

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II) НА МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ. ЧАСТЬ II. ФОТОПОТЕНЦИАЛ

© 2010 С. В. Ганжа, Н. В. Кухарева, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 05.11.2009 г.

**Аннотация.** Анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе изучено методом синхронного получения транзиев фотопотенциала и потенциала коррозии (после отключения тока поляризации). Обнаружено, что медь склонна к коррозионному окислению следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu(I). Предварительное формирование подслоя анодного оксида Cu(I) на меди затрудняет ее дальнейшее коррозионное доокисление. Оксиды меди Cu<sub>2</sub>O и CuO, возникающие на меди как при анодной поляризации, так и при коррозии, являются полупроводниками р-типа. Толщина пленки оксида Cu(I) не превышает области пространственного заряда полупроводника, тогда как анодная поляризация в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию более толстой оксидной пленки.

**Ключевые слова:** медь, анодное окисление, коррозия, фотопотенциал.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее показано [1], что анодное формирование и катодное восстановление оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в деаэрированном щелочном растворе характеризуются сложными кинетическими закономерностями. Это связано с многостадийностью самих этих процессов и наличием параллельно протекающих реакций. Так, анодное формирование оксидной пленки может сопровождаться растворением металла с открытых участков электрода и сквозь поры пленки, а также химическим растворением оксидной фазы в щелочной среде. Определение парциальных скоростей этих процессов представляется крайне непростой экспериментальной задачей [2—4], которая в случае меди еще более усложняется, если учесть возможность химического взаимодействия меди с молекулярным кислородом, растворенным в воде:



С термодинамической точки зрения реакция (1) вполне вероятна,  $\Delta G^\circ = -72,52$  кДж/моль. Рост пленки Cu<sub>2</sub>O происходит по параболическому закону в глубоко обессоленной воде, содержащей следы кислорода (< 0,4 мг/л), и по логарифмическому — при более высоких концентрациях кислорода (> 4 мг/л)

[5]. Хемосорбция молекулярного кислорода на меди в водной среде протекает гораздо быстрее, чем в воздухе. Отмечено [6], что если в сухом воздухе при 40° С за 66 часов образуется пленка Cu<sub>2</sub>O толщиной 15 нм, то в аналогичных условиях в дистиллированной воде толщина пленки увеличивается до 50 нм.

Весьма показательны, в этом плане, и данные [7] по т.н. «аномальному» растворению меди в водных растворах в области весьма отрицательных потенциалов. Установлено, что появление ионов меди в растворе связано с образованием и последующим растворением оксида (гидроксида) меди под влиянием именно молекулярного кислорода. Таким образом, не исключено протекание коррозионного окисления меди по (1) наряду с ее анодным окислением.

Наконец, свойства анодных нанопленок (фазовый и химический состав, структура, нестехиометрия, характер проводимости, пористость и т.д.), во многом определяющие кинетику как анодного, так и катодного процессов, обычно заметно меняются с потенциалом  $E$  формирования пленки, а некоторые и с ее толщиной  $L$ . Последняя, в свою очередь, является сложной функцией потенциала, влияющего на соотношения скоростей одновременно протекающих процессов.

Перечень структурно-чувствительных *in situ* методов изучения свойств анодных оксидных пленок весьма ограничен, среди них доминируют фотоэлектрохимические методы [8—10]. Комбинация фотоэлектрохимических и электрохимических методов позволяет установить взаимосвязь между условиями анодного формирования нанопленки оксида (прежде всего потенциалом), ее толщиной и основными полупроводниковыми свойствами. Так, сочетанием нестационарных электрохимических методов со спектроскопией фототока  $i_{ph}$  и фотопотенциала  $E_{ph}$  был изучен начальный этап образования оксида Ag(I) [2—4]. Установлено, что  $Ag_2O$  обладает *n*-типом проводимости и возникает непосредственно в ходе анодной реакции, а не путем осаждения из пересыщенного приэлектродного слоя; обнаружен эффект заметного снижения  $E_{ph}$  во времени после прекращения поляризации из-за растворения оксидной пленки, поскольку  $E_{ph} \sim L^2$  [2—4].

Оксид Cu(I) также является полупроводником, почти всегда он имеет *p*-тип проводимости [11, 12], однако в условиях электрохимической коррозии в присутствии ионов  $Cu^{2+}$  отмечено формирование оксида Cu(I) с электронной проводимостью [13, 14]. Ширина запрещенной зоны для электрохимически сформированного оксида, как правило, имеет значение 2,1—2,3 эВ [12, 15]. Однако в тонких пленках, а также при формировании оксида в присутствии посторонних анионов, это значение может достигать 2,9—3,2 эВ [11]. Потенциал плоских зон для пленок оксида Cu(I) равен –0,28 В (с.в.э.) [15].

Полупроводниковый оксид Cu(II) может проявлять как *p*-тип [16, 17], так и *n*-тип [12] проводимости. Однако результатом электрохимического формирования CuO является полупроводник *p*-типа. Ширина запрещенной зоны в этом случае равна 0,6 эВ [16, 17]. Потенциал плоских зон по данным [18, 19] равен –0,05 В (с.в.э.). Следует отметить, что оксид Cu(II) значительно реже становится объектом фотоэлектрохимического исследования по сравнению с  $Cu_2O$ . Это связано, во-первых, со значительно меньшей шириной запрещенной зоны, что приводит к меньшей фоточувствительности [16, 18], а также с тем, что  $Cu_2O$  является более характерным продуктом коррозии в большинстве сред [13, 15].

Цель данной работы: выявить особенности начального этапа образования оксидов Cu(I) и Cu(II) в водном щелочном растворе, используя методику синхронного получения транзиентов фотопотенциала и потенциала коррозии после отключения поляризующего тока.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Конструкция электродов, приготовление раствора гидроксида калия, а также процедура подготовки поверхности рабочего электрода описаны в [1]. Особенностью используемой электрохимической ячейки является наличие дополнительного вспомогательного Pt(Pt) — электрода, предназначенного для фиксации фотопотенциала, а также кварцевого окошка, через которое осуществлялось освещение поверхности рабочего электрода. Источником прямоугольных световых импульсов (длительность 2 мс, частота повторений 5 Гц) служил сверх яркий светодиод LDUV3333 с  $\lambda = 400$  нм. За счет регулировки напряжения питания светодиода плотность светового потока на электроде поддерживалась постоянной и равной  $7,12 \cdot 10^{15}$  фотон/см<sup>2</sup>·с. Чувствительность регистрации фотопотенциала с помощью специальной установки [20] составляла 2—3 мкВ.

На анодной ветви вольтамперограммы Cu-электрода, снятой в 0,1 М КОН (рис. 1), выявлены три характерных области (электродные процессы, протекающие в этих областях потенциалов, детально обсуждены в [1]): I — при  $E < E_{Cu_2O/Cu}^{eq}$ ; II — при  $E_{Cu_2O/Cu}^{eq} < E < E_{CuO/Cu_2O}^{eq}$ ; III — при  $E > E_{CuO/Cu_2O}^{eq}$ ; катодное восстановление всех оксидных фаз меди происходит при потенциалах, отрицательнее –0,9 В. Поэтому перед началом фотоэлектрохимических измерений электрод в течение 10 минут подвергали активирующей катодной предполяризации при  $E^{act} = -0,9$  В, цель которой — устранение воздушноокисной пленки неопределенного состава. Затем потенциал переключали на значение  $E$  из области –0,7÷0,4 В; длительность поляризации в этих опытах менялась от 10 до 30 минут.

Интегрированием тока определяли величину пропущенного анодного заряда  $Q$ , по которой находили среднюю толщину оксидной пленки, сформированной за время  $\tau$ :

$$L(\tau) = \psi_E \cdot \frac{A}{2FS\rho} Q_a(\tau). \quad (2)$$

Здесь  $\psi_E$  — выход по току процесса оксидообразования при потенциале  $E$ ;  $A$  и  $\rho$  — молярная масса и плотность оксида Cu(I) или Cu(II),  $S$  — площадь поверхности электрода, а  $F = 96485$  Кл/моль.

Для определения  $\psi_E$  в специальной серии экспериментов сразу по завершении поляризации меняли (в атмосфере аргона) раствор в ячейке, чтобы удалить растворенные продукты окисления меди. Задавая потенциал  $E^{act}$ , катодно восстанавливали оксидную пленку, фиксируя пропущенный заряд  $Q_c$ , а выход по току рассчитывали по формуле:

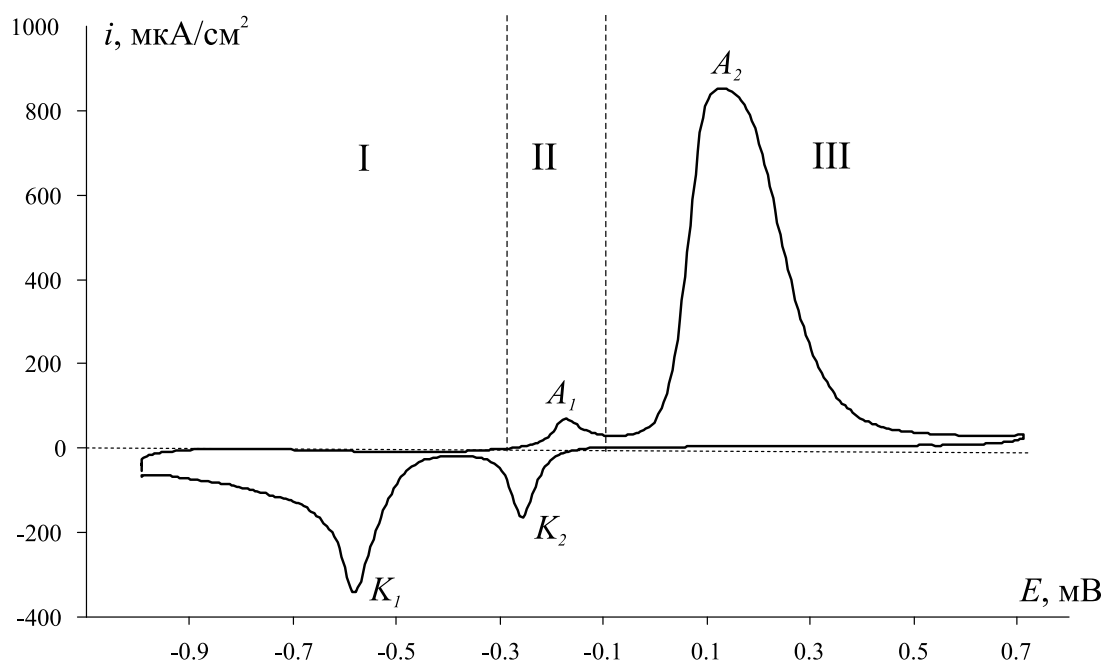


Рис. 1. Вольтамперограмма меди в деаэрированном 0,1 М КОН;  $dE/d\tau = 1$  мВ/с

$$\psi_E = \frac{Q_c(\tau) - Q_c(0)}{Q_a(\tau)}. \quad (3)$$

Здесь  $Q_c(0)$  — фоновый заряд, полученный в аналогичных условиях, но при  $\tau = 0$ .

В случае, когда выбранный потенциал отвечал области I, т.е. оксид  $\text{Cu(I)}$  не мог возникать в анодной реакции в принципе, хотя его образование по (1) было возможным, более удобной является оценка толщины пленки по соотношению:

$$L(\tau) = \frac{A}{2FS\rho} [Q_c(\tau) - Q_c(0)], \quad (4)$$

полученной сочетанием (2) и (3).

Специфика измерения фотопотенциала  $E_{ph}$ , представляющего собой разницу в значениях потенциала электрода в темноте и при освещении, не позволяет использовать режим потенциостатической поляризации. Из-за этого синхронную регистрацию фотопотенциала и потенциала коррозии  $E_{corr}$  начинали сразу после отключения поляризации  $\text{Cu}$ -электрода (рис. 2). Завершив измерение  $E_{ph}$  и  $E_{corr}$  в момент времени  $\tau_{corr}$ , меняли раствор в ячейке, катодно восстанавливали оксидную пленку и по величине пропущенного заряда  $Q_c(\tau + \tau_{corr})$  определяли, по (4), ее итоговую толщину  $L(\tau + \tau_{corr})$ .

Потенциалы в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотности тока  $i$  рассчитаны на единицу видимой поверхности электрода. Ее состояние до и после опыта контро-

лировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6380LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Выход по току процесса оксидообразования.

При потенциалах окисления меди, лежащих ниже 0,06 В и отвечающих образованию  $\text{Cu}_2\text{O}$ , выход по току близок к 100 % (табл. 1). Однако по мере смещения потенциала в область формирования  $\text{CuO}$  значения  $\psi_E$  начинают снижаться, устанавливаясь на уровне 63—73 %.

Росту потенциала оксидообразования отвечает закономерное увеличение пропущенного анодного заряда  $Q_a(\tau)$  и, соответственно, толщины пленки  $L(\tau)$ , наиболее заметное после начала образования  $\text{CuO}$ . Тем не менее, общая толщина оксидной пленки не превышает 20—25 нм, что существенно меньше по сравнению с толщиной оксидной пленки  $\text{Ag}_2\text{O}$ , которая может достигать 200 нм [2—4]. Меняется и микроструктурное состояние оксидного слоя. Если на серебре образуется достаточно компактный кристаллический оксид, состоящий из относительно крупных гранул, то на меди возникает выраженная островковая структура, сквозь которую отчетливо просматривается исходная поверхность (рис. 3).

**Оксидообразование на неполяризуемом  $\text{Cu}$ -электроде.** В данных экспериментах исходная катодная активация поверхности и какая-либо после-

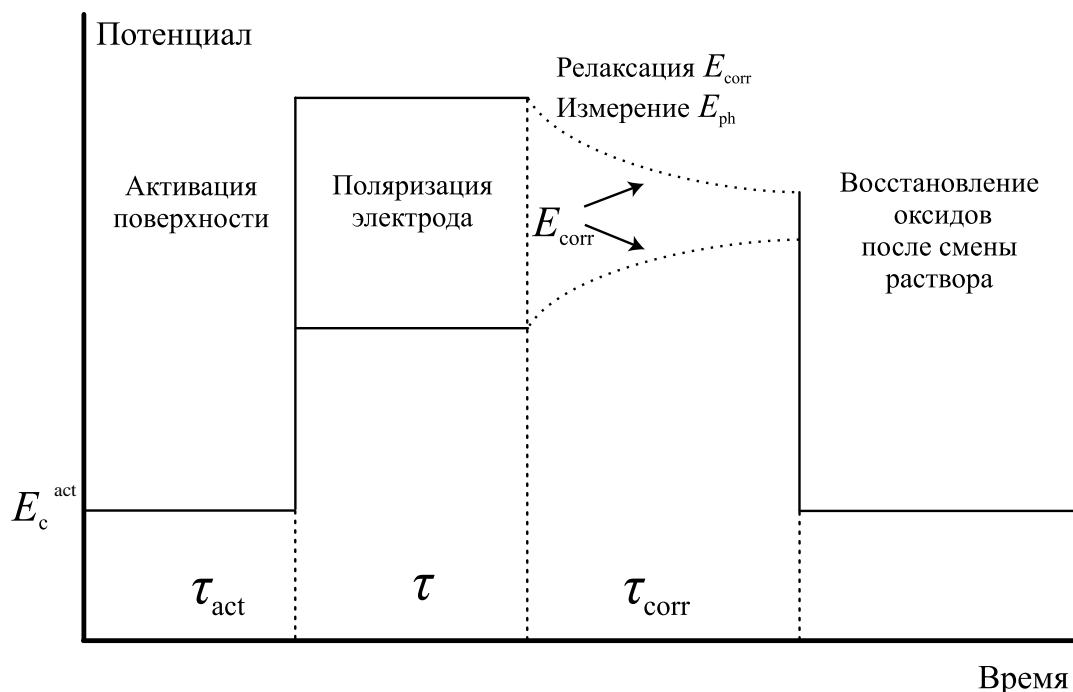
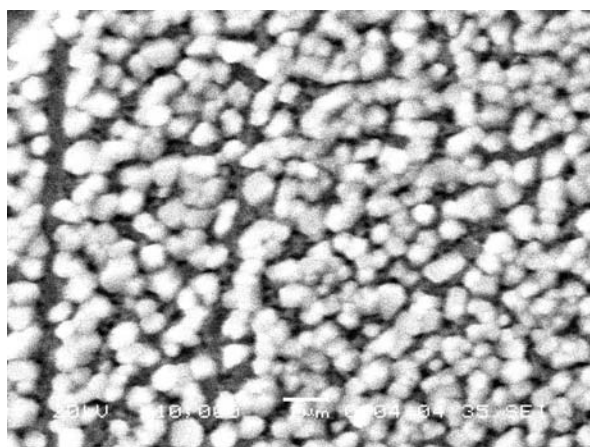


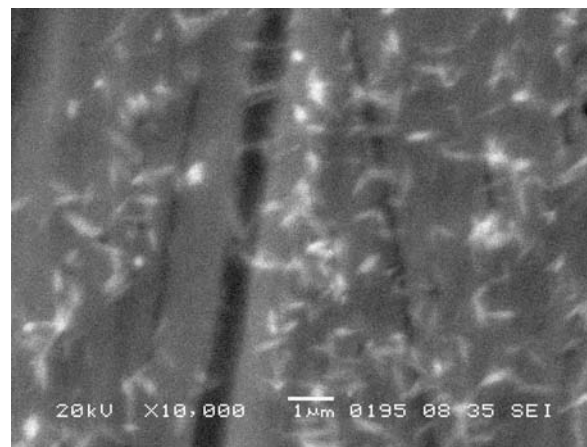
Рис. 2. Схема изменения электродного потенциала на разных этапах фотоэлектрохимических измерений

Таблица 1. Зависимость выхода по току процесса анодного оксидообразования и толщины оксидной пленки от потенциала формирования и пропущенного заряда

Продукт окисления	$E$ , В	$Q_a$ , мКл	$\psi_E$ , %	$L(\tau)$ , нм
Cu <sub>2</sub> O	-0,22÷-0,14	1,0	99,5	1,9
	-0,10÷0,06	2,5	92,7	4,4
CuO	0,08÷0,21	5,0	72,6	3,9
	0,11÷0,21	10,0	62,7	6,5
	0,11÷0,21	30,0	68,4	21,5



а



б

Рис. 3. СЭМ-фотографии ( $\times 10^4$ ) поверхности Ag-электрода (а) и Cu-электродов (б) после анодной поляризации при потенциалах образования Ag<sub>2</sub>O и Cu<sub>2</sub>O

**Таблица 2.** Влияние времени выдержки Cu-электрода в обессточенном состоянии в деаэрированном растворе 0,1 М КОН на катодный заряд восстановления и среднюю толщину пленки Cu<sub>2</sub>O

$\tau_{corr}$ , мин	1	2	5	10	20
$Q_c$ , мКл	0,08	0,13	0,15	0,18	0,25
$L(\tau_{corr})$ , нм	0,16	0,25	0,29	0,35	0,49

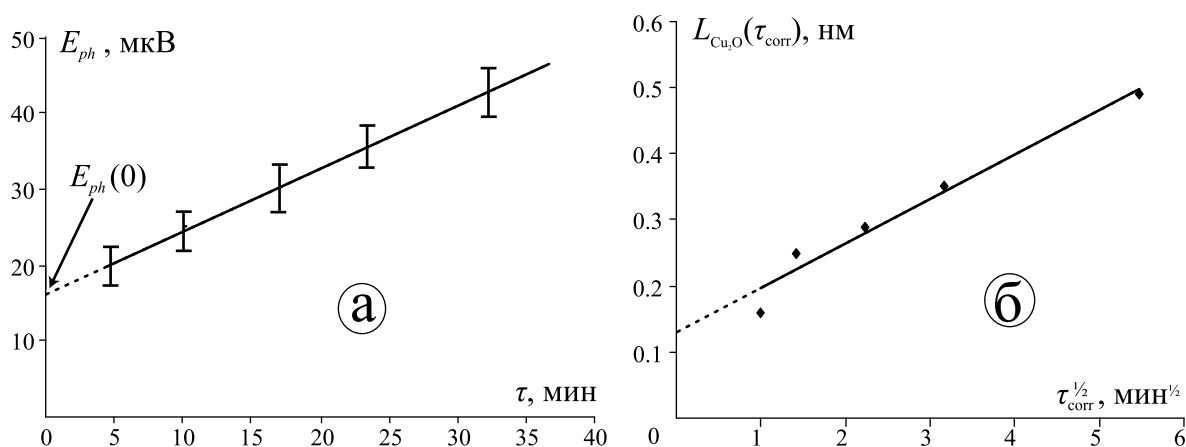
дующая поляризация электрода не проводилась. После стандартной механической обработки, полировки и обезжиривания поверхности электрод погружали в деаэрированный раствор, тем не менее содержащий следы растворенного молекулярного кислорода (оценка молярной концентрации кислорода, проведенная по величине катодного тока его восстановления на вращающемся дисковом электроде, приводит к значениям  $C(O_2) < 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>), где и выдерживали определенное время  $\tau_{corr}$ , непрерывно фиксируя фотопотенциал. Оказалось, что бестоковый потенциал электрода  $E_{corr}$  очень быстро устанавливается в области потенциалов I, а значит образование Cu<sub>2</sub>O в условиях опыта является термодинамически возможным. Действительно, в ходе последующего катодного восстановления в свежем растворе четко фиксируется заряд  $Q_c$  (табл. 2), что позволяет рассчитать по (4) среднюю толщину  $L(\tau_{corr})$  пленки Cu<sub>2</sub>O, поскольку по условиям опыта  $\tau = 0$ .

Характерно, что, несмотря на увеличение средней толщины пленки Cu<sub>2</sub>O в ходе коррозии, она не превышает 0,5 нм, а с учетом шероховатости поверхности даже хорошо полированного твердого электрода фактически в 1,5—2 раза меньше. Казалось бы, в пленке оксида с толщиной, близкой к монослойной ( $d(Cu_2O) = 0,427$  нм [21]), фотопотенциал не должен

возникать, ибо отсутствует сама область пространственного электрического заряда. Тем не менее, оказалось, что уже через минуту после погружения Cu-электрода в раствор надежно фиксируется положительный фотопотенциал, практически линейно нарастающий во времени (рис. 4а), что согласно [2—4, 9, 10, 22] свидетельствует о росте толщины пленки. Полученные данные объяснимы, если принять во внимание морфологические особенности начального этапа и роста фазы Cu<sub>2</sub>O. По всей видимости, в условиях множественной нуклеации фототок формируется в отдельных гранулах оксидной пленки, высота которых существенно превышает ее среднюю толщину, особенно если учесть относительно небольшое количество островков Cu<sub>2</sub>O на единице поверхности электрода (рис. 2б).

Положительный знак фотопотенциала свидетельствует, в соответствии с [8—10], о *p*-типе проводимости оксидной фазы. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов, роль которых могут выполнять избыточные атомы кислорода в решетке Cu<sub>2</sub>O или имеющиеся в ней вакансии в позициях атомов меди.

Рост оксида Cu<sub>2</sub>O, образующегося в условиях коррозии меди, подчиняется законам диффузионной кинетики, на что указывает выполнение формально-кинетического параболического закона утолщения оксидного слоя (рис. 4б). Не касаясь крайне сложного вопроса о локализации реакционной зоны и природе диффузанта, отметим наличие оксидной пленки на поверхности меди уже при  $\tau_{corr} = 0$ , причем в ней также фиксируется фотопотенциал  $E_{ph}(0)$ . Резонно полагать, что подобным образом проявляется наличие воздушно-окисной пленки на поверхности меди, не восстановленной к началу коррозионных испытаний.



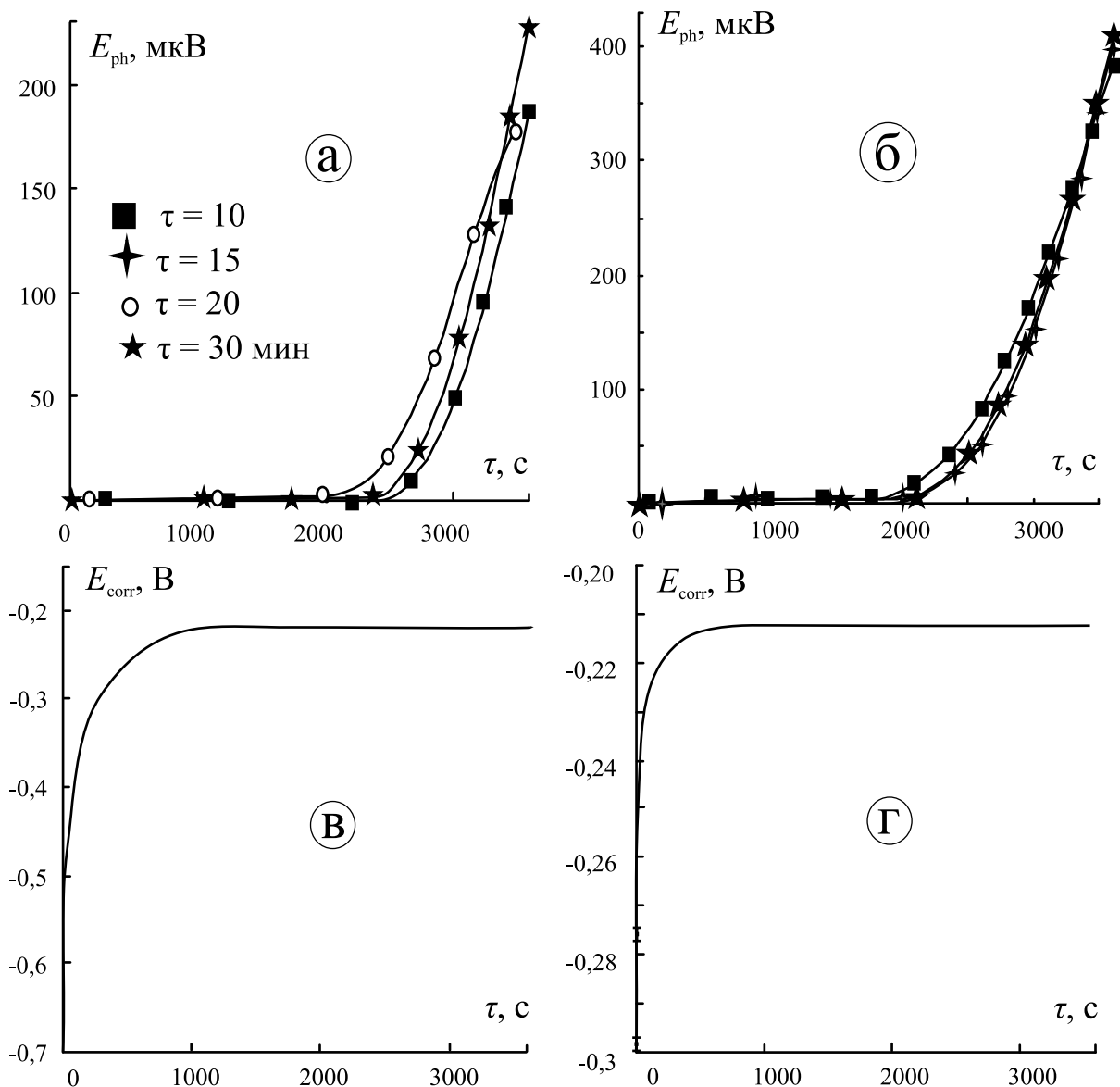
**Рис. 4.** Фотопотенциал (а) и средняя толщина пленки Cu<sub>2</sub>O (б), полученные в коррозионных испытаниях Cu-электрода в деаэрированном 0,1 М КОН без предварительной катодной активации поверхности

Механизм достаточно интенсивного коррозионного взаимодействия меди с деаэрированным щелочным раствором в настоящее время неясен. Поскольку в водной среде электрохимическая коррозия может осуществляться лишь с кислородной деполаризацией, следует признать, что для ее реализации достаточно даже следов молекулярного кислорода. Тем не менее не исключена возможность и прямого химического окисления меди растворенным кислородом по (1).

**Транзиенты фотопотенциала и потенциала коррозии после поляризации Cu-электрода.** В отличие от предыдущих экспериментов, все опыты выполнены с катодной предполяризацией электрода и его последующей потенциостатической по-

ляризацией в широком интервале потенциалов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2.

**а) Область потенциалов I.** Поскольку анодное образование оксида Cu(I) в этой области потенциалов невозможно, а воздушно-окисная пленка восстановлена в ходе предполяризации, то достаточно длительное время после отключения тока фотопотенциал отсутствует (рис. 5а, б). Однако спустя 15—20 мин. после пребывания Cu-электрода в обесточенном состоянии начинает фиксироваться положительный фотопотенциал, величина которого увеличивается во времени. Продолжительность поляризации  $\tau$  при этих потенциалах, как и значение  $E$ , не влияют на амплитуду и знак фотопотенциала, само появление которого однозначно



**Рис. 5.** Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения поляризации Cu-электрода в 0,1 М КОН при  $E = -0,7$  (а, в) и  $-0,3$  В (б, г);  $\lambda = 400$  нм

указывает на формирование в системе полупроводникового оксида с *p*-типом проводимости. Заметим, что в аналогичных опытах с Ag-электродом фотопотенциал отсутствовал в течение нескольких часов пребывания электрода в деаэрированном растворе без поляризации [2—4]. Кроме того, полученный результат свидетельствует о том, что фоточувствительность Cu-электрода в щелочной среде связана именно с наличием оксидной фазы, а не фотостимулируемым Ox,Red-процессом на границе электрод/раствор; в противном случае фотоотклик возник бы сразу же в момент контакта электрода с раствором.

Причины возникновения оксида на поверхности медного электрода в определенной мере становятся понятны, если обратиться к данным по изменению бестокового (коррозионного) потенциала (рис. 5*б*, *г*). Видно, что вне зависимости от величины потенциала поляризации ( $-0,7 \div -0,3$  В), значения  $E_{\text{cor}}$  резко смещаются в положительную область и устанавливаются на уровне около  $-0,2$  В, что соответствует области потенциалов формирования  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Таким образом, измерение фотопотенциала может служить простым, экспрессным, неразрушающим и достаточно чувствительным *in situ* методом контроля за наличием на поверхности электрода тонкой воздушно-окисной пленки. Полученные данные показывают, что восстановление такой пленки в ходе катодной предполяризации дает определенную гарантию отсутствия оксидной фазы на поверхности меди в деаэрированной щелочной среде в течение примерно 2000 с.

Обращает внимание практически линейный рост фотопотенциала во времени, который имеет место при  $E_{\text{ph}} > 15\text{—}20$  мкВ (рис. 4*а*, 5*а*). Если принять, что на катодно восстановленной поверхности меди, как и на поверхности, изначально покрытой воздушно-окисной пленкой, выполняется параболический закон роста коррозионного оксида меди, то толщина пленки должна меняться следующим образом:  $L(\text{Cu}_2\text{O}) \sim \tau^{1/2}$ . С другой стороны, из теории фотопотенциала в тонких полупроводниковых пленках известно [2—4], что  $E_{\text{ph}} \sim L^2$ . В итоге фотопотенциал, возникающий на Cu-электроде после катодной поляризации, должен быть пропорционален времени, что и наблюдается. Помимо прочего, этот факт, по-сути отражающий проявление т.н. «размерного» эффекта, позволяет считать, что ширина области пространственного заряда в оксиде Cu(I), возникающем в процессе коррозии, превышает физическую толщину оксида, в противном случае зависимости  $E_{\text{ph}}$  от  $\tau$ , а значит и от  $L(\text{Cu}_2\text{O})$  не было бы в принци-

пе; то же характерно и для нанопленок оксида Ag(I) [2—4]. Тем не менее, следует отметить, что результаты аналогичных измерений в системе  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{OH}^-$  качественно иные. После завершения анодного формирования оксида Ag(I) фотопотенциал, причем отрицательный, снижается со временем, отражая уменьшение толщины оксида из-за его саморастворения в щелочной среде [2—4].

Дополнительным подтверждением появления оксидной фазы на поверхности Cu-электрода в деаэрированной щелочной среде служат данные кулонометрии. В ходе поляризации при заданном потенциале фиксируется заряд  $Q_a(\tau)$ , отвечающий электрохимическому маршруту формирования слоя оксида Cu(I) со средней толщиной  $L(\tau)$ . Катодный заряд  $Q_c(\tau + \tau_{\text{corr}})$ , полученный после завершения регистрации фотопотенциала и смены раствора, отвечает восстановлению оксида, сформированного не только в ходе анодного окисления меди, но и при ее последующей коррозии; его средняя толщина  $L(\tau + \tau_{\text{corr}})$ . Полагали, что величина  $L(\tau_{\text{corr}}) = L(\tau + \tau_{\text{corr}}) - L(\tau)$  характеризует среднюю толщину пленки оксида Cu(I), возникающего при коррозии меди.

Поскольку при потенциалах области I не может протекать анодное окисление меди с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$ , то значение  $Q_a = 0$ , тем не менее фиксируемый катодный заряд значителен (табл. 3). Толщина коррозионной оксидной пленки, сформированной к моменту окончания регистрации фотопотенциала, достигает 20 нм, причем не зависит от потенциала предшествующей поляризации.

**б) Область потенциалов II.** Поляризация меди при этих потенциалах радикально меняет ситуацию. Значения положительного фотопотенциала, фиксируемые после отключения поляризации, теперь заметно снижены (рис. 5*а*, *б*). Вместе с тем удается наблюдать влияние продолжительности анодной поляризации меди в щелочном растворе на время появления фотоотклика: чем больше  $\tau$ , тем раньше возникает фотопотенциал, зачастую сразу после начала регистрации. Таким образом, уже в ходе анодной поляризации меди формируется определенное количество оксида Cu(I), также характеризуемого *p*-типом проводимости.

Потенциал коррозии меди расположен теперь гораздо положительней потенциала первого анодного максимума и отвечает области малых токов окисления меди (рис. 6*в*, *г*). Можно предполагать, что анодное образование подслоя оксида Cu(I) препятствует дальнейшему коррозионному доокислению меди (аналогичным, по сути, является действие воздушно-окисной оксидной пленки, замедляющей

Таблица 3. Результаты кулонометрического определения толщины оксидного слоя на меди

Область потенциалов	I			II				III		
	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	-0,17	-0,15	-0,12	0	0,1	0,2
$E, В$	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	-0,17	-0,15	-0,12	0	0,1	0,2
$Q_a(\tau), мКл$	0	0	0,4	1,0	1,8	1,7	2,6	5,4	67,8	16,9
$Q_c(\tau + \tau_{corr}), мКл$	9,3	9,0	9,6	6,6	3,3	5,4	8,1	9,8	36,6	23,0
$L(\tau), нм$	0	0	0,9	2,3	4,2	3,9	6,1	12,6	49,4	12,3
$L(\tau + \tau_{corr}), нм$	21,4	20,7	22,3	15,2	7,7	12,6	18,8	22,7	26,7	26,3
$L(\tau_{corr}), нм$	21,4	20,7	21,2	12,9	3,5	8,5	12,7	10,1	—	14,0

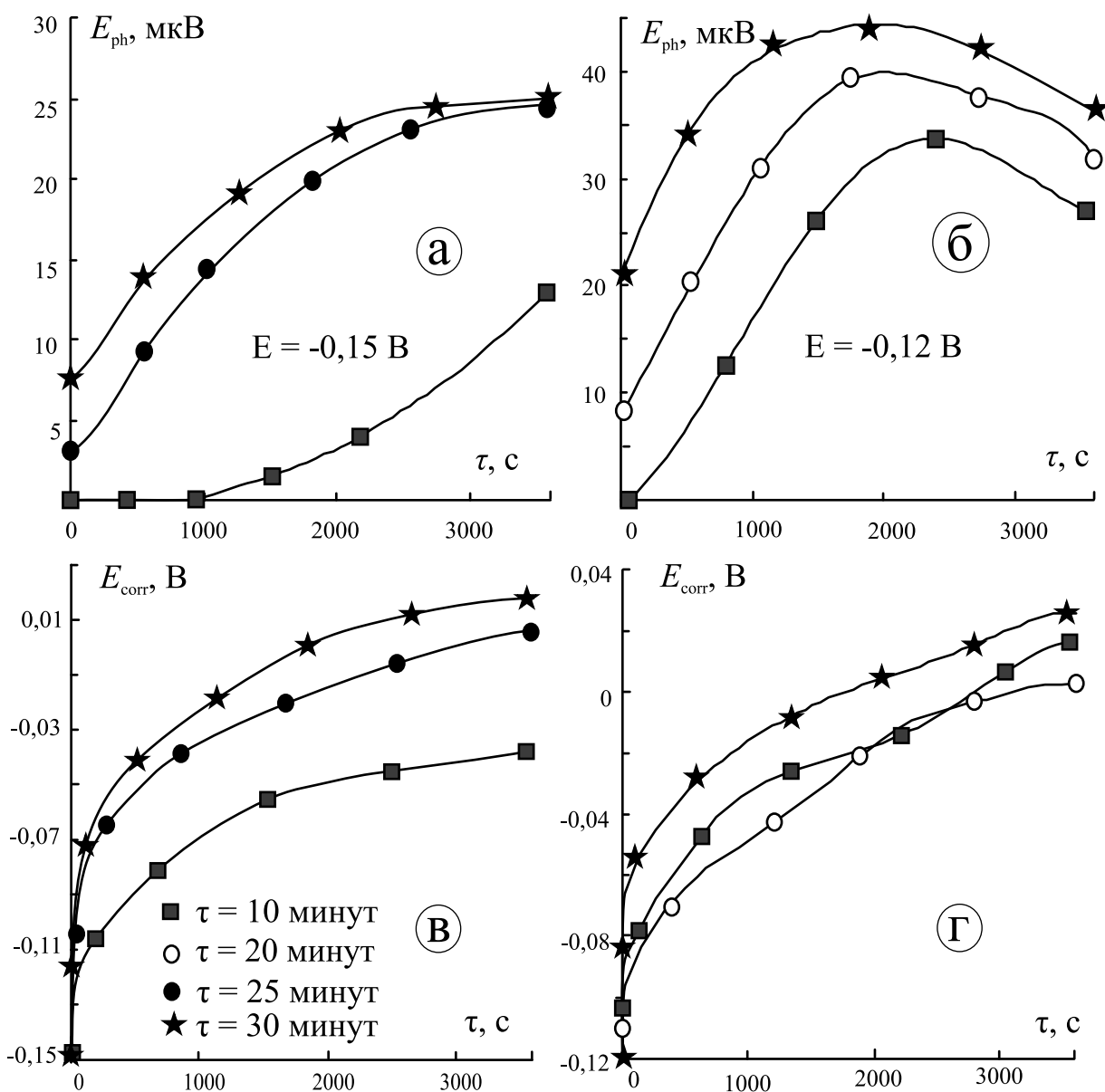


Рис. 6. Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения поляризации Cu-электрода в 0,1 М КОН при  $E = -0,15$  (а, в) и  $-0,12$  В (б, г);  $\lambda = 400$  нм



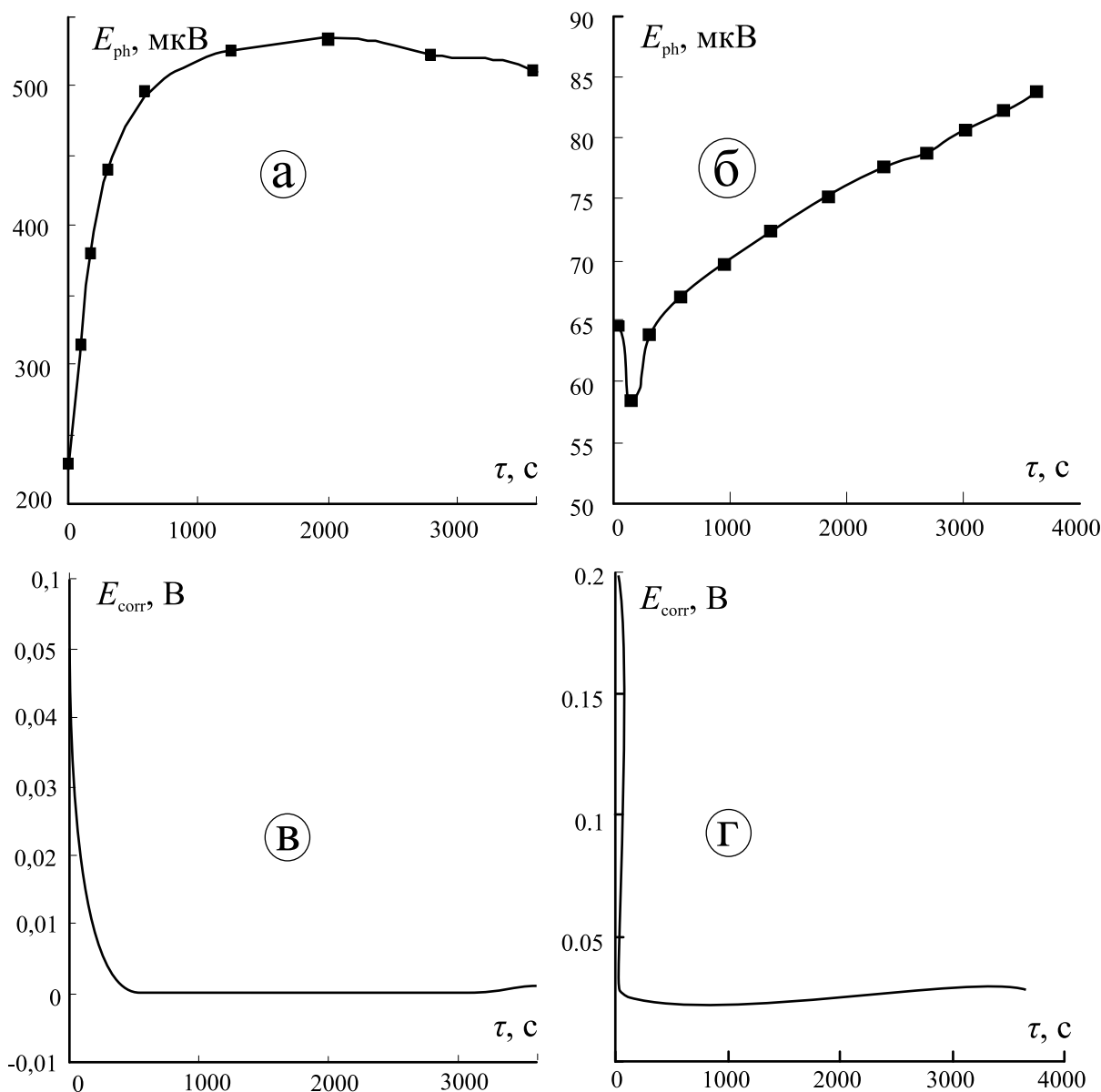
дальнейший рост оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе коррозии меди), что вполне согласуется с данными кулонометрии (табл. 3), согласно которым толщина коррозионного оксида  $L(\tau_{\text{corr}})$  теперь не превышает 13 нм.

Меняется и характер зависимости фотопотенциала от времени, причем проявляется интересная закономерность: с ростом  $E$  и  $\tau$  наблюдается выход фотопотенциала на стационарное значение, а иногда его начальный рост даже сменяется спадом. Можно предположить, что наряду с образованием пленки определенную роль начинает играть ее химическое растворение в щелочном растворе, приводящее к снижению  $L(\tau_{\text{corr}})$ . Естественно, что данный процесс характерен и для экспериментов, проводимых в области потенциалов I, но на фоне гораздо более вы-

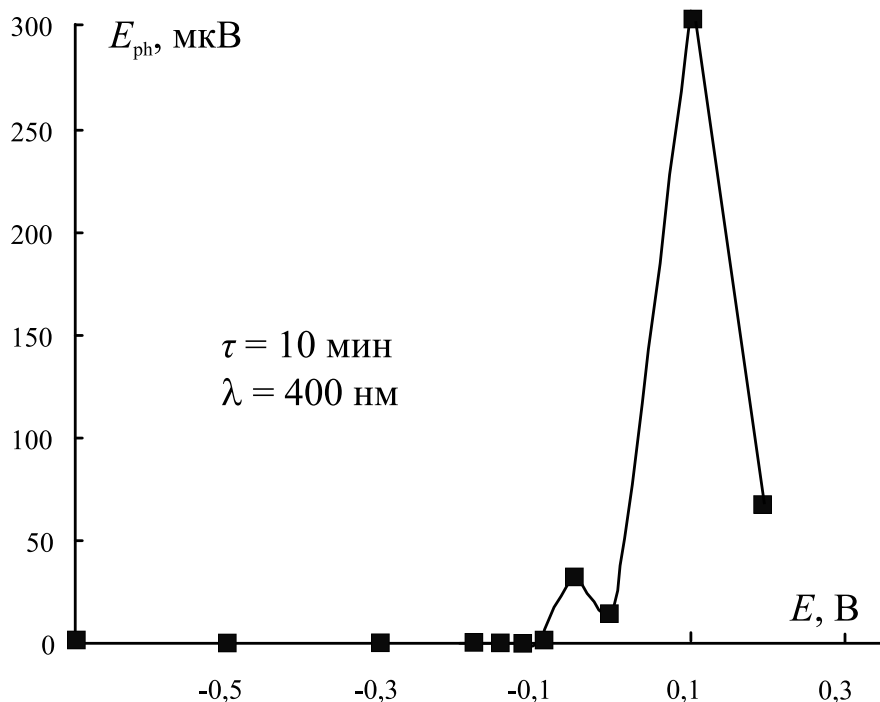
сокой амплитуды фотопотенциала он не был замечен. Теперь же, по-видимому, скорости процессов коррозионного формирования и химического растворения оксида сопоставимы, причем со временем последний начинает доминировать.

**в) Область потенциалов III.** Повышение потенциала поляризации до значения, отвечающего началу формирования  $\text{CuO}$ , приводит к резкому увеличению значений фотопотенциала (рис. 7а), который остается положительным.

Даже при минимальной длительности анодной поляризации 10 мин фотопотенциал надежно фиксируется уже в момент размыкания цепи, а потенциал коррозии быстро устанавливается и остается весьма положительным (рис. 7в). В этом интервале



**Рис. 7.** Фотопотенциал (а, б) и потенциал коррозии (в, г) после завершения 10-минутной поляризации  $\text{Cu}$ -электрода в 0,1 М КОН при  $E = 0,1$  (а, в) и 0,2 В (б, г);  $\lambda = 400$  нм



**Рис. 8.** Начальные значения фотопотенциала в анодной оксидной пленке, сформированной при различных потенциалах на Cu-электроде

потенциалов выход по току процесса оксидообразования уже меньше 100 % (табл. 1), из-за чего  $Q_a(\tau) > Q_c(\tau + \tau_{corr})$ , соответственно  $L(\tau) > L(\tau + \tau_{corr})$ . По всей видимости, растворение слоя оксида Cu(II) теперь доминирует над его коррозионным формированием.

Иная ситуация наблюдается при  $E = 0,2$  В. Значение анодных токов, а значит и анодных зарядов теперь заметно меньше; закономерно снижается и величина фотопотенциала (рис. 7б). Поскольку в данных условиях поляризации  $L(\tau + \tau_{corr})$  уже больше  $L(\tau)$ , то можно оценить и толщину оксида, образовавшегося в результате коррозии меди.

В этом плане особенно интересны зависимости начальных значений фотопотенциала  $E_{ph}(0)$ , полученных в момент размыкания цепи поляризации, от анодного потенциала (рис. 8), поскольку в данном случае фиксируется фотоотклик только от анодно выращенных оксидов меди.

Сопоставление этих результатов с рис. 2 показывает наличие четкой корреляции в ходе  $i-E$  и  $E_{ph}(0)-E$  зависимостей. Это свидетельствует о существовании тесной взаимосвязи между кинетикой формирования оксидных фаз меди и особенностями их структурного состояния, определяющими, в конечном итоге, величину фотопотенциала при УФ-освещении пленки.

## ВЫВОДЫ

1. Медь в деаэрированном водном растворе гидроксида калия подвергается коррозионному окислению следами растворенного молекулярного кислорода с образованием  $Cu_2O$ . Предшествующее восстановление воздушно-оксидной пленки в ходе катодной поляризации ускоряет этот процесс, а предшествующее образование тонкого слоя анодного оксида Cu(I) затрудняет его.

2. Оксиды меди  $Cu_2O$  и  $CuO$  являются полупроводниками р-типа. Вне зависимости от маршрута образования (коррозия или анодное окисление) пленка оксида Cu(I) является тонкой, т.е. ее толщина не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника.

3. Анодная поляризация в области потенциалов формирования  $CuO$  приводит к образованию достаточно толстой оксидной пленки, скорее всего представляющей смесь оксидов Cu(I) и Cu(II).

4. Между кинетикой процесса анодного окисления меди в щелочной среде и уровнем фоточувствительности возникающей оксидной фазы существует тесная взаимосвязь, проявляющаяся в синбатности  $i-E$  и  $E_{ph}(0)-E$  зависимостей.

*Исследования поддержаны грантом РФФИ №09-03-00554а.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. С. 298—308.
2. Кудряшов Д. А. Анодное формирование и свойства нанопленки оксида Ag(I) на поли-, монокристаллах серебра и Ag,Au-сплавах. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2008. 193 с.
3. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 6. С. 652—661.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Ganzha S. // Surface and Interface Analysis. 2008. V. 40. P. 636—640.
5. Введенский А. В. Механизм и кинетика взаимодействия меди с разбавленными хлоридными растворами и обессоленной водой. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1979. 168 с.
6. North R. F., Pryor M. J. // Corrosion science. 1970. V. 10. № 5. P. 297—311.
7. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.
8. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников, М. Наука, 1983. 312 с.
9. Bard A. J., Stratmann M., Licht S. (eds) Encyclopedia of electrochemistry. V.6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. 2002. Wiley-VCH, Weinheim. P. 51.
10. Finklea H. O. (ed) Semiconductor electrodes. 1988. Elsevier, New York. 519 p.
11. Collisi U., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 284. № 4. P. 385—401.
12. Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R. et. al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131—134.
13. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315—324.
14. Pointu B., Brizaz M., Poucet P. et. al. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 122. P.111
15. Collisi U., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
16. Камкин А. Н., Гуо Динг-Цу, Давыдов А. Д. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 72—78.
17. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu et. al. // Cog. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791—805.
18. Kublanovsky V. S., Kolbasov G. Ya., Belinskii V. N. // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161—163
19. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755—3766.
20. Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В. Устройство для измерения фотоэлектрического потенциала. Патент на полезную модель № 55988 РФ, Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2006. № 24. С. 3.
21. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 2: Даффа-Меди Х46 / Редкол.: Кнунянц (гл. ред.) и др.: М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.
22. Kapusta S., Hackerman N. // Electrochimica Acta. 1980. V. 25. № 8. P. 1001—1006.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: serganzha@gmail.ru

Кухарева Наталья Владимировна — магистрант 2 курса кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546, e-mail: natalykuh@mail.ru

Грушевская Светлана Николаевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, зав. кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha S. V. — post graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-546; e-mail: serganzha@gmail.ru

Kukhareva N. V. — student of the magistrates of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University, tel.: (4732) 208546, e-mail: natalykuh@mail.ru;

Grushevskaya S. N. — PhD Chem. Sci., assistant of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii A. V. — grand PhD, professor, chief of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru