-Zn в щелочной среде. Приведены условия возникновения фотоэлектрохимических эффектов в данных оксидах, обладающих полупроводниковыми свойствами. Показана возможность использования ВДЭСК для кинетических исследований анодных процессов на металлах и сплавах. Представлены данные об особенностях анодного поведения гомогенных бинарных сплавов в кислых растворах, связанные с преимущественным растворением электроотрицательного компонента и формированием химически измененного и вакансионно-дефектного поверхностного слоя.

**Глава 2. Объекты и методы исследований.** В качестве рабочих использовали вращающийся дисковый электрод с кольцом (диск – медь или латунь, кольцо – медь), а также стационарные электроды, изготовленные из поликристаллической меди (99,99 масс.%) и ее сплавов с цинком (99,99 масс.%). Рассчитанный состав получаемых сплавов (10; 15; 20 и 30 ат.% Zn) подтвержден результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(спектрометр S8 TIGER). Перед опытом все электроды подвергали катодной поляризации при  $-1,1$  -  $-0,9$  В; здесь и далее потенциалы даны по ст.в.э.

Состояние поверхности анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCAx-sight 250. Дополнительный контроль фазового состава и микрорельефа поверхности осуществляли на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (кантилевер NSG 20) в полуконтактном режиме сканирования образца.

Растворы  $0,09$  М KCl +  $0,01$  М HCl – для предварительного CP сплавов и  $0,1$  М KOH – для анодного оксидообразования готовили из х.ч. реактивов на бидистиллированной воде и деаэрировали пропусканьем х.ч. аргона.

В электрохимических измерениях применяли потенциостат IPC-Compass и анализатор частотного отклика FRA. Исследования на вращающемся дисковом электроде с кольцом выполнены на бипотенциостате IPC-Twin. Измерение фототока и фотопотенциала осуществляли при помощи оригинальных установок, защищенных патентами\*.

### **Глава 3. Диагностические критерии метода хроноамперометрии ВДЭсК для определения парциальных токов процессов на Cu-электроде.**

При анодном окислении меди в щелочной среде могут одновременно протекать: активное анодное растворение меди с образованием гидроксидных комплексов  $\text{Cu}^+$ ; анодное формирование оксида  $\text{Cu(I)}$ ; химическое окисление меди молекулярным кислородом до оксида  $\text{Cu(I)}$ ; химическое растворение оксида  $\text{Cu(I)}$  с образованием гидроксидных комплексов  $\text{Cu}^+$ .

Лишь первые два процесса относятся к фарадеевским, два последних – к химическим, однако их скорость удобно выразить через плотность тока. На кольцевом Cu-электроде возможен единственный процесс – катодное восстановление гидроксидных комплексов  $\text{Cu}^+$ .

Оригинальность подхода заключается в наличии двух последовательных этапов хроноамперометрии ВДЭсК. На первом дисковый Cu-электрод подвергается поляризации при определенном значении потенциала  $E_D$  в течение разного времени  $t_D$ , а кольцевой Cu-электрод выдерживается при катодном потенциале  $E_R$ . Регистрируются зависимости токов диска  $I_D$  и кольца  $I_R$  от времени. На втором этапе ( $t > t_D$ ) дисковый Cu-электрод находится в режиме свободной коррозии, а регистрируется лишь изменение тока кольца, находящегося при постоянном  $E_R$ . В общем случае токи дискового и кольцевого электродов, регистрируемые на первом и втором этапах измерений, можно представить следующим образом:

$$I_D(t) = \begin{cases} I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^a(t) + I_{\text{Cu/Cu}^+}^a(t) & (t \leq t_D) \\ 0 & (t > t_D) \end{cases} \quad (1)$$

\* Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В. Устройство для измерения фототока / Пат. 66052 РФ // Бюллетень изобретений. 2007. № 24.

Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В. Устройство для измерения фотопотенциала / Пат. 55988 РФ // Бюллетень изобретений. 2006. № 24.

$$I_R(t) = N \begin{cases} I_{\text{Cu/Cu}^+}^a(t) + I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t) & (t \leq t_D) \\ I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t) & (t > t_D) \end{cases}. \quad (2)$$

Здесь  $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^a(t)$ ,  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^a(t)$  и  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t)$  – парциальные токи анодного оксидообразования, активного растворения меди и химического растворения оксида Cu(I) соответственно.

Ключевой момент предлагаемой методики обработки данных хроноамперометрии ВДЭСК – установление закона изменения  $I_R$  во времени после прекращения поляризации диска. Здесь возможны два различных случая. Случай А (спад тока кольцевого Cu-электрода во времени) реализуется, если уже в ходе анодного окисления дисковый электрод полностью покрыт оксидной пленкой, а потому преобладает ее химическое растворение. Случай Б (увеличение тока кольцевого Cu-электрода) реализуется, если в ходе анодной поляризации поверхность диска еще не полностью покрыта оксидной пленкой, или термодинамическая активность оксида не достигает единицы. Тогда в режиме открытой цепи возможно доокисление свободной поверхности меди и рост оксидной пленки Cu(I). Получены критериальные уравнения, используемые для оценки констант скоростей химического образования и растворения оксида.

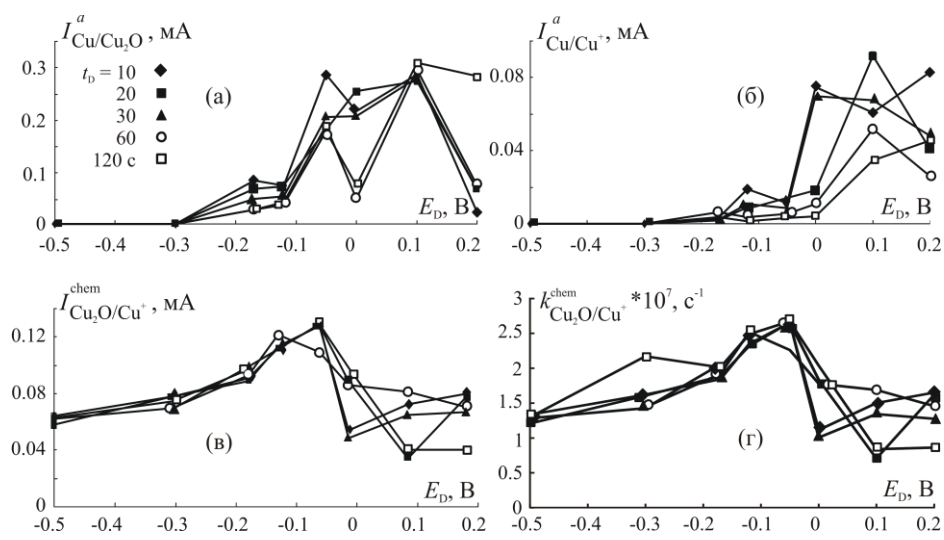
#### **Глава 4. Определение парциальных токов при анодном окислении меди и сплава Cu15Zn в щелочной среде.**

Полученные как на меди, так и на сплаве экспериментальные данные подтверждают справедливость положений, выдвинутых в главе 3. Наиболее типичен случай А, однако при потенциалах формирования оксида Cu(I) примерно с 50%-ной вероятностью реализуется и случай Б.

С использованием (1) и (2) рассчитаны парциальные токи  $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^a(t)$ ,  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^a(t)$  и  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}(t)$ . При всех потенциалах диска  $E_D$ , за исключением области термодинамической устойчивости меди, ток оксидообразования преобладает над токами активного растворения меди и химического растворения оксида (рис. 1а-в). Определены константы скорости химического растворения оксида  $k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$  (рис. 1г) и химического окисления меди  $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$ , значения которых оказались близки (табл. 1). Очевидно, именно поэтому возможна реализация двух различных случаев при одинаковых условиях эксперимента. Так, если  $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}}$  несколько выше, чем  $k_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{chem}}$ , то преобладает процесс химического роста оксида, однако при обратном соотношении констант доминирует его химическое растворение.

Поскольку оба процесса являются химическими и практически не зависят от потенциала, реализация того или иного маршрута может определяться, например, особенностями структуры растущей оксидной фазы или количеством остаточного молекулярного кислорода в растворе.





**Рис. 1.** 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  $t_D$

**Таблица 1.**  
Константа скорости химического окисления меди  $k_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{chem}} \cdot 10^7, \text{c}^{-1}$

$t_D, \text{c}$	$E_D, \text{В}$	-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		$1,02 \pm 0,31$	$32,80 \pm 3,94$	–	$0,17 \pm 0,03$

## Глава 5. Анодное образование и фотоэлектрохимические параметры оксидов меди на Cu-Zn сплавах с вакансионно-дефектным поверхностным слоем.

Данные исследования проведены на  $\alpha$ -латунях, в том числе подвергнутых предварительному селективному растворению в кислой среде при потенциалах, обеспечивающих термодинамическую стабильность меди. На хроноамперограммах всех сплавов наблюдается быстрый спад тока, что отражает практически полное обеднение поверхностной зоны по цинку. Пропущенный за 60 секунд заряд увеличивается с ростом потенциала СР и объемной концентрации цинка в сплаве (рис. 2а), но лишь пока  $N_{\text{Zn}} \leq 20$  ат. %.

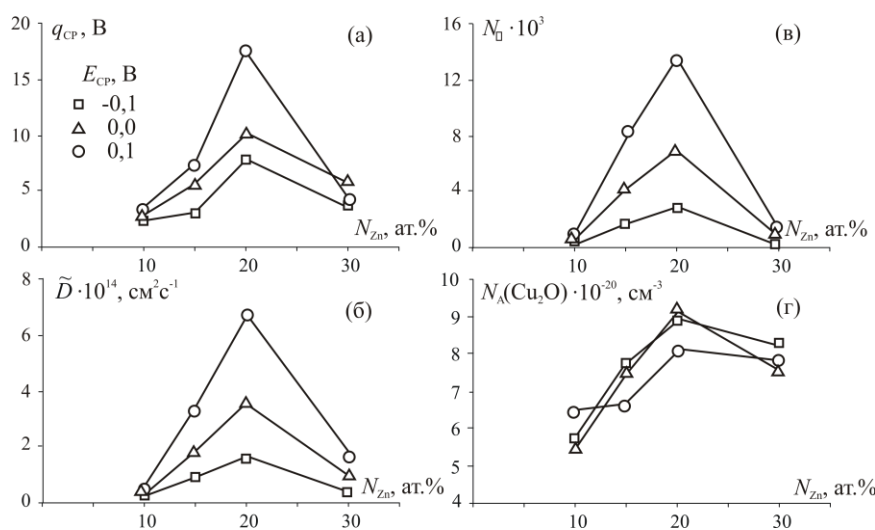
В коттрелевских координатах наблюдаются линейные участки, подтверждающие твердофазно-диффузионную природу затруднений\* в процессе СР цинка:

$$I(t) = \frac{zF\gamma \tilde{D}^{1/2} S f_r}{V_m t^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь  $z = 2$ ;  $V_m$  – молярный объем сплава;  $S$  – геометрическая поверхность электрода;  $f_r$  – фактор шероховатости;  $\tilde{D} = D_{\square} N_{\square}$  – коэффициент взаимодиффузии компонентов сплава;  $D_{\square}$  – коэффициент диффузии вакансий;  $N_{\square}$  – концентрация вакансий;  $\gamma$  – параметр, учитывающий

\* Козадеров О.А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2004. – 288 с.

смещение межфазной границы и задаваемый соотношением:  
 $\gamma\pi^{1/2}\text{erfc}(\gamma)\exp(\gamma^2) \approx N_A$ .



**Рис. 2.** 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

Рассчитанные по (3), при допущении  $f_T \approx 1$ , значения концентрации вакансий (рис. 2в), коэффициента взаимодиффузии компонентов в поверхностной зоне (рис. 2б) и ее толщины  $\delta(t) = N_{\square} \tilde{D}^{1/2} t^{1/2} / \gamma$  увеличиваются для всех сплавов с ростом потенциала СР. Тот же эффект оказывает и повышение  $N_{Zn}$ ; исключение составляет лишь сплав Cu30Zn, где все указанные параметры снижаются. Причиной подобного поведения может быть, в частности, изменение механизма массопереноса цинка при СР  $\alpha$ -латуни, который реализуется не только через тело кристаллитов, но и по их границам\*. Возможно, в сплаве с  $N_{Zn} = 30$  ат.% вклад массопотока цинка по границам кристаллитов минимален, вследствие чего скорость анодного окисления понижена.

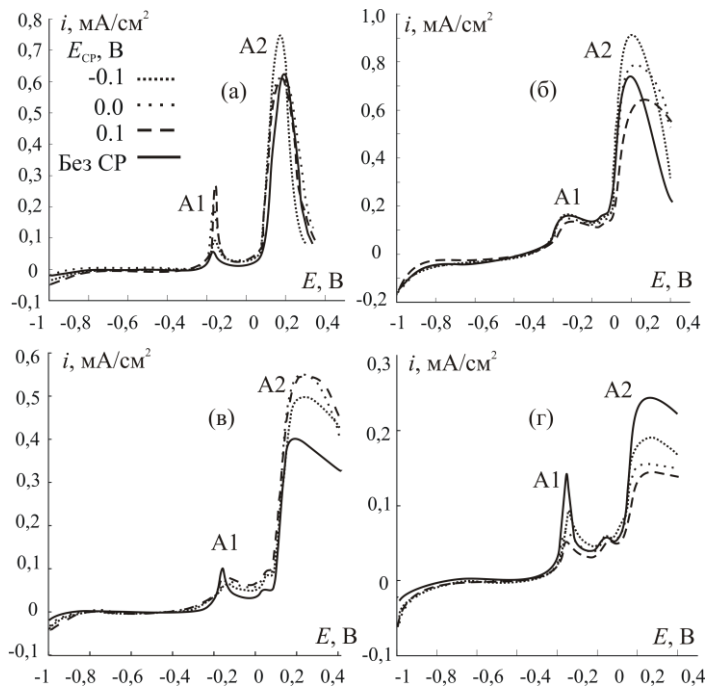
Обратимся непосредственно к процессу анодного оксидобразования на латунях в щелочной среде. На анодной части вольтамперограмм латуней, полученных без их предварительного СР (рис. 3, сплошные линии), можно выделить два основных пика А1 и А2, отвечающие образованию оксидов Cu(I) и Cu(II). Потенциалы пиков практически не зависят от  $N_{Zn}$  и совпадают с аналогичными параметрами, полученными на меди.

При переходе к анодно модифицированным сплавам форма вольтамперограмм в щелочной среде в целом не меняется (рис. 3). Потенциалы формирования оксидов на всех сплавах практически не зависят от потенциала СР, а значит, и уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя.

В то же время прослеживается увеличение амплитуды тока с ростом потенциала предварительного СР сплава, в частности, пика А1 на Cu10Zn (рис. 3а), а также пика А2 на Cu20Zn (рис. 3в). На сплаве Cu15Zn систематическое влияние предварительной обработки на токи в пиках отсутствует (рис. 3б), а на сплаве Cu30Zn наблюдается даже снижение

\* Введенский А.В., Маршаков И.К., Стольников О.Ф., Бобринская Е.В. // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3, с. 388-394.

высоты обоих анодных пиков с ростом потенциала СР (рис. 3г). Различия в величине пиковых токов могут быть обусловлены изменением не только структурно-вакансионной разупорядоченности поверхности, но и ее шероховатости или токовой эффективности процесса оксидообразования.



**Рис. 3.** Анодные вольтамперограммы Cu10Zn (а), Cu15Zn (б), Cu20Zn (в) и Cu30Zn (г) в деаэрированном 0,1 М КОН без предварительного СР и после анодной модификации при различных  $E_{CP}$ ;  $dE/dt = 10$  мВ/с

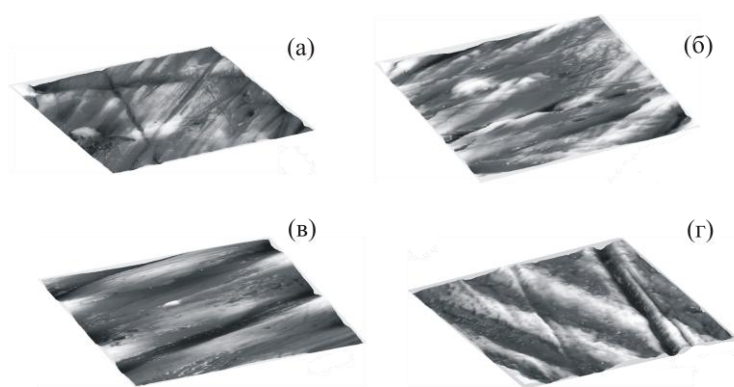
Оценка шероховатости поверхности проведена при помощи *in situ* измерения полного импеданса на границе электрод/раствор и определения емкости после катодной подготовки поверхности  $C_0$ , а затем после 60-секундного СР  $C_{60}$ . Удельная емкость, нормированная на единицу видимой поверхности, а значит, шероховатость и истинная поверхность сплавов немного увеличиваются в ходе СР (табл. 2). В то же время повышение потенциала СР приводит, как правило, к некоторому снижению отношения  $C_{60}/C_0$ . Отметим, что все обнаруженные изменения лишь незначительно превышают предел погрешности измерений, составляющий 5-10 %.

Сплав	$E_{CP}$ , В	$C_{60}/C_0$	Cu <sub>2</sub> O		CuO	
			$\psi$ , %	$L$ , нм	$\psi$ , %	$L$ , нм
Cu10Zn	-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	-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
Cu30Zn	-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

**Таблица 2.**

Изменение емкости границы раздела электрод/раствор  $C_{60}/C_0$  в ходе 60-секундного СР при различных потенциалах  $E_{CP}$ ; токовая эффективность оксидообразования  $\psi$  и толщина  $L$  оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на сплавах Cu-Zn после СР

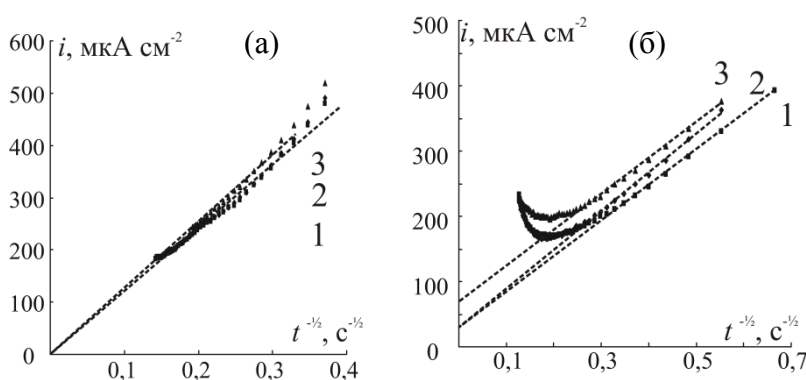
Еще один, но уже *ex situ* метод наблюдения за изменением состояния поверхности – атомно-силовая сканирующая микроскопия. Фотографии, полученные сканированием участков ( $2 \times 2 \text{ мм}^2$ ) поверхности сплавов Cu15Zn и Cu30Zn до СР, а затем после 60-секундного СР при  $E = 0,0 \text{ В}$ , представлены в виде 3D-изображений на рис. 4. Если на исходной поверхности образцов присутствуют различные микронеровности, вызванные механической полировкой (рис. 4а,б), то после СР дополнительно появляются углубляющиеся каналы и отдельные выемки (рис. 4в,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 согласуется с данными импедансометрии.



**Рис. 4.** АСМ-фотографии поверхности ( $2 \times 2 \text{ мм}^2$ ) сплавов Cu15Zn (а, в) и Cu30Zn (б, г) после механической полировки (а, б) и 60-секундного СР (в, г) в  $0,01 \text{ М НСl} + 0,09 \text{ М КCl}$  при  $E = 0,0 \text{ В}$

Для определения выхода по току  $\Psi$  после окончания роста оксида производили смену раствора в ячейке для удаления растворимых продуктов окисления и катодно восстанавливали оксидные пленки, оставшиеся на поверхности электрода. Образование  $\text{Cu}_2\text{O}$  на сплавах протекает практически со 100%-ным выходом по току, как и на меди (табл. 2). При переходе к более толстому, но дефектному  $\text{CuO}$   $\Psi$  снижается, слабо меняясь с  $N_{\text{Zn}}$  и  $E_{\text{СР}}$ .

В ходе анодного оксидообразования в щелочной среде на хроноамперограммах всех сплавов удается выделить линейные участки в коттрелевских координатах (рис. 5), свидетельствующие о преобладающей роли твердофазно-диффузионного массопереноса в кинетике анодного роста оксидов Cu(I) и Cu(II).



**Рис. 5.** Линеаризованные в коттрелевских координатах хроноамперограммы сплава Cu15Zn в  $0,1 \text{ М KOH}$  при  $E = -0,15$  (а) и  $0,10 \text{ В}$  (б) после предварительного СР в  $0,01 \text{ М НСl} + 0,09 \text{ М КCl}$  при потенциалах  $E_{\text{СР}} = -0,1$  (1),  $0,0$  (2) и  $0,1 \text{ В}$  (3)

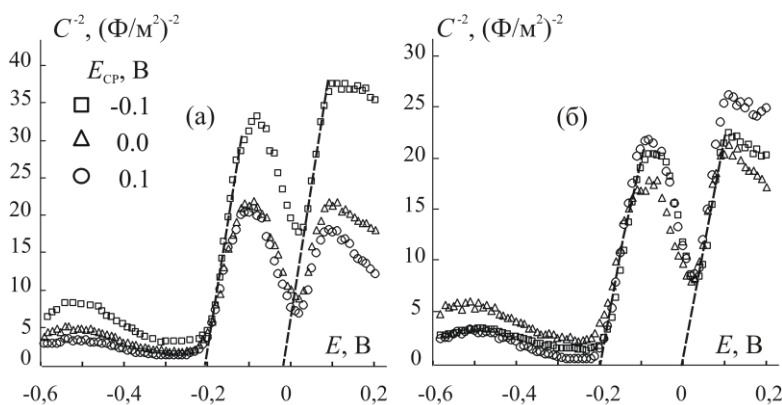
По наклонам полученных  $i-t^{1/2}$  зависимостей оценена эффективная константа диффузии  $k_{\text{diff}} = di/d(t^{1/2})$ , значения которой для CuO в целом оказались ниже, чем для Cu<sub>2</sub>O (табл. 3). При переходе от меди к сплавам наблюдается заметное увеличение  $k_{\text{diff}}$ , как для Cu<sub>2</sub>O, так и для CuO. Не исключено, что таким образом проявляется повышенная термодинамическая активность структурно-разупорядоченной меди, полученной в результате предварительного СР сплавов Cu-Zn.

Сплав	$E_{\text{CP}}$ , В	Cu <sub>2</sub> O	CuO
Cu	–	0,20	0,70
Cu15Zn	–0,1	1,29	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

**Таблица 3.**

Эффективные константы диффузии ( $k_{\text{diff}}$ ,  $\text{mA s}^{1/2} \text{cm}^{-2}$ ) в процессе анодного оксидообразования на сплавах Cu-Zn после СР при различных потенциалах  $E_{\text{CP}}$

По зависимостям удельной емкости от потенциала в координатах Мотта-Шоттки (рис. 6) определены потенциал плоских зон и концентрация акцепторных дефектов в оксидах меди. Потенциал плоских зон  $E_{\text{fb}}$  составляет в среднем  $-0,23$  и  $-0,04$  В для оксидов Cu(I) и Cu(II); систематического влияния  $N_{\text{Zn}}$  и  $E_{\text{CP}}$  не обнаружено. Гораздо показательнее характер влияния этих параметров на концентрацию акцепторных дефектов  $N_{\text{A}}$ .



**Рис. 6.** Зависимость емкости межфазной границы сплав/0,1 М КОН от потенциала для Cu10Zn (а) и Cu15Zn (б)

Сопоставляя экспериментальные результаты, полученные в ходе СР и последующего анодного оксидообразования, можно выявить схожий характер зависимостей заряда  $q_{\text{CP}}$ , коэффициента взаимодиффузии  $\tilde{D}$ , концентрации сверхравновесных вакансий в сплаве  $N_{\square}$  и акцепторных дефектов  $N_{\text{A}}$  в пленке оксида Cu(I) от потенциала СР и исходной концентрации цинка в латуни (рис. 2). В целом эти параметры возрастают по мере увеличения  $E_{\text{CP}}$  и  $N_{\text{Zn}}$ . Однако на сплаве Cu30Zn наблюдается уменьшение  $N_{\text{A}}$  в оксиде Cu(I), коррелирующее с пониженной, в сравнении с остальными сплавами, концентрацией вакансий, генерированных в ходе

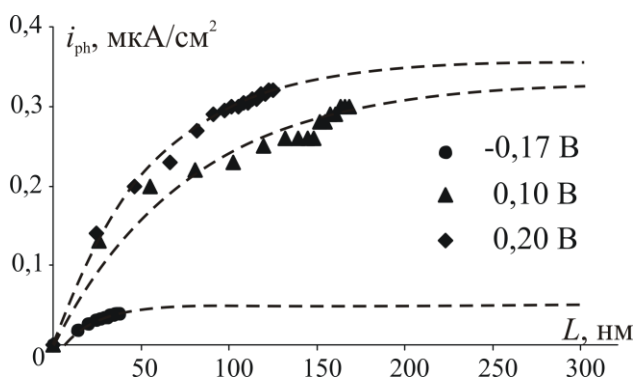
предварительного СР. Для оксида Cu(II) общие тенденции изменения  $N_A$  сохраняются, но влияние  $E_{СР}$  выражено не столь ярко.

Преобладание акцепторных дефектов в оксидах меди подтверждается и фотоэлектрохимическими измерениями. Так, во время анодной поляризации при потенциалах формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на сплавах без СР и после СР регистрируется отрицательный фототок  $i_{ph}$ , свидетельствующий о появлении полупроводниковой фазы р-типа. Амплитуда фототока увеличивается во времени, то есть по мере накопления заряда и утолщения слоя оксида. Такая форма зависимости характерна для тонких оксидных пленок с толщиной  $L$ , не превышающей ширины области пространственного заряда (ОПЗ):

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1-R)(1-e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max}(1-e^{-2\alpha L}). \quad (4)$$

Здесь  $e$  – заряд электрона,  $\eta$  – квантовый выход,  $f$  – коэффициент, учитывающий различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор,  $\Phi_0$  – плотность светового потока,  $R$  – коэффициент отражения света от внешней границы полупроводник/раствор,  $\alpha$  – оптическая плотность,  $i_{ph}^{max}$  – максимальный фототок, характерный для пленок с толщиной, равной ОПЗ.

Экспериментальные значения (рис. 7) удовлетворительно совпадают с теоретической зависимостью, рассчитанной по (4). В целом, можно отметить рост максимального фототока  $i_{ph}^{max}$  с увеличением потенциала поляризации сплава. Численная обработка  $i_{ph}$ - $L$  зависимости позволяет рассчитать некоторые параметры оксидных пленок.



**Рис. 7.** Зависимость фототока от толщины оксида Cu(I) на Cu20Zn без предварительного СР. Пунктир – расчет по (4), маркеры – эксперимент

Концентрация акцепторных дефектов  $N_A$  принимает значения порядка  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> (табл. 4), на четыре порядка меньше по сравнению с результатами импедансометрии (рис. 2г). Возможно, в потенциостатическом режиме, отвечающем регистрации фототока, формируется более упорядоченная пленка оксида, чем в потенциодинамическом. С увеличением концентрации цинка в сплаве значения  $N_A$  увеличиваются, а ширина ОПЗ уменьшается.

Аналогичный комплекс расчетных данных получен для оксидов меди, выращенных на сплавах Cu-Zn, но подвергнутых предварительному обесцинкованию при  $E_{СР} = 0,1$  В. В целом, после СР формируются оксиды Cu(I) с более высокой концентрацией акцепторных дефектов  $N_A$  и меньшей

шириной области пространственного заряда  $W$  (табл. 4). Для оксидов Cu(II) влияние концентрации цинка в сплаве и структурно-вакансионной дефектности его поверхностного слоя выражено не столь четко.

Сплав	СР	$i_{ph}^{max}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$W$ , нм	$N_A \cdot 10^{-16}$ , см <sup>-3</sup>
Cu10Zn	-	0,05	135,45	0,70
	+	0,09	35,42	10,19
Cu15Zn	-	0,04	110,70	1,04
	+	0,04	30,70	13,56
Cu20Zn	-	0,05	99,68	1,29
	+	0,11	30,70	13,56
Cu30Zn	-	0,04	63,96	3,12
	+	0,01	29,15	15,05

**Таблица 4.**

Характеристики оксидов Cu(I), анодно сформированных при  $E = -0,17$  В на сплавах Cu-Zn без СР (-) и после 60-секундного СР (+) при  $E_{СР} = 0,1$  В,  $\lambda = 400$  нм,  $\Phi_0 = 3,04 \cdot 10^{15}$  фотон/с·см<sup>2</sup>

Положительный фотопотенциал  $E_{ph}$ , измеренный после окончания анодного образования оксидов, еще раз подтверждает наличие в них р-типа проводимости, а также позволяет сделать определенные заключения об их коррозионном поведении. Пока значения  $E_{ph}$  невелики, они увеличиваются во времени, косвенно указывая на преобладание химического доокисления поверхности меди следами молекулярного кислорода и утолщение пленки  $Cu_2O$ . Однако, когда  $E_{ph}$  достигает значений  $\sim 300$  мкВ и более, его рост сменяется спадом, а значит, начинает превалировать химическое растворение оксида. Возможность реализации этих двух ситуаций показана и в экспериментах с ВДЭСК (глава 4).

#### **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 Cu<sub>2</sub>O/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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -латунях остается твердофазно-диффузионной, причем независимо от концентрации цинка в объеме и на поверхности сплава.

7. Оксид Cu(I), сформированный в щелочной среде на  $\alpha$ -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 более низкими, в сравнении с оксидом Cu(I), значениями выхода по току, причем как на меди, так и на  $\alpha$ -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 от содержания цинка в сплаве и 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  $\alpha$ -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 области пространственного заряда уменьшается.

10. Практически на всех Cu,Zn( $\alpha$ )-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). По достижении 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  $\alpha$ -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<sup>+</sup> приэлектродного слоя раствора.

**Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Елисеев Д. С.** Разделение парциальных токов ионизации меди, анодного образования и химического растворения оксида Cu(I) методом хроноамперометрии ВДЭСК / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Вестник Тамбовского государственного университета Сер. Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, вып. 5. – С. 2196-2200.
2. **Елисеев Д. С.** Определение коррозионной устойчивости меди в щелочной среде по данным электро- и фотоэлектрохимических исследований / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, Л. И. Абакумова // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 1. – С. 23-33.
3. Грушевская С.Н. Парциальные токи анодного окисления меди в щелочной среде по данным ВДЭСК. I. Теория метода / С. Н. Грушевская, **Д. С. Елисеев**, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 53-61.
4. Грушевская С.Н. Парциальные токи анодного окисления меди в щелочной среде по данным ВДЭСК. II. Эксперимент / С. Н. Грушевская, **Д. С. Елисеев**, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 2. – С. 141-147.
5. Муртазин М. М. Анодное формирование и свойства оксидов меди на Cu,Zn( $\alpha$ )-сплавах со структурно-разупорядоченным поверхностным слоем / М. М. Муртазин, **Д. С. Елисеев**, Т. М. Китаева, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 98-111.
6. **Елисеев Д. С.** Определение парциальных скоростей ионизации меди, образования и растворения оксида Cu (I) / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012 : материалы VI Всероссийской конференции, 15-19 октября. 2012 г. – Воронеж, 2012. – С. 38-40.
7. Grushevskaya S. N. Corrosion Stability of Copper by the Data of Photoelectrochemical Method / S. N. Grushevskaya, **D. S. Eliseev**, A. V. Vvedenskii // Applied Physico-Inorganic

- Chemistry : II International Conference, 23-26 сентября. 2013. – Simferopol (Ukraine), 2013. – P. 62.
8. **Елисеев Д. С.** Фотоэлектрохимические параметры нанопленок оксидов Ag(I) и Cu(I) / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский, Д. А. Кудряшов // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сборник трудов российской конференции, 11-14 ноября. 2013 г. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 229-230.
  9. **Eliseev D. S.** Oxide Nanofilms on Copper, Silver and Their Alloys with Gold: Anodic Synthesis and Semiconducting Properties / **D. S. Eliseev**, S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, D. A. Kudryashov // Saint-Petersburg OPEN 2014 : 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures : book of abstracts, 25-27 March. 2014. – Saint-Petersburg, 2014. – P. 58-59.
  10. **Елисеев Д. С.** Анодное и коррозионное оксидообразование на меди в щелочном растворе / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов : II Международная конференция молодых ученых : сборник статей молодых ученых, 21-24 апреля. 2014 г. – Саратов, 2014. – Т. 1. – С. 262-266.
  11. Муртазин М. М. Свойства оксидов меди, анодно сформированных на Zn-Cu сплавах в щелочной среде / М. М. Муртазин, **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов : II Международная конференция молодых ученых : сборник статей молодых ученых, 21-24 апреля. 2014 г. – Саратов, 2014. – Т. 1. – С. 266-270.
  12. Муртазин М. М. Свойства оксидов Cu (I), анодно сформированных на структурно-разупорядоченной меди / М. М. Муртазин, **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия : сборник статей по материалам третьей международной молодежной научной школы-семинара, Петрозаводск-Урозера, 5-8 июля. 2014 г. – Петрозаводск, 2014.– С. 63.
  13. **Eliseev D. S.** Anodic Formation of Copper Oxides on Copper Disk With Copper Ring Electrode / **D. S. Eliseev**, S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: book of abstracts, 21-23 October. 2015. – Moscow, 2015. – P. 48.
  14. **Eliseev D. S.** Copper Oxides Anodically Formed on Vacancy-Defective Copper-Zinc Alloys / **D. S. Eliseev**, T. M. Kitaeva, S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: book of abstracts, 21-23 October. 2015. – Moscow, 2015. – P. 133.
  15. Грушевская С. Н. Кинетические особенности и токовая эффективность оксидообразования на вакансионно-дефектной меди / С. Н. Грушевская, **Д. С. Елисеев**, Т. М. Китаева // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015 : материалы VII Всероссийской конференции, 10-13 ноября. 2015 г. – Воронеж, 2015. – С. 73-74 .
  16. **Елисеев Д. С.** Анодное формирование и свойства оксидов меди на Cu-Zn сплавах / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015 : материалы VII Всероссийской конференции, 10-13 ноября. 2015 г. – Воронеж, 2015 . – С. 75-76.
  17. **Елисеев Д. С.** Комбинации методов ВДЭСК и измерения фотопотенциала в коррозионных исследованиях поликристаллической меди, ее монокристаллов и сплавов с золотом / **Д. С. Елисеев**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии : III Международная конференция, посвященная 115-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Г. В. Акимова : тезисы конференции, 18-20 апреля. 2016 г. – Москва, 2016 . – С. 13.

Работы № 1 – 5 опубликованы в журналах, отвечающих перечню ВАК.