

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕДИ

© 2016 А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, С. В. Ганжа

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2016 г.

Аннотация. Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии исследовано анодное образование и катодное восстановление оксидов Cu(I) и Cu(II) в деаэрированном водном растворе 0.1 М КОН на монокристаллической меди, ориентированной на поверхность гранями (100), (110) и (111). При потенциалах, предшествующих началу процесса оксидообразования, на монокристаллах меди имеет место адсорбция OH-ионов с наибольшей степенью заполнения поверхности на Cu(111). Анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) протекает с заметным диффузионным торможением по твердой фазе; стадия перехода заряда при этом не является равновесной. Формирование оксида Cu(II) на начальном этапе протекает через стадию нуклеации, затем осложняется твердофазным массопереносом.

Ключевые слова: медь, монокристаллы, анодное оксидообразование, твердофазная диффузия, адсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы оксидообразования на различных монокристаллах меди были изучены в ряде работ [1—10]. Показано, что оксидообразование на меди протекает через стадию адсорбции OH-ионов, а структура формирующейся оксидной пленки заметно меняется в зависимости от кристаллографической ориентации подложки и потенциала формирования. Специфика проявляется, прежде всего, из-за различного количества и характера распределения поверхностных атомов Cu при переходе от одной кристаллической грани к другой. Координационное число атомов составляет 8 и 9 для граней (100) и (111), тогда как для грани (110) — 7 или 11. Ретикулярное расстояние снижается от 0.26 нм для грани (111) до 0.18 нм для грани (100), при этом значения атомной плотности меняются от $1.7 \cdot 10^{15}$ до $1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻² [3, 6].

Адсорбция OH⁻ на меди является специфической [4, 11—14]. Однако степень заполнения поверхности θ_{OH^-} невелика, составляя 0.12 ± 0.04 и 0.19 ± 0.03 для Cu(100) и Cu(111) [1, 3]. Это несколько ниже значения $\theta_{\text{OH}^-} = 0.35$, полученного резистометрическим методом в [15] и считающегося исходным для начала формирования фазы Cu₂O. Адсорбция OH⁻ на Cu(100) скорее носит

обратимый характер, поскольку разница между потенциалами анодного и катодного пиков мала [3]. При этом потенциал пика формирования Cu₂O на Cu(100) на 10 мВ положительнее, чем на Cu(111).

Квантово-химические расчеты [4] показывают, что энергия адсорбции OH-ионов на меди в водной среде уменьшается в ряду: (100) > (110) > (111), соответственно длина связи металл-кислород увеличивается в этой же последовательности. При этом OH⁻ является электронодонорным адсорбатом, как и на иных IV-металлах [16, 17], а доля частично перенесенного на металл заряда составляет 0.766; 0.764 и 0.710 для (100), (110) и (111) граней Cu соответственно.

В ходе исследования адсорбции и десорбции OH⁻ на Cu(111) и Cu(110) в 0.1 М NaOH установлено [2], что многократное циклирование потенциала в области отрицательных значений приводит к необратимой реконструкции поверхностных слоев меди. В ходе адсорбции атомы верхних слоев Cu(111) перестраиваются в соответствии с гексагональной структурой оксида Cu₂O(111), где их поверхностная плотность на 30 % ниже. В результате возникают ад-атомы, которые ориентируются у ступеней и стимулируют латеральный рост оксидной фазы.

С помощью AFM и STM *in situ* измерений показано [1], что анодно выращенный эпитаксиальный слой Cu_2O обладает хорошо упорядоченной кристаллической структурой: в 0.1 М NaOH на Cu(111) и Cu(100) формируются оксидные пленки $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ и $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ соответственно. При более положительных потенциалах, отвечающих формированию CuO, пленка становится уже двухслойной: подслоем оксида Cu(I) покрывается более толстым слоем оксида Cu(II). Последний характеризуется структурой (100) независимо от кристаллографической ориентации медной подложки.

Вопрос о влиянии кристаллографического фактора на кинетические особенности процесса оксидообразования гораздо менее изучен, несмотря на его несомненную значимость для физикохимии металлоксидных систем. Сам факт наличия подобного влияния позволит, на наш взгляд, сделать выбор между термодинамически неразличимыми механизмами оксидообразования: прямого электрохимического окисления или растворения/осаждения. Последнее принципиально для детализации начального этапа процесса коррозионного взаимодействия меди с водной щелочной средой.

Цель данной работы — установление роли кристаллографического фактора в кинетике анодного образования и катодного восстановления наноразмерных пленок оксидов Cu(I) и Cu(II) на монокристаллах меди.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы монокристаллов меди (99.999 мас. %), ориентированные гранями (100), (110) и (111), изготовлены фирмой «Materials Technology & Crystals for Research, Development and Production» (Juelich, Германия) по методу Чохральского с точностью ориентирования поверхности 2° . Электроды с площадью видимой поверхности 0.2 см^2 армированы в полимеризованную эпоксидную смолу. В стандартной электрохимической ячейке они расположены горизонтально над вспомогательным Pt-электродом. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном отсеке и соединялся с ячейкой капилляром Луггина.

Подготовка поверхности электродов включала механическую полировку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива до 10 мкм и водной суспензией MgO на замше. Для снятия деформированного в ходе механической полировки поверхностного слоя электроды химически полировали в смеси концентрированных азотной, ортофосфорной и уксусной кислот (1 : 1 : 1 по объему) [18],

после чего обильно промывали бидистиллированной водой.

В электрохимических измерениях применяли потенциостат IPC-Compact. Потенциалы E даны по шкале стандартного водородного электрода; плотности тока i приведены в расчете на единицу видимой поверхности электрода S . Перед каждым опытом состояние поверхности электрода стандартизировали путем катодной предподготовки при $E_c = -0.9 \text{ В}$ в течение 10 минут.

Циклические вольтамперограммы получали в анодном и катодном направлениях при скорости сканирования от 0.2 до 400 мВ/с в диапазоне потенциалов от E_c до различных значений анодного потенциала реверса. Потенциостатические измерения проводили при потенциалах от -0.2 до 0.4 В , отвечающих области образования оксидов Cu(I) и Cu(II). Чтобы определить толщину сформированной оксидной пленки, после окончания ее анодного образования производили смену раствора в ячейке в атмосфере аргона (для удаления растворимых продуктов окисления меди) и осуществляли катодную поляризацию электрода при E_c . Выход по току процесса оксидообразования рассчитывали по формуле:

$$\psi_E = \frac{Q_c(\tau) - Q_c(0)}{Q_a(\tau)}, \quad (1)$$

где τ — продолжительность поляризации, $Q_a(\tau)$ и $Q_c(\tau)$ — анодный и катодный заряды, затраченные соответственно на образование и восстановление пленки оксида; $Q_c(0)$ — фоновый катодный заряд, полученный в аналогичных условиях, но при $\tau = 0$.

Среднюю толщину оксидной пленки находили по формуле:

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

Здесь A — молярная масса оксидов Cu(I) или Cu(II), ρ — их плотности, равные 6.1 и 6.4 г/см^3 соответственно; $F = 96485 \text{ Кл/моль}$.

Состояние поверхности электродов до и после экспериментов контролировали при помощи сканирующего электронного микроскопа* JEOL JSM 6380LV (Oxford Instruments), снабженного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCAx-sight 250 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ .

* При выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия и кулонометрия образования и восстановления оксидов на монокристаллах меди. Форма циклических вольтамперограмм, полученных на меди в широкой области потенциалов, в целом не изменяется при переходе от поликристаллическим электродам (рис. 1). Для всех электродов при невысоких скоростях сканирования потенциала в анодном периоде наблюда-

ются два основных максимума A_1 и A_2 (рис. 1а). Пик A_1 отвечает первой ступени окисления меди до оксида Cu(I) по реакции



потенциал которой определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{OH}^-}^c = -0.360 - 0.059 \lg a_{\text{OH}^-} = -0.295 \text{ В.} \quad (4)$$

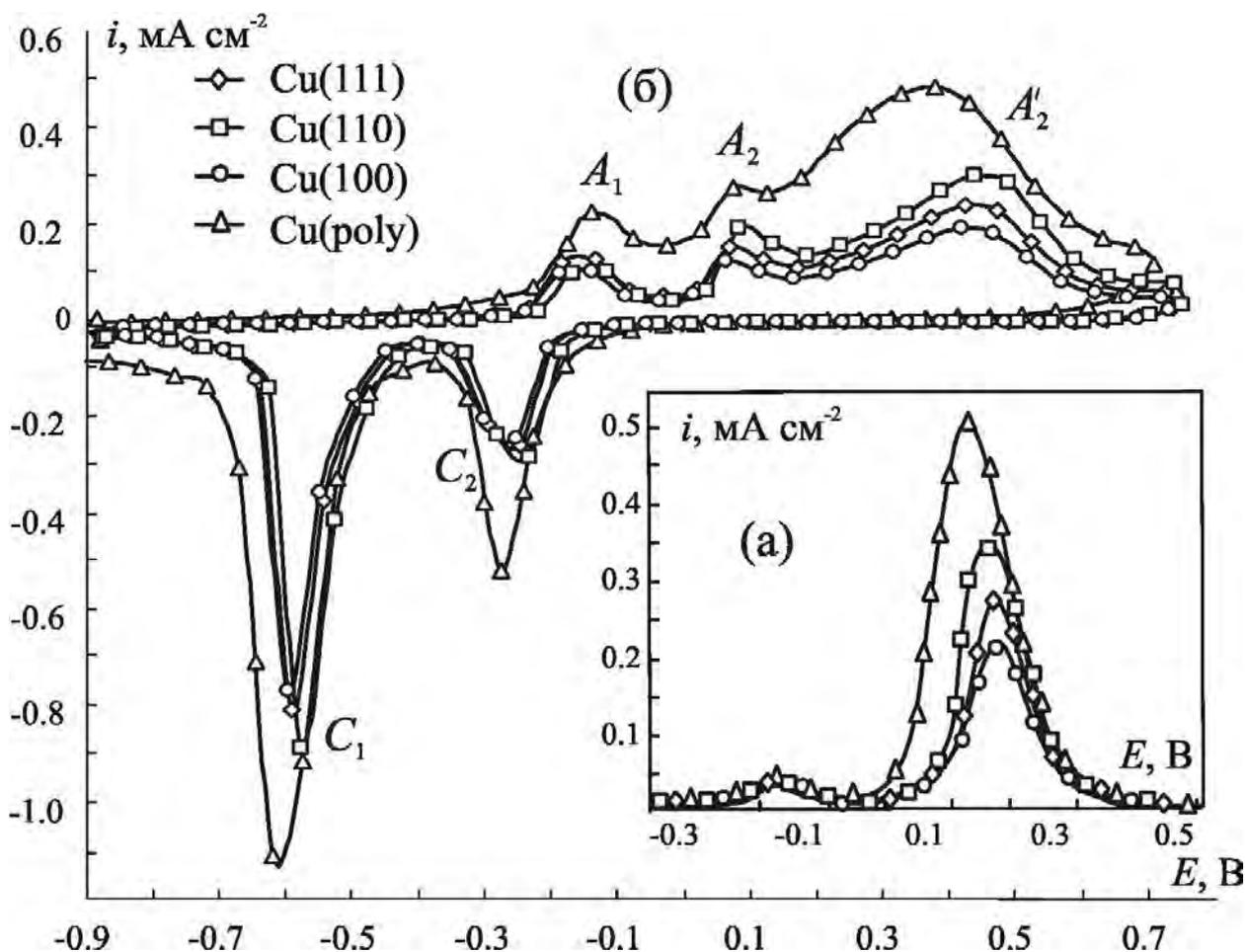
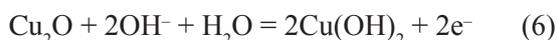
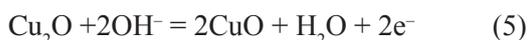


Рис. 1. Вольтамперограммы монокристаллических Cu-электродов в деаэрированном 0.1 М KOH; $\nu = 2$ (а) и 20 мВ/с (б)

При потенциалах пика A_2 термодинамически возможно формирование оксида и гидроксида Cu(II), по реакциям



равновесные потенциалы которых составляют:

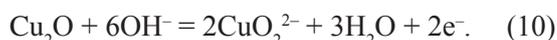
$$E_{\text{CuO},\text{Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^c = -0.080 - 0.059 \lg a_{\text{OH}^-} = -0.015 \text{ В} \quad (7)$$

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2,\text{Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^c = -0.157 - 0.059 \lg a_{\text{OH}^-} = -0.092 \text{ В} \quad (8)$$

При потенциалах пика A_2 не исключено и продолжающееся образование Cu_2O по (3), а также появление растворимых соединений меди, например, купратов (19, 20):



или



При скорости сканирования потенциала $\nu = 2$ мВ/с потенциал и ток пика A_1 практически не зависят от ориентации монокристаллической грани (рис. 1а), в то время как пик A_2 смещается в сторону положительных потенциалов, а токи в максимуме снижаются в следующей последовательности:

$$\text{Cu(poly)} > \text{Cu(110)} > \text{Cu(111)} > \text{Cu(100)}. \quad (11)$$

По мере роста ν происходит разделение второго анодного пика на два: A_2 и A'_2 (рис. 1б), причем амплитуда токов в пиках на различных гранях меняется в той же последовательности (11), что и при малых ν . Потенциалы пиков A_1 и A_2 близки на всех подложках, однако потенциал дополнительного пика A'_2 заметно смещается в положительную сторону при переходе от поли- к монокристаллической меди. Наличие двух четких пиков на катодной ветви вольтамперограмм даже при высоких значениях ν позволяет считать, что разделение анодного пика A_2 не связано с появлением разных анодных продуктов, а скорее обусловлено кинетическими особенностями образования оксида Cu(II). Последовательность изменения катодных токов в пиках C_1 и C_2 при смене подложки та же, что и у анодных.

В области потенциалов более отрицательных, чем потенциал анодного пика A_1 , но более положительных, чем потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$, составляющий для монокристаллов меди $-0.70 \div -0.75$ В [21], на вольтамперограммах удается наблюдать пару сопряженных пиков, очень низких по амплитуде (рис. 2а). На монокристалле Cu(111) они выделяются достаточно четко, хотя на Cu(110) и Cu(100) эти пики размыты.

Важно, что в данном случае вся вольтамперограмма расположена отрицательнее равновесного потенциала образования оксида Cu(I), определенного по (4). По-видимому, обсуждаемый анодный пик относится к адсорбционному процессу, наблюдаемому в этой области потенциалов в ряде работ [1, 2, 6, 12, 15]. В [4] показано, что адсорбируемый анион OH^- , занимая *on-top* позицию, ориентирован атомом кислорода на поверхность меди. Заряды, рассчитанные по анодным вольтамперограммам, увеличиваются с ростом потенциала, в целом достигая невысоких значений при $E = -0.4$ В (рис. 2б). Исходя из заряда $q_{\text{мон}}$, отвечающего монослойному заполнению кислородом монокристаллов: 0.208 и 0.241 мКл/см² для граней (100) и (111), а также 0.147 или 0.295 мКл/см² для грани (110) с координационным числом 7 или 11 соответственно [22],

рассчитаны значения $\theta_{\text{OH}^-} = q/q_{\text{мон}}$ (рис. 2б). Оказалось, что наиболее полно адсорбция протекает на грани Cu(111), характеризующейся минимальной энергией адсорбции и долей частично перенесенного на металл заряда [4]. Значения θ_{OH^-} при $E = -0.40$ В составляют 10.4; 6.8 и 7.2 % для Cu(111); Cu(110) и Cu(100) соответственно, что несколько ниже значений, приводимых в [1, 3].

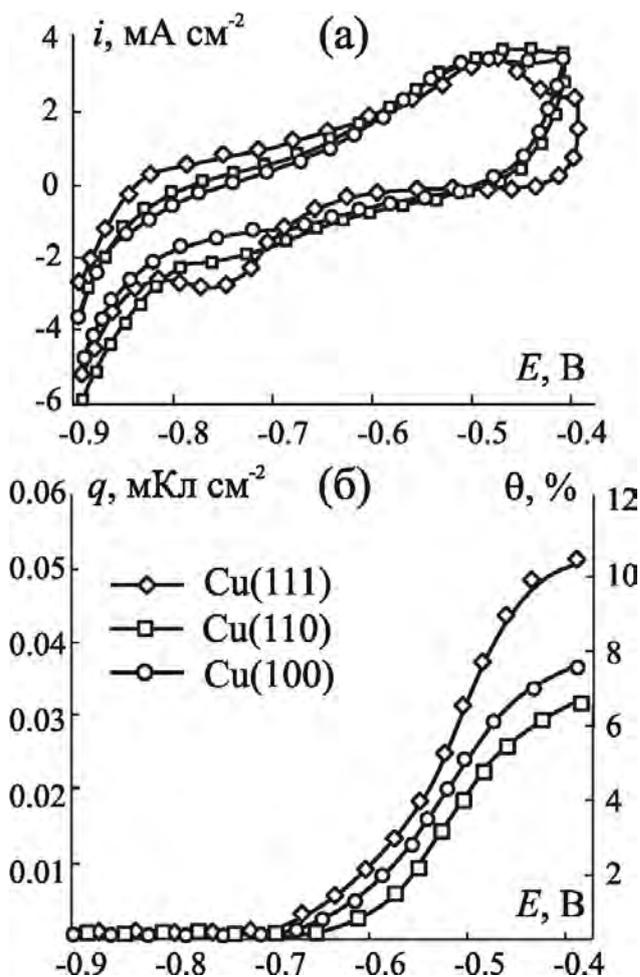


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма (а) и динамика адсорбции OH^- -ионов (б) на поверхности монокристаллов Cu в 0.1 М KOH; $\nu = 5$ мВ/с

На поликристаллических электродах адсорбционные пики, как правило, не проявляются, что, скорее всего, обусловлено их размытием из-за наложения парциальных вольтамперограмм отдельных монокристаллических граней.

Выход по току. Рассчитанные по (1) выходы по току ψ_E процессов формирования оксида Cu(I) на монокристаллах мало отличаются от соответствующих значений на поликристаллической меди, проводимых в [23, 24]. Катодные заряды восстановления оксида, проведенного после сме-

ны раствора и удаления растворимых продуктов, почти совпадают с анодными, в результате величина ψ близка к 100 % (табл. 1). Максимальное значение выхода по току наблюдается на Cu(110), минимальное — для Cu(100). Последовательность

уменьшения токовой эффективности процесса оксидообразования почти совпадает с последовательностью уменьшения средней толщины пленки L , рассчитанной по (2) в предположении сплошного покрытия.

Таблица 1. Выход по току процессов оксидообразования на меди и толщина оксидов, сформированных за 10 минут потенциостатической анодной поляризации

Электрод	Продукт	E , В	ψ , %	L , нм
Cu(poly) [23, 24]	Cu ₂ O	-0.17	92	3.8
	CuO	0.10	68	57
Cu(111)	Cu ₂ O	-0.16	90	1.6
	CuO	0.10	52	52
		0.20	56	18
Cu(110)	Cu ₂ O	-0.16	99	4.7
	CuO	0.10	61	84
		0.20	50	19
Cu(100)	Cu ₂ O	-0.16	85	2.3
	CuO	0.10	68	68
		0.20	47	14

При переходе к области потенциалов роста оксида Cu(II) на монокристаллических Cu-электродах выход по току спадает до 50÷60 % (табл. 1), как и в случае поликристаллической подложки [23, 24]. Надо полагать, что пленка CuO, в отличие от Cu₂O, более пористая, что приводит к увеличению доли растворимых продуктов окисления меди, возможно гидроксикомплексов [19, 20]. Интересно отметить, что с ростом потенциала окисления меди от 0.1 до 0.2 В выход по току на монокристаллах значительно уменьшается, указывая на повышение пористости оксидной пленки. Исключение составляет Cu(111), где наблюдается крайне слабое увеличение ψ_E .

Средняя толщина оксидной пленки L , рассчитанная по (2) в предположении о преимущественном формировании CuO и его равномерном распределении по поверхности, довольно высока. Максимальное значение толщины CuO достигает 84 нм на Cu(110), а минимальное значение — 52 нм для Cu(111). При увеличении потенциала окисления от 0.1 до 0.2 В толщина пленки CuO в 3 ÷ 5 раз

снижается на всех монокристаллах меди. Действительно, возвращаясь к рис. 1б, можно отметить, что если при $E = 0.1$ В на вольтамперограмме наблюдается достаточно высокий по амплитуде максимум A_2 , то как при $E = 0.2$ В реализуется неглубокий минимум тока, отражающий снижение скорости оксидообразования.

Отметим, что зависимость токовой эффективности, а также средней толщины пленки от кристаллографической ориентации подложки ни при $E = 0.1$ В, ни при $E = 0.2$ В не совпадает с выявленной последовательностью (11) изменения тока в максимуме A_2 . Причиной несовпадений, возможно, являются структурные особенности пленок, сформированных на различных монокристаллах меди, не учтенные в расчетах по (1) и (2).

Кинетика формирования Cu₂O. Параметры вольтамперометрии, необходимые для установления кинетики образования Cu₂O, получены при сканировании до потенциала $E = -0.1$ В (рис. 3), не превышающего равновесных потенциалов образования CuO или Cu(OH)₂, определенных по (7) и (8).

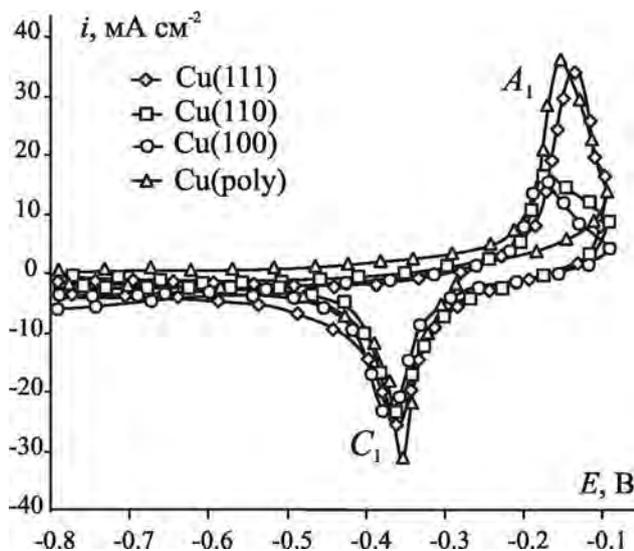


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы монокристаллических Cu-электродов в 0.1 М КОН в области формирования оксида Cu(I); $\nu = 2$ мВ/с

В процессах анодного образования и катодного восстановления оксида Cu(I) на поликристаллической меди отмечено преобладание твердофазно-диффузионных ограничений в условиях частичной необратимости стадии переноса заряда [25, 26].

Анализируя зависимости параметров анодных и катодных пиков на вольтамперограммах от ν в соответствии с приведенными в [27] критериальными координатами, можно сделать вывод о сохранении общих кинетических закономерностей при переходе от поли- к монокристаллической меди.

Действительно, токи в анодном пике A_1 на всех исследованных монокристаллах меди закономерно увеличиваются с ростом скорости сканирования потенциала (рис. 4а). При этом на $i_{A_1} - \nu^{1/2}$ зависимости можно выделить два линейных участка, однако лишь первый, при $\nu \leq 50$ мВ/с, экстраполируется в начало координат, отражая диффузионный характер процесса. Учитывая независимость пиковых токов от гидродинамического режима, можно сделать вывод о локализации лимитирующей стадии в твердой фазе, хотя не исключено, что диффузия идет по порам пленки, заполненным раствором.

Зависимости потенциалов анодных пиков E_{A_1} от $\lg \nu$ линейны для всех монокристаллов (рис. 4б), при этом значение параметра $dE_{A_1}/d\lg \nu = 0.030 \pm 0.002$ В. Закономерности изменения тока i_{C_1} и потенциала E_{C_1} для катодного пика C_1 восстановления оксида практически те же, однако наклон $E_{C_1} - \lg \nu$ зависимости вдвое ниже. Отличие полученных наклонов критериальных зависимостей от теоретически ожидаемого значения (0.059 В) не позволяет считать стадию переноса заряда полностью необратимой. Однако она не является и квазиобратимой, поскольку наклоны зависимостей отличны от нуля.

Таким образом, можно говорить о преобладании диффузионных ограничений в условиях частичной необратимости стадии переноса заряда в процессах как анодного образования, так и катодного восстановления оксида Cu(I) на монокристаллах, что находится в соответствии с выводами [25, 26] для поликристаллической меди.

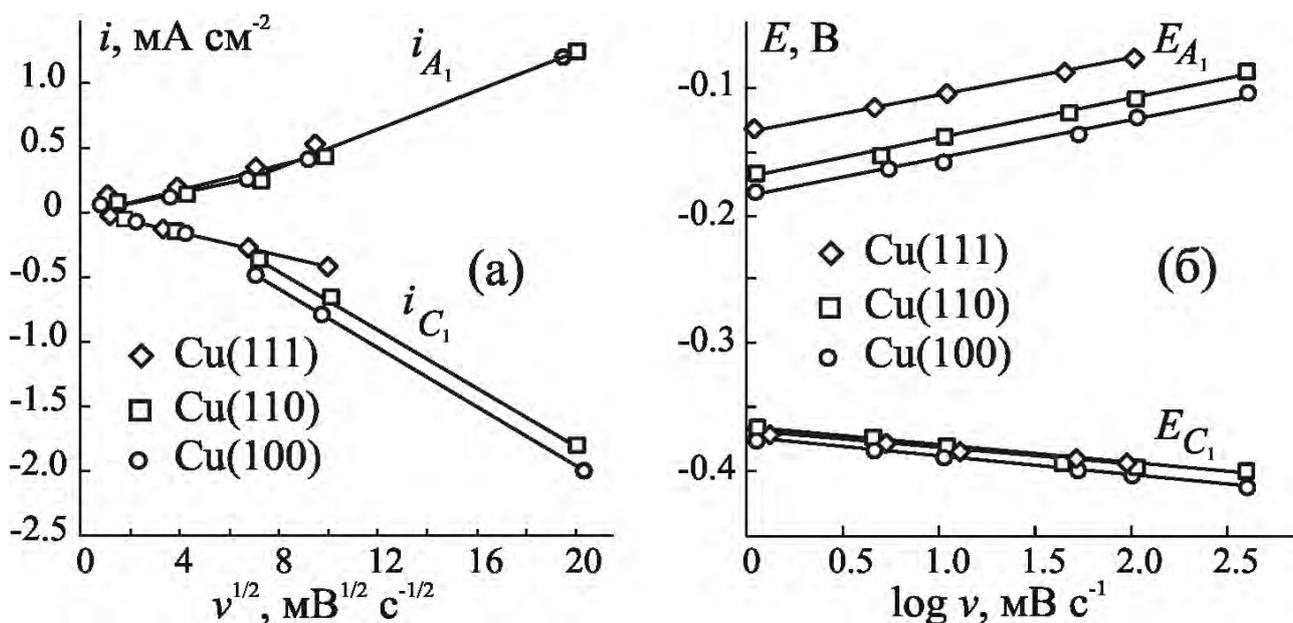


Рис. 4. Критериальные параметры циклической вольтамперометрии применительно к процессу образования/восстановления Cu_2O для токов (а) и потенциалов (б) анодного и катодного максимумов

Несмотря на близость в значениях наклонов зависимостей $E_{A1} - \lg v$, наблюдаемое различие в положении линейных участков свидетельствуют о заметном влиянии типа кристаллической грани на анодный процесс. Для катодного процесса такая зависимость практически отсутствует, а значит, реакционная зона при анодной и катодной поляризации меди разная: граница раздела Cu/Cu₂O — при образовании оксида и объем фазы Cu₂O — при его восстановлении.

Токовые транзисты, полученные в области потенциалов роста Cu₂O на монокристаллах, в целом согласуются с полученными нами ранее на поликристаллической меди [27, 28]. Они спрямляются в коттрелевских координатах и экстраполируются в начало координат при $t \rightarrow \infty$ (рис. 5а). Отметим, что значения параметра $K_D = FCD^{1/2}\pi^{-1/2}$, фигурирующего в уравнении Коттреля $i = K_D t^{-1/2}$, немного различаются для оксида Cu(I), выращенного на разных кристаллических гранях меди (табл. 2). Минимальное значение K_D наблюдается на Cu(111) с максимальной ретикулярной плотно-

стью и степенью заполнения ОН-ионами. Поскольку $E = \text{Const}$, а значит и концентрация диффузанта $C = \text{Const}$, некоторые различия в величине K_D могут быть связаны только с изменениями в величине эффективного коэффициента диффузии D , отражающими изменения морфологии, пористости и иных характеристик слоя оксида Cu(I), формирующегося на разных монокристаллах меди.

Кинетика формирования CuO. В области потенциалов формирования CuO хроноамперограммы всех монокристаллических электродов характеризуются наличием четкого нуклеационного максимума (рис. 5б). Плотности тока весьма высоки, хотя и ниже, чем на поликристаллической меди в этой же области потенциалов [27, 28]. Различия в положении и амплитуде нуклеационного пика для монокристаллов Cu(100) и Cu(110) мало значительны, однако на грани Cu(111), характеризующейся наиболее высокой ретикулярной плотностью, пик нуклеации несколько ниже по амплитуде и проявляется примерно на 50 с позже.

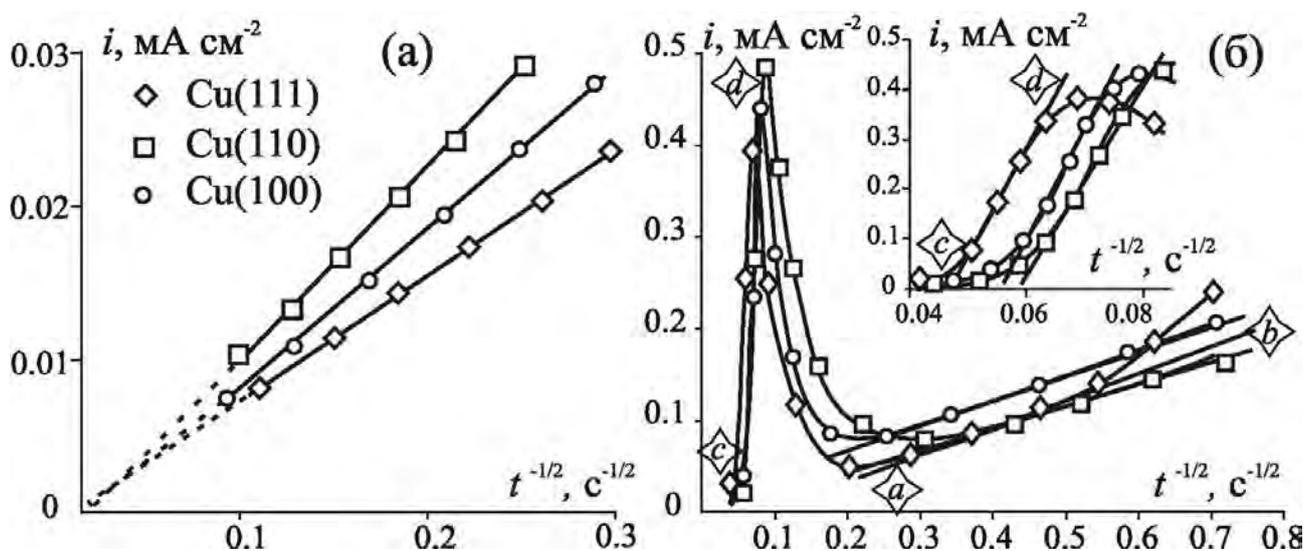


Рис. 5. Анодные хроноамперограммы монокристаллических Cu-электродов при $E = -0.17$ (а) и 0.10 В (б)

Таблица 2. Эффективные константы диффузионного переноса $K_D \cdot 10^4$, Кл·см⁻²·с^{-1/2} для процессов анодного оксидообразования на меди

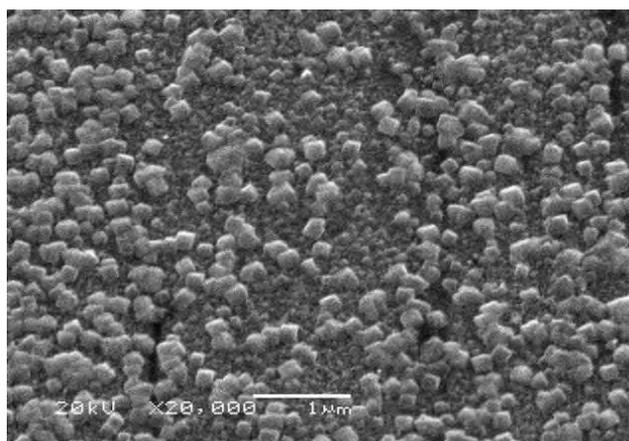
Оксид	Cu(poly) [28]	Cu(111)	Cu(110)	Cu(100)
Cu ₂ O ($E = -0.17$ В)	1.95	0.83	1.23	1.05
CuO ($E = 0.10$ В)	участок ab			
	7.34	4.32	2.25	2.75
	участок cd			
	176.4	232.2	193.2	285.6

Перестроение $i-t$ зависимости в коттрелевских координатах позволяет выделить два непродолжительных линейных участка (рис. 5б). Участок ab , наблюдаемый при малых временах и экстраполирующийся в начало координат, скорее всего, отвечает твердофазным ограничениям в подслое Cu_2O , сформированном к началу образования CuO . Косвенно на это указывает близость в значениях K_D при -0.17 В и на участке ab при 0.10 В (табл. 2).

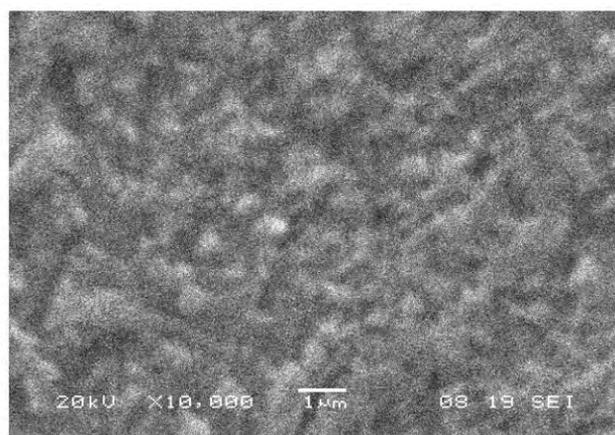
Участок cd , расположенный при больших временах, после прохождения максимума, не экстраполируется в ноль (врезка на рис. 5б), что может быть связано с влиянием нуклеационной кинетики. Наличие диффузионных ограничений скорости анодного процесса в этом временном интервале, несомненно. Однако пока не вполне ясно, с какой именно фазой они связаны — тонким слоем Cu_2O или гораздо более толстым, но макропористым слоем CuO . Тот факт, что параметр K_D для участка cd оказался примерно на два порядка больше, чем

на участке ab (табл. 2), косвенно указывает на диффузию в CuO , гораздо более пористом по сравнению с Cu_2O . Тем не менее, ответить на принципиальный вопрос о пространственной локализации скоростьопределяющего диффузионного процесса, имея в распоряжении лишь величины эффективных параметров, не представляется возможным. Действительно, образование CuO обычно сопровождается серьезными структурными изменениями в подслое Cu_2O , а также резким снижением его средней толщины; проблема в целом требует более детального изучения.

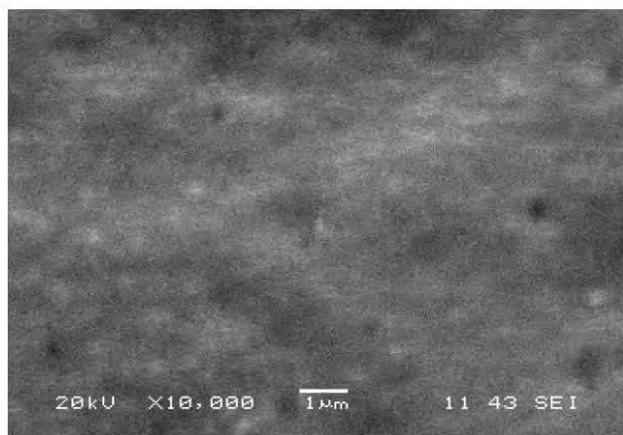
Определенный вклад в понимание сугубо электрохимических данных по анодному формированию оксидов Cu(I) и Cu(II) вносят результаты сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения поверхности монокристаллов после 60-минутного окисления при потенциале формирования оксида Cu(I) показаны на рис. 6 в сравнении с аналогично подготовленной поверхностью Cu(poly) [24, 29].



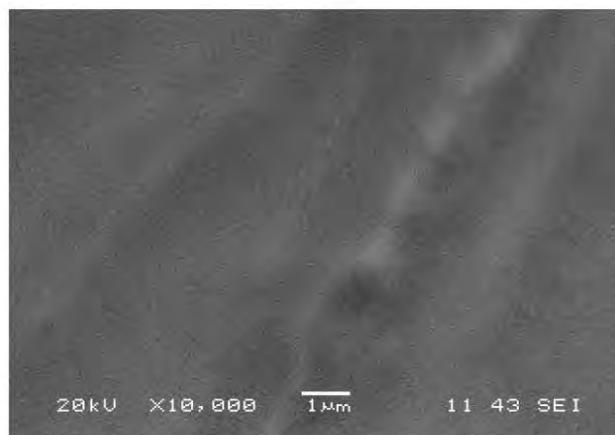
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6. СЭМ-изображения оксида Cu(I) , анодно сформированного на Cu(poly) (а), Cu(100) (б), Cu(110) (в) и Cu(111) (г) при $E = -0.19$ В, $\tau = 60$ мин. Средняя толщина оксида 20 нм

На монокристаллическом электроде Cu(100) формируется наиболее рельефная пленка (рис. 6б), подобная полученной на поликристаллическом электроде (рис. 6а) и состоящая из вполне различных кристаллов оксидной фазы. На Cu(110) пленка выглядит чрезвычайно размытой, без наличия четких структурных элементов (рис. 6в). Наиболее пространственно однородная структура наблюдается на Cu(111) (рис. 6г) с максимальной степенью заполнения по ОН-ионам и минималь-

ным значением диффузионного параметра K_D при образовании Cu_2O .

Оценка диаметра отдельных кристаллов оксида Cu(I) позволяет получить одномодальную функцию распределения по размерам (рис. 7а). Размеры частиц, сформированных на поликристаллической меди и Cu(100), близки. При переходе к Cu(110) диаметр частиц значительно уменьшается, а на Cu(111) уже невозможно различить отдельные кристаллы.

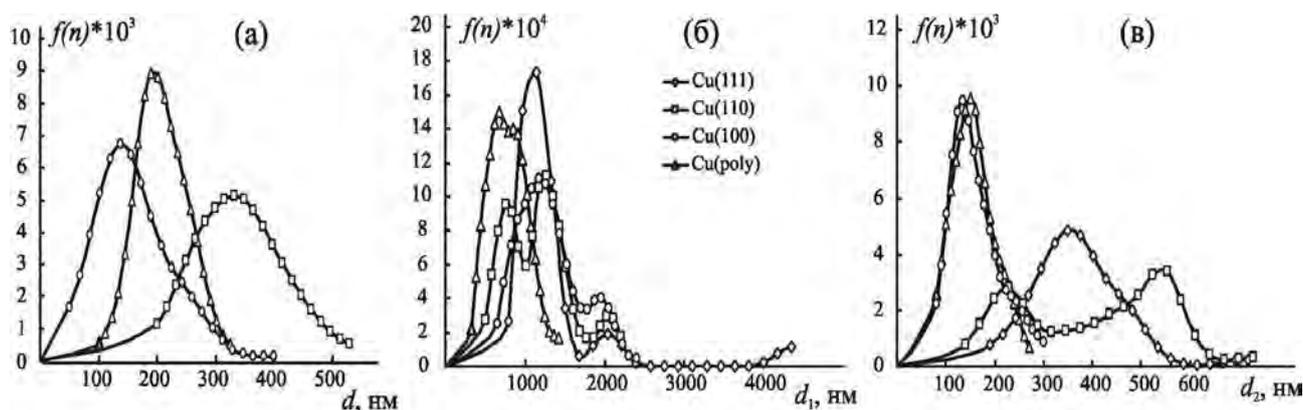


Рис. 7. Функции распределения частиц по размерам в оксидных пленках Cu_2O (а) и CuO (б, в), изображенных на рис. 6 и 7; d — диаметр, d_1 — продольный размер (длина), d_2 — поперечный размер (ширина)

Возможно, при переходе от поли- к монокристаллической меди меняется сам механизм эпитаксиального роста Cu_2O — от 3D-множественной нуклеации на Cu(poly) (механизм Фольмера—Вебера) к 2D-нуклеации и послойному росту оксидной фазы на Cu(110) и Cu(111) (механизм Франка-ван-дер-Мерве) [30, 31]; на Cu(100) скорее реализуется смешанный механизм. Не исключено, что подобная смена механизма формирования пленки приводит к образованию на Cu(110) и Cu(111) оксида Cu(I) с более однородной структурой.

Заметные различия в электрохимическом поведении, морфологии и структурных характеристиках оксидов Cu(I), полученных на различных подложках, указывают, на наш взгляд, на прямой электрохимический маршрут формирования оксидной пленки.

СЭМ-изображения монокристаллических электродов после окисления при $E = 0.1$ В (рис. 8) свидетельствуют об отсутствии принципиальных различий в строении и форме отдельных кристаллов в составе оксидных фаз, формирующихся при данном потенциале на различных подложках. Действительно, на всех медных электродах, включая поликристаллический [24, 29], присутствуют

крупные клиновидные кристаллы оксида CuO, принадлежащего к моноклинной сингонии. Размеры и форма отдельных кристаллов несколько варьируются в зависимости от природы грани.

Функции распределения частиц по размерам показывают, что длина d_1 кристаллов CuO немного увеличивается при переходе от поликристаллической меди к монокристаллам (рис. 7б). Значения ширины частиц d_2 для Cu(poly) и Cu(100) близки; для других монокристаллов — заметно больше (рис. 7в).

Характерно, что на СЭМ-изображениях поверхности, окисленной при $E = 0.10$ В, помимо крупных кристаллов CuO хорошо просматриваются и гораздо более мелкие частицы, скорее всего микрокристаллы оксида Cu_2O , сформированные на первой стадии окисления меди.

В целом влияние кристаллографической ориентации поверхности меди на кинетические и морфологические характеристики оксида Cu(II) слабо выражено. Это обстоятельство позволяет предположить, что оксид Cu(II) сформирован преимущественно в результате последовательного протекания серии процессов: анодного растворения меди, пересыщения приэлектродного слоя ионами и их обратного осаждения.

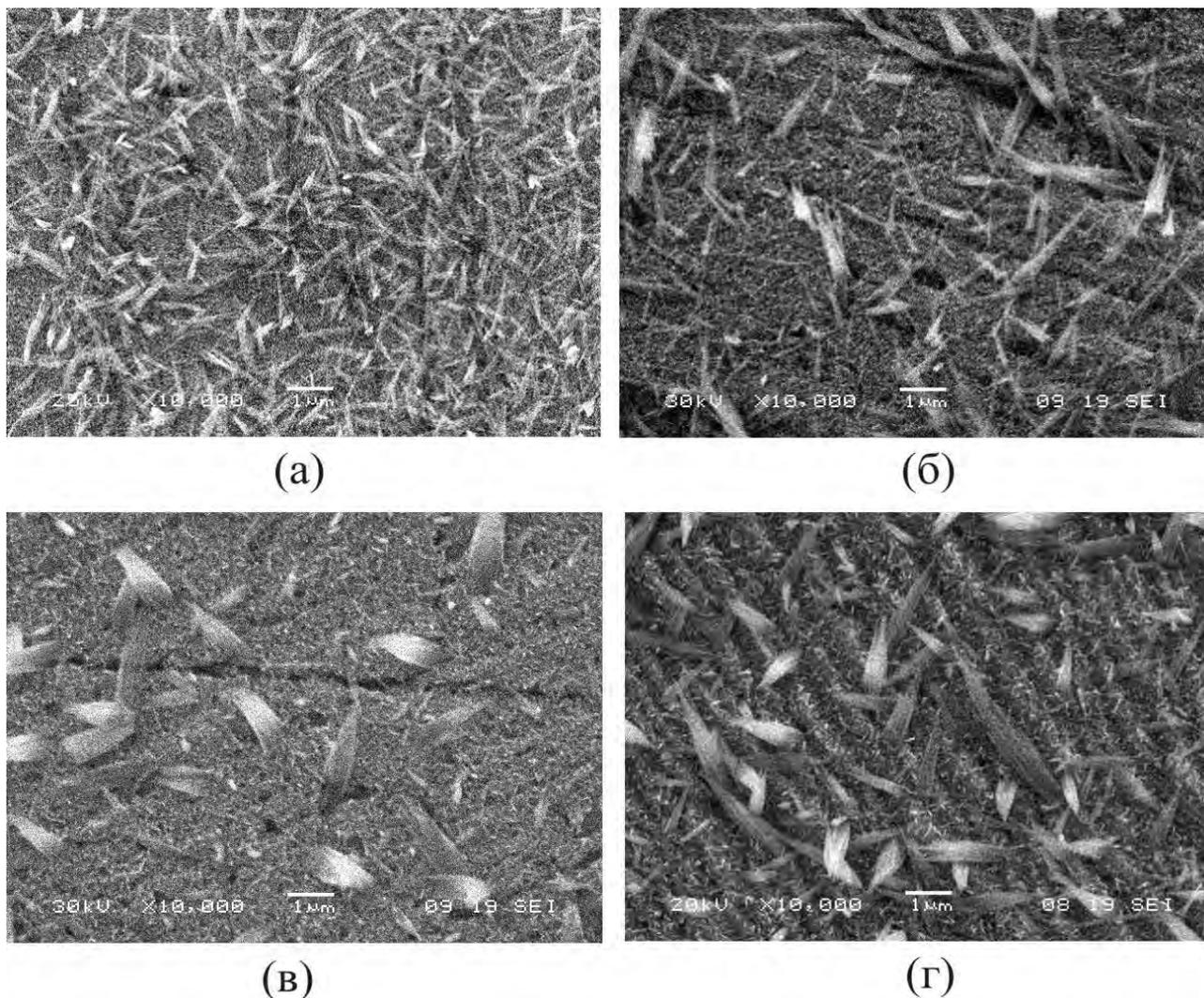


Рис. 8. СЭМ-изображения оксида Cu(II), анодно сформированного на на Cu(poly) (а), Cu(100) (б), Cu(110) (в) и Cu(111) (г) при $E = 0.10$ В, $\tau = 20$ мин. Средняя толщина оксида 60 нм

ВЫВОДЫ

1. При потенциалах, предшествующих началу процесса оксидообразования на меди, имеет место адсорбция ионов OH^- , начинающаяся с $E \approx -0.7$ В. Степень заполнения поверхности увеличивается с ростом потенциала, и при $E = -0.4$ В составляет 10.4; 6.8 и 7.2 % для монокристаллов Cu(111), Cu(110) и Cu(100) соответственно.

2. Анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) на монокристаллах Cu(111), Cu(110) и Cu(100) протекает с заметным диффузионным торможением по твердой фазе, тем не менее, стадия перехода заряда при этом не является строго равновесной.

3. Коэффициент диффузии и скорость анодной реакции, протекающей на границе раздела металл/оксидная пленка, меняется при переходе от поли-

к монокристаллической меди. Скорость катодного восстановления оксида Cu(I), протекающего в объеме оксидной фазы, практически не зависит от кристаллографической ориентации. Выход по току процесса анодного образования оксида Cu(I) на различных гранях монокристаллов меди составляет 85÷99 %.

4. Анодная поляризация меди в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию гораздо более толстой, в сравнении с Cu_2O , оксидной пленки, представляющей смесь оксидов Cu(I) и Cu(II); выход по току снижен примерно до 60 %. Формирование CuO на начальном этапе протекает через стадию множественной нуклеации, а на поздних этапах осложняется массопереносом, предположительно в порах растущего оксида.

5. Анодное формирование оксидов Cu(I) как на поликристаллической, так и на монокристаллической меди, скорее всего, осуществляется по прямому электрохимическому маршруту на границе металл/раствор. Для оксидов Cu(II) преобладающим является механизм растворения — обратного осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ВУЗам на 2014—2016 гг., проект 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H.-H., Marcus P. // *Corr. Sci.*, 2004, vol. 46, № 2, pp. 245—264.
- Jovic V. D., Jovic B. M. // *J. Serb. Chem. Soc.*, 2002, vol. 67, № 7, pp. 531—546.
- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H. — H., Marcus P. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 554—555, pp. 113—125.
- Нечаев И. В., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2009, т. 45, № 4, с. 358—365.
- Hartinger S., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, № 1—2, pp. 335—338.
- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H.-H., Marcus P. // *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, № 9, pp. 1157—1167.
- Vasiljevic N., Viyannalage L. T., Dimitrov N., Misser N. A., Copeland R. G. // *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, № 4, pp. C202—C208.
- Maurice V., Strehblow H. — H., Marcus P. // *Surf. Sci.*, 2000, vol. 458, № 1—3, pp. 185—194.
- Ikemiya N., Kobo T., Hara S. // *Surf. Sci.*, 1995, vol. 323, № 1—2, pp. 81—90.
- Maurice V., Strehblow H. — H., Marcus P. // *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, № 2, pp. 524—530.
- Zhang Y., Gao X., Weaver M. J. // *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, № 33, pp. 8656—8663.
- Marichev V. A. // *Surf. Sci. Reports*, 2005, vol. 56, № 8, pp. 277—324.
- Chan H. Y.H., Takoudis C. G., Weaver M. J. // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, № 5, pp. 357—365.
- Elsner C. I., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, № 12, pp. 1735—1741.
- Marichev V. A., *Surface Sci. Rep.*, 2001, vol. 44, № 3—6, pp. 51.
- Ignaczak A., Gomes J. A.N.F. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 420, № 1—2, p. 71—78.
- Savinova E. R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 430, № 1—2, p. 47—56.
- Металлографическое травление металлов и сплавов* / под ред. Л. В. Баранова, Э. Л. Демина, Москва, Металлургия, 1986, 256 с.
- Burke L. D., Collins J. A. // *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, № 12, pp. 1427—1438.
- M. R. Gennero de Chialvo, S. L. Marchiano, A. J. Arvia // *J. of Appl. Electrochem.*, 1984, vol. 14, № 2, pp. 165—175.
- Lukomska A., Sobkowski J. // *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, № 1, pp. 95—102.
- Biegler T., Rand D. A.J., Woods R. // *J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1971, vol. 29, № 2, pp. 269—277.
- Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 1, с. 42—52.
- Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 3, с. 253—265.
- Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Защита металлов*, 1999, т. 35, № 4, с. 346—354.
- Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N. // *Corr. Sci.*, 2003, vol. 45, № 10, pp. 2391—2413.
- Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2009, т. 11, № 4, с. 298—308.
- Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В., Чернышёв А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 106—115.
- Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, т. 47, № 2, с. 164—175.
- Ролдугин В. И. *Физикохимия поверхности*. Москва, Интеллект, 2008, 568 с.
- Гамбург Ю. Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. Москва, Янус-К, 1997, 384 с.

KINETICS OF ANODIC FORMATION AND CATHODIC REDUCTION OF OXIDES ON COPPER SINGLE CRYSTALS

©2016 A. V. Vvedenskii, S. N. Grushevskaya, S. V. Ganzha

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: sg@chem.vsu.ru

Received 10.02.2016

Abstract. The work is aimed to reveal the features of anodic and cathodic behavior of copper caused by crystallographic factor. The anodic formation and cathodic reduction of Cu(I) and Cu(II) oxides in deoxygenated aqueous 0.1 M KOH solution on copper single crystals (100), (110) and (111) was examined by voltammetry, chronoammetry and scanning electron microscopy. At the potentials below oxide formation the adsorption of OH⁻ ions takes place with the most surface covering for Cu(111). Anodic formation and cathodic reduction of Cu(I) oxide are diffusion-limited processes with non-equilibrium charge transfer. The diffusion coefficient and the rate of anodic reaction localized at the metal/oxide interface slightly depend on the crystallographic orientation of copper. The cathodic reduction is localized in the bulk oxide hence its rate does not depend on the crystallographic orientation. At the initial stages of Cu(II) oxide formation the nucleation kinetics is revealed in current transients. The later stages of Cu(II) oxide growth are monitored by solid-phase mass transfer. Since the kinetic features of anodic growth and the morphology of Cu(I) oxide film depend on the crystallographic factor one can assume the direct electrochemical mechanism of copper oxidation. The opposite case is observed for Cu(II) oxide growth where the mechanism of dissolution/precipitation prevails.

Keywords: copper, single crystals, anodic oxide formation, solid phase diffusion, adsorption.

REFERENCES

- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H. — H., Marcus P. // *Corr. Sci.*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 245—264. doi:10.1016/S0010—938X(03)00140—9
- Jovic V. D., Jovic B. M. // *J. Serb. Chem. Soc.*, 2002, vol. 67, no. 7, pp. 531—546.
- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H.-H., Marcus P. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 554—555, pp. 113—125. doi:10.1016/S0022—0728(03)00115—3
- Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. // *Protection of metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 4, pp. 391—397. doi:10.1134/S2070205109040029
- Hartinger S., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, no. 1—2, pp. 335—338. doi:10.1016/0022—0728(95)04297—5
- Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H.-H., Marcus P. // *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 9, pp. 1157—1167. doi:10.1016/S0013—4686(02)00826—5
- Vasiljevic N., Viyanalage L. T., Dimitrov N., Misseret N. A., Copeland R. G. // *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 4, pp. C202—C208. doi:10.1149/1.2435701
- Maurice V., Strehblow H.-H., Marcus P. // *Surf. Sci.*, 2000, vol. 458, no. 1—3, pp. 185—194. doi:10.1016/S0039—6028(00)00442—8
- Ikemiya N., Kobo T., Hara S. // *Surf. Sci.*, 1995, vol. 323, no. 1—2, pp. 81—90. doi:10.1016/0039—6028(94)00671—7
- Maurice V., Strehblow H.-H., Marcus P. // *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 2, pp. 524—530. doi:10.1149/1.1391638
- Zhang Y., Gao X., Weaver M. J. // *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 33, pp. 8656—8663. doi:10.1021/j100135a020
- Marichev V. A. // *Surf. Sci. Reports*, 2005, vol. 56, no. 8, pp. 277—324. doi:10.1016/j.surfrep.2004.10.002
- Chan H. Y.H., Takoudis C. G., Weaver M. J. // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 5, pp. 357—365.
- Elsner C. I., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, no. 12, pp. 1735—1741. doi:10.1016/0013—4686(88)85008—4
- Marichev V. A., *Surface Sci. Rep.*, 2001, vol. 44, no. 3—6, pp. 51—158. doi:10.1016/S0167—5729(01)00017—6
- Ignaczak A., Gomes J. A.N.F. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 420, no. 1—2, pp. 71—78. doi:10.1016/S0022—0728(96)04815—2
- Savinova E. R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 430, no. 1—2, pp. 47—56. doi:10.1016/S0022—0728(97)00086—7
- Metallograficheskoe travlenie metallov i splavov* [Metallographic etching metals and alloys]. Ed. by L. V. Baranova, E. L. Demina, Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 256 p.
- Burke L. D., Collins J. A. // *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, no. 12, pp. 1427—1438.
- M. R. Gennero de Chialvo, S. L. Marchiano, A. J. Arvia // *J. of Appl. Electrochem.*, 1984, vol. 14, no. 2, pp. 165—175.
- Lukomska A., Sobkowski J. // *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, no. 1, pp. 95—102. doi:10.1016/j.jelechem.2003.11.063
- Biegler T., Rand D. A.J., Woods R. // *J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1971, vol. 29, no. 2, pp. 269—277. doi:10.1016/S0022—0728(71)80089-X
- Ganzha S. V., Kukhareva N. V., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 1, pp. 42—52. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_1_2010_007.pdf
- Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 253—265. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_006.pdf
- Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. // *Protection of metals*, 1999, vol. 35, no. 4, pp. 346—354.

26. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N. // *Corr. Sci.*, 2003, vol. 45, no. 10, pp. 2391—2413. doi:10.1016/S0010—938X(03)00064—7
27. Ganzha S. V., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2009, vol. 11, no. 4, pp. 298—308. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_11_4_2009_006.pdf
28. Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V., Chernyshev A. V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 106—115. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_003.pdf
29. Ganzha S. V., Maksimova S. N., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. // *Protection of Metals*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 191—202. doi: 10.1134/S2070205111020080
30. Roldugin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti* [Physical Chemistry of Surfaces]. Moscow, Intellect Publ., 2008, 568 p.
31. Gamburg Yu. D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical Crystallization of Metals and Alloys]. Moscow, Yanus-K Publ., 1997, 384 p.

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Грушевская Светлана Николаевна — к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: serganzha@gmail.com

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Grushevskaya Svetlana N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Ganzha Sergei V. — Post-graduate Student of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208546, e-mail: serganzha@gmail.com