

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

Поступила в редакцию 29.11.2019

Принята к публикации 15.12.2019

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653.2

Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

© 2020 С. Н. Грушевская✉, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация

Природа и свойства оксидных пленок, анодно сформированных на металлах и сплавах, зависят от химического состава и энергетического состояния поверхности электрода.

Цель работы – определить состав и параметры оксидных пленок, сформированных в 0.1 М КОН на серебряно-цинковых сплавах (до 30 ат.% Zn включительно) с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя. Повышенная вакансионная дефектность поверхностного слоя сплавов создавалась путем предварительного селективного растворения цинка при различных потенциалах в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 . Полученные таким путем сплавы перемещались в 0.1 М КОН для формирования оксидных пленок. Состав пленок контролировался при помощи катодной вольтамперометрии. Толщина пленок рассчитывалась по результатам анодной кулонометрии с учетом токовой эффективности, определенной по результатам катодной кулонометрии. Морфология поверхности электрода контролировалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Обнаружено, что концентрация сверхравновесных вакансий, возникающих в поверхностном слое, зависит от потенциала селективного растворения цинка из сплава. На катодных вольтамперограммах сплавов после их анодного окисления регистрируется пик восстановления оксида Ag(I). Токовая эффективность оксидообразования на сплавах Ag-Zn составляет менее 100% и уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве. Толщина оксида Ag(I) на сплавах не превышает 25 нм. СЭМ-изображения демонстрируют равномерное распределение частиц оксида по поверхности электрода. Форма частиц близка к сферической.

Основным продуктом окисления сплавов серебра с цинком (до 30 ат.% Zn включительно) с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя является оксид Ag(I). Токовая эффективность и толщина для пленки оксида Ag(I), сформированной на сплавах с повышенной вакансионной дефектностью, меньше, чем для пленки оксида Ag(I), сформированной на чистом серебре. Однако эти же параметры оказываются выше, чем для оксида Ag(I), сформированного на сплавах с равновесной вакансионной дефектностью. Обнаружено, что диаметр частиц оксида Ag(I) уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода повышается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Ключевые слова: серебряно-цинковые сплавы, оксид Ag(I), селективное растворение, анодное оксидообразование.

Для цитирования: Грушевская С. Н., Введенский А. В., Зайцева В. О. Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 48–57. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

1. Введение

Оксиды серебра и цинка, зачастую наноразмерные, рассматриваются как функциональные материалы с заданными свойствами [1–4].

✉ Грушевская Светлана Николаевна,
e-mail: sg@chem.vsu.ru

Структуры типа оксид/оксид [5, 6] или оксид/металл [7–10] играют определяющую роль в анодных и коррозионных процессах, а также применяются в современных полупроводниковых технологиях и при изготовлении сенсоров. Область применения оксидных структур определяется



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

набором их основных параметров, которые зависят от способа и условий получения.

Один из возможных способов получения оксидной фазы и управления ее параметрами – анодное окисление гомогенных сплавов с различным содержанием компонентов. При переходе от индивидуальных металлов к сплавам состав продуктов окисления и строение оксидной пленки усложняется [11–13]. Кроме того, возможно протекание целого ряда побочных электрохимических реакций при потенциалах роста оксида, поэтому для корректной оценки его толщины необходимы данные о токовой эффективности именно процесса анодного оксидообразования. Наконец, при анодном окислении сплавов следует учитывать возможность их селективного растворения (СР), в результате которого в раствор преимущественно переходит электроотрицательный компонент, а поверхностная зона сплава обогащается электроположительным компонентом и сверхравновесными вакансиями [14–17]. За счет значительного повышения концентрации вакансий по сравнению с равновесной концентрацией повышается и энергонасыщенность системы в целом, что может найти отражение как в кинетике дальнейшего оксидообразования, так и в свойствах анодно формируемых оксидов. Меняя условия СР, можно регулировать уровень вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Цель работы – рассчитать выход по току процесса анодного оксидообразования, определить состав и толщину оксидных пленок, анодно сформированных в 0.1 М КОН на сплавах серебра с цинком с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя.

2. Экспериментальная часть

Гомогенные поликристаллические сплавы изготовлены из серебра и цинка (чистота металлов 99.99 ат.%) в вакуумированных кварцевых ампулах с выдержкой при температуре 1273 К не менее двух часов и последующим медленным охлаждением. Расчетная концентрация цинка N_{Zn} составила от 5 до 30 ат.% (табл. 1). Фазовый (α -фаза) и химический составы сплавов подтверждены рентгеновской дифрактометрией и энергодис-

персионным микроанализом [18]. Образцы армированы в эпоксидную смолу таким образом, чтобы открытой осталась рабочая поверхность с геометрической площадью S_g от 0.4 до 0.5 см² (табл. 1). Подготовка поверхности электродов к эксперименту включала механическую обработку на абразивной бумаге, полировку на замше и обезжиривание изопропиловым спиртом.

Электрохимические исследования проведены при помощи потенциостата IPC-Compact (ИФХЭ РАН, Москва). Анодное оксидообразование и определение выхода по току выполнены в 0.1 М КОН (рН 12.89), приготовленном на бидистиллированной воде из реактива классификации «х.ч.» и деаэрированном барботажем аргона классификации «х.ч.». Последовательность этапов при этом такова:

1. Катодная поляризация в щелочном растворе в течение 300 с при потенциале $E_c = -1.1$ В для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности.

2. Контролируемый по потенциалу и заряду анодный синтез оксида Ag(I) заданной оценочной толщины (34 нм в предположении 100 %-ного выхода по току процесса анодного формирования Ag₂O) при потенциале $E_a = 0.56$ В. Данное значение выбрано по результатам анодной вольтамперометрии и отвечает максимальной скорости роста оксида Ag(I) на серебре в 0.1 М КОН [18].

3. Смена щелочного раствора в ячейке в атмосфере аргона без доступа воздуха для удаления растворимых продуктов окисления серебра или цинка.

4. Катодная поляризация в потенциодинамическом режиме при скорости сканирования 1 мВ с⁻¹ от потенциала свободной коррозии E_0 до E_c .

В отдельной серии экспериментов после окончания этапа 2 фиксировали зависимость потенциала свободной коррозии E_0 от времени в течение 20 мин, после чего осуществляли смену раствора (этап 3) и катодное потенциодинамическое восстановление оставшихся на поверхности электрода продуктов окисления (этап 4).

Для определения роли сверхравновесных вакансий перед анодным оксидообразованием

Таблица 1. Обозначения и геометрическая площадь поверхности сплавов системы Ag-Zn (α -фаза) с различной концентрацией цинка N_{Zn}

N_{Zn} , ат.%	5	10	15	20	30
Обозначение	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Площадь, см ²	0.40	0.44	0.43	0.42	0.48

осуществлялось контролируемое по потенциалу и заряду СР сплавов Ag15Zn и Ag30Zn в растворе 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 (рН 2.16), приготовленном на бидистиллированной воде из реактивов классификации «х.ч.» и деаэрированном барботажем аргона классификации «х.ч.». Последовательность этапов при этом такова:

1'. Погружение рабочего электрода в кислый раствор на 240 с под защитным потенциалом $E_c = -1.1$ В, исключая ионизацию обоих компонентов, для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности.

2'. Анодное селективное растворение в течение 60 с при потенциалах $E_1^{SD} = 0.4$ В, $E_2^{SD} = 0.5$ В или $E_3^{SD} = 0.6$ В. Значения потенциалов выбраны по результатам анодной вольтамперометрии (рис. 1) и отвечают области термодинамической устойчивости электроположительного компонента сплава.

На сплавах, полученных в результате проведения этапов 1' и 2', осуществляли формирование оксида с последующим определением выхода по току (этапы 1–4).

Выход по току Ψ (или токовую эффективность) процесса анодного оксидообразования во всех экспериментах рассчитывали как отношение катодного заряда восстановления пленки Q_c к анодному заряду ее формирования Q_a :

$$\Psi = Q_c / Q_a \quad (1)$$

Найденную токовую эффективность применяли для расчета толщины сформированного оксидного слоя:

$$L = \Psi M q_a / (z F \rho) \quad (2)$$

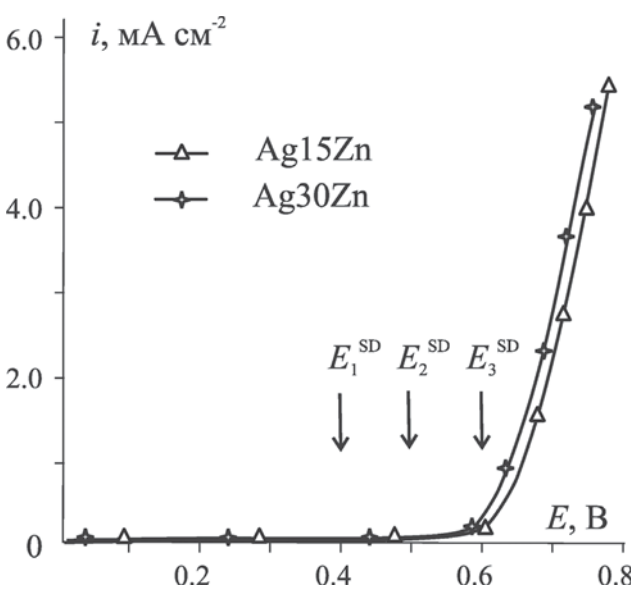


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы сплавов Ag-Zn в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3

где M и ρ – молярная масса и плотность оксида; q_a – плотность анодного заряда; z – число электронов, участвующих в оксидообразовании; $F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея.

Контроль морфологии поверхности и состава осуществлялся при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV с системой микроанализа INCAx-sight 250 (JEOL, Япония)*. Изображения получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

3. Результаты и обсуждение

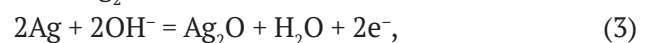
3.1 Анодное окисление сплавов системы Ag-Zn без предварительного селективного растворения

На хроноамперограммах, полученных в деаэрированном 0.1 М КОН на серебре и сплавах Ag-Zn при потенциале $E = 0.56$ В, наблюдается сначала резкое, затем более плавное снижение тока (рис. 2а). При временах более 10–20 с плотность тока достигает практически постоянного значения.

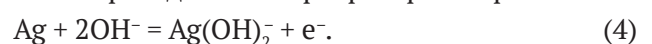
Согласно (2), для формирования пленки Ag_2O оценочной толщины 34 нм в предположении 100%-ного выхода по току необходимо накопить плотность заряда, равную 20 мКл см⁻². По рис. 2а видно, что с ростом исходной концентрации цинка в сплаве время поляризации, необходимое для накопления заданной плотности заряда, уменьшается.

При временах, не превышающих 5–10 с, наблюдаются линейные участки в координатах, критерияльных для диффузионно-лимитируемых процессов (рис. 2б). Аналогичная ситуация, наблюдаемая для чистого серебра и его сплавов с золотом, позволила авторам [19] сделать заключение о твердофазно-диффузионном контроле анодного процесса. Следует полагать, что и на сплавах серебра с цинком анодный процесс контролируется массопереносом по фазе растущего оксида.

В общем случае регистрируемые ток и заряд характеризуют не только образование оксида Ag_2O



но и переход ионов серебра в раствор:



Кроме того, возможно окисление цинка, сопровождающееся образованием оксидной или гидроксидной пленки на поверхности электрода, а также ионов в растворе электролита:

* Центр коллективного пользования научным оборудованием (ЦКПНО) ВГУ.

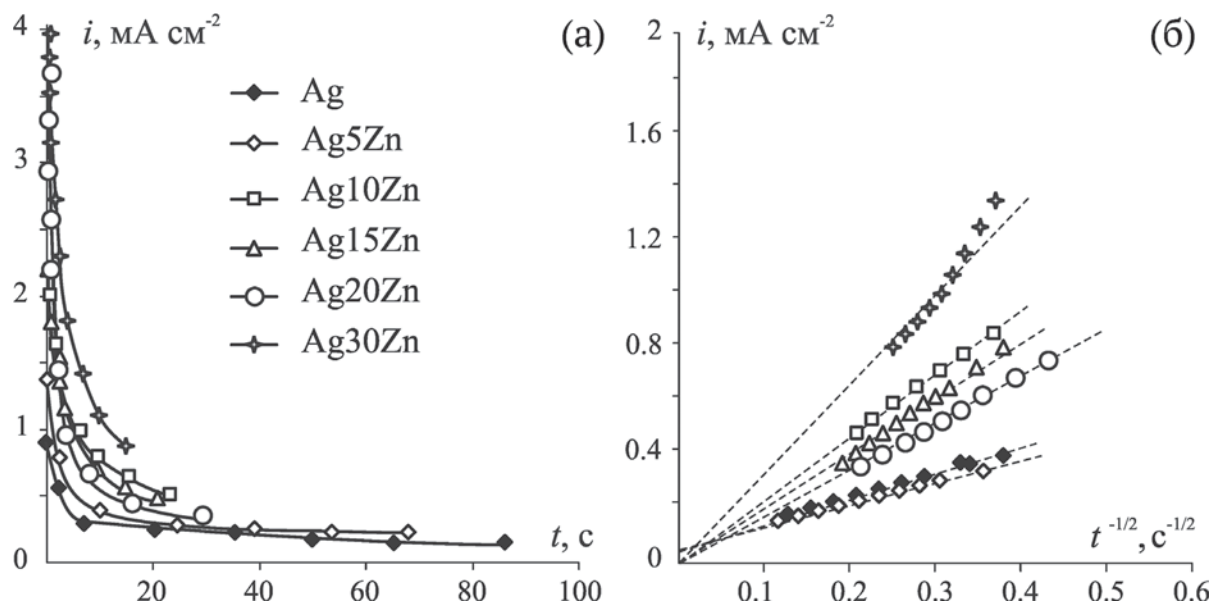
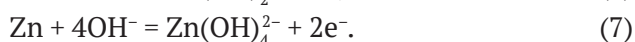
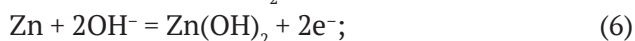
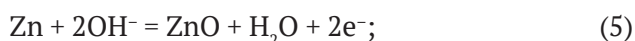
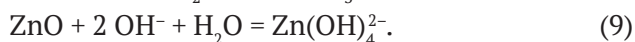


Рис. 2. Хроноамперограммы серебра и сплавов системы Ag-Zn в обычных (а) и коттрелевских координатах (б) в 0.1 М КОН при $E_a = 0.56$ В



В растворах с высоким значением pH (> 10) образуются растворимые продукты:



3.2. Измерение коррозионного потенциала

Определенную информацию о природе и электрохимическом поведении сформированной в 0.1 М КОН оксидной или гидроксидной фазы можно получить при помощи хронопотенциометрии в режиме разомкнутой цепи, осуществляемой после окончания потенциостатической поляризации (рис. 3). При $N_{\text{Zn}} \leq 10$ ат.% потенциал свободной коррозии E_0 окисленных сплавов слабо меняется с течением времени и остается близким к значениям, характерным для оксида Ag(I), сформированного на серебре. При увеличении концентрации цинка в сплаве потенциал E_0 смещается к менее положительным значениям. Вместе с тем, наблюдается довольно резкое уменьшение потенциала во времени. Причиной снижения E_0 может быть химическое растворение оксида Ag(I):



Возможность протекания этого процесса на серебре и его сплавах с золотом подтверждена результатами экспериментов по измерению фотопотенциала [20–22].

3.3. Селективное растворение сплавов Ag-Zn

Хроноамперограммы, полученные на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 при различных потенциалах E^{SD} , имеют схожую форму. Типичные токовые транзенты представлены на рис. 4а для сплава Ag15Zn. За время анодной поляризации ток падает практически до нуля, отражая практически полное обесцинкование поверхностного слоя сплава. Наличие линейных участков в коттрелевских координатах (рис. 4б) позволяет применить теорию хроноамперометрии СР для расчета коэффициента диффузии и концентрации вакансий [15, 16]:

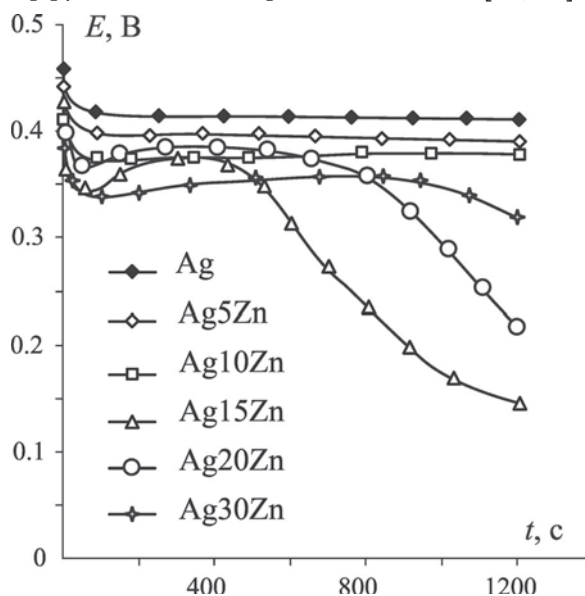


Рис. 3. Хронопотенциограммы серебра и сплавов Ag-Zn после анодного окисления в 0.1 М КОН

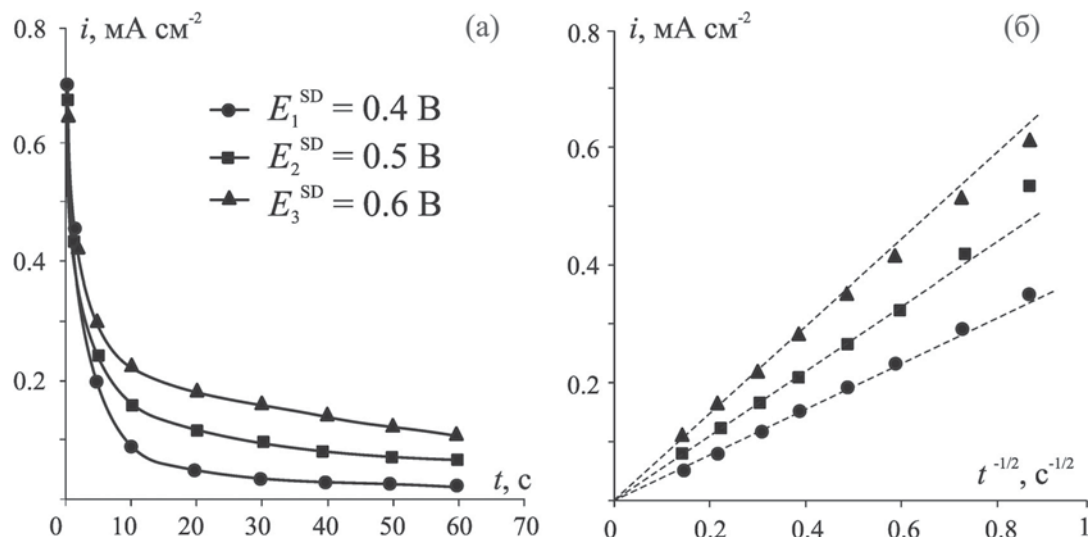


Рис. 4. Хроноамперограммы сплава Ag15Zn в обычных (а) и коттрелевских (б) координатах при различных потенциалах E^{SD} в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3

$$I(t) = \frac{z_A F N_A D_A^{1/2} S_g}{V_m \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right]. \quad (11)$$

Здесь I – ток, t – время, z_A – количество электронов, участвующих в процессе окисления электроотрицательного компонента, N_A – объемная концентрация атомов компонента А в сплаве, $D_A = D_v$, N_v – коэффициент диффузии атомов компонента А в поверхностном слое сплава, D_v – коэффициент диффузии вакансий, N_v – концентрация вакансий, S_g – геометрическая площадь поверхности электрода, V_m – молярный объем сплава, $R = 8.314$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, $T = 298$ К – температура, η – перенапряжение.

Значения равновесных концентраций вакансий, равные $2.55 \cdot 10^{-5}$ и $1.05 \cdot 10^{-5}$ ат.% в сплавах Ag15Zn и Ag30Zn соответственно, получены по термодинамическим расчетам с использованием данных об энергии образования вакансий и коэффициентах их диффузии в индивидуальных металлах [16].

Коэффициенты диффузии цинка D_A , рассчитанные по (11) из наклонов $i, t^{-1/2}$ -зависимостей

для каждого из сплавов, повышаются с ростом E^{SD} (табл. 2). Согласно твердофазно-диффузионному механизму СР, причиной тому является увеличение концентрации сверхравновесных вакансий (табл. 2), то есть, уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя.

3.4. Анодное окисление сплавов Ag-Zn после селективного растворения

Хроноамперограммы, полученные в 0.1 М КОН на сплавах с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя, по форме схожи с хроноамперограммами, полученными на сплавах без предварительного СР (на рисунках не приводятся). Сохраняются и линейные участки в критериальных координатах, указывающие на транспортную природу ограничений анодного процесса в щелочной среде. Скорее всего, и природа анодно сформированных продуктов не претерпевает значительных изменений при переходе от сплавов без СР к сплавам после СР.

3.5. Катодное восстановление нерастворимых продуктов окисления сплавов

Катодные вольтамперограммы, полученные на серебре и сплавах с равновесной концентра-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии цинка D_A и концентрация сверхравновесных вакансий N_v в поверхностном слое Ag-Zn сплавов при различных потенциалах E^{SD}

Сплав	E^{SD} , В	D_A 10^{18} , cm^2 c^{-1}	N_v 10^4 , ат.%
Ag15Zn	0.40	3.8	1.0
	0.50	8.1	2.1
	0.60	12.2	3.2
Ag30Zn	0.40	0.7	0.09
	0.50	1.1	0.1
	0.60	2.7	0.4

цией вакансий после окончания анодного окисления и смены раствора в ячейке, представлены на рис. 5а.

Учитывая значения равновесных потенциалов процессов (3)–(7), можно заключить, что максимум катодного тока при потенциалах $E_{\text{Ag(I)}} = 0.32\text{--}0.36$ В отвечает процессу восстановления оксида Ag(I). Резкое увеличение катодного тока, связанное с началом выделения водорода, наблюдается при потенциалах около -1.0 В, что заметно выше равновесных потенциалов образования/восстановления оксида или гидроксида цинка (~ -1.3 В). Таким образом, если продукты окисления цинка и присутствуют в оксидной пленке на сплавах, то выявить их наличие при помощи катодных вольтамперограмм невозможно.

Если катодному восстановлению предшествует 20-минутный этап измерения потенциала в режиме открытой цепи, то форма вольтамперограмм в целом не меняется (рис. 5б). Однако пик восстановления оксида Ag(I) резко снижается по амплитуде, а на сплавах Ag₂₀Zn и Ag₃₀Zn вообще отсутствует. Действительно, на этих сплавах значение E_0 оказывается ниже потенциалов $E_{\text{Ag(I)}}$ восстановления Ag₂O. Следует полагать, что основной объем сформированного оксида уже растворился химически по (10) за период регистрации потенциала открытой цепи.

Если анодному окислению предшествует СР сплавов (этапы 1' и 2'), то потенциалы E_0 и $E_{\text{Ag(I)}}$ на катодных вольтамперограммах смещаются к более положительным значениям, характерным для чистого серебра (рис. 5в). Надежно фиксируется катодный пик восстановления оксида Ag(I), причем абсолютные значения максимального

тока значительно выше, чем на сплавах, не подвергнутых предварительному СР.

3.6. Выход по току процесса анодного образования оксида Ag(I)

Результаты расчетов токовой эффективности по (1) и скорректированной на это значение по (2) толщины пленок Ag₂O, сформированных на серебре и на сплавах системы Ag-Zn, сведены в табл. 3 и 4. Катодный заряд Q_c , характеризующий восстановление оксида Ag(I), рассчитан по результатам катодной вольтамперометрии (рис. 5а, б, в) в области потенциалов от E_0 до $E = 0.20$ В.

Выход по току анодного оксидообразования на сплавах без СР (табл. 3) ниже, чем на серебре, и уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве. Соответственно, снижается и толщина оксида Ag(I) от 32 до 5.8 нм при переходе от Ag к Ag₃₀Zn. Снижение выходов по току с ростом концентрации цинка можно объяснить увеличением пористости оксидной пленки. Как результат, повышается возможность растворения серебра сквозь поры, увеличивается доля тока, расходуемого на образование ионов серебра, поступающих в раствор, а доля тока, расходуемого на формирование пленки, уменьшается.

После 20-минутной выдержки в режиме открытой цепи рассчитанные по (1) значения выхода по току Ψ^* и определенная по (2) толщина оксида L^* еще больше снижаются (табл. 3), что подтверждает предположение о протекании химического растворения оксида серебра в щелочной среде.

Выход по току анодного оксидообразования на сплавах, подвергнутых предварительному

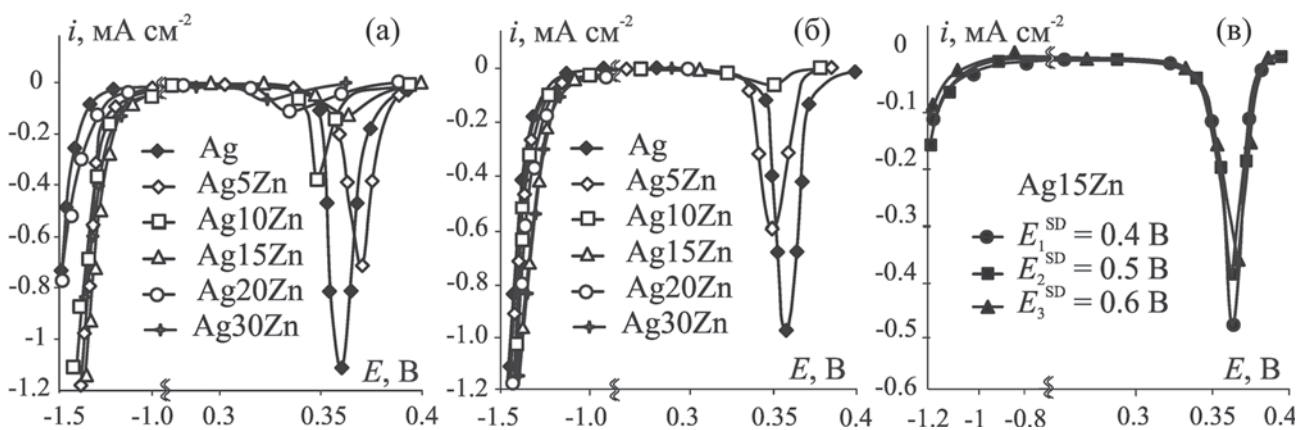


Рис. 5. Катодные вольтамперограммы серебра и сплавов Ag-Zn после анодной поляризации при $E_a = 0.56$ В и смены раствора: (а) в отсутствии и (б) при наличии этапа регистрации потенциала в режиме открытой цепи, а также после этапа предварительного селективного растворения сплава Ag₁₅Zn (в)

Таблица 3. Выход по току Ψ и толщина L оксида Ag(I), анодно сформированного на серебре и сплавах без предварительного СР

N_{Zn} , ат. %	Без режима открытой цепи		После режима открытой цепи	
	Ψ , %	L , нм	Ψ^* , %	L^* , нм
0	94.4	32.0	89.1	30.3
5	70.7	24.0	65.5	22.3
10	39.4	13.0	28.7	9.6
15	28.0	9.5	28.2	9.6
20	24.6	8.4	8.1	2.8
30	16.2	5.8	5.4	1.8

Таблица 4. Выход по току Ψ^{SD} и толщина L^{SD} оксида Ag(I), анодно сформированного на Ag15Zn и Ag30Zn после предварительного СР

N_{Zn} , ат. %	E^{SD} , В	Ψ^{SD} , %	L^{SD} , нм
15	0.4	53.2	18.1
	0.5	47.9	16.3
	0.6	43.3	14.7
30	0.4	12.4	4.2
	0.5	8.1	2.8
	0.6	3.5	1.7

СР (табл. 4), меньше, чем на серебре, но больше, чем на сплавах без предварительного СР. По мере увеличения потенциала СР, то есть уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава, снижается выход по току и толщина оксида Ag(I).

3.7. Морфология анодно сформированных пленок

Сопоставление результатов энергодисперсионного анализа, проведенного на сплавах до начала их анодного окисления и после его завершения, демонстрирует увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое (табл. 5), что подтверждает наличие оксидного слоя на поверхности.

Толщина оксида, предназначенного для СЭМ, увеличена до 120 нм, с учетом найденных значений выхода по току. Типичные СЭМ-изображения окисленной поверхности представлены для Ag15Zn и Ag30Zn без СР (рис. 6 а, б) и для тех же сплавов, но уже подвергнутых предва-

рительному СР при потенциале E_2^{SD} (рис. 6 в, г). На поверхности всех сплавов можно наблюдать отдельные частицы оксидной фазы; форма частиц близка к сферической. В зависимости от исходной концентрации цинка в сплаве и условий подготовки поверхности к окислению меняется размер частиц и их количество на единице поверхности электрода.

На сплавах, не подвергнутых предварительному СР, можно проследить снижение диаметра частиц сформированного оксида по мере увеличения концентрации цинка (табл. 6). Возможно, данная ситуация связана с уменьшением межатомного расстояния Ag-Ag от 0.409 до 0.403 нм с ростом N_{Zn} от 0 до 30 ат. % [23]. Вместе с тем, наблюдается увеличение количества частиц на единице поверхности электрода.

При переходе к сплавам, подвергнутым предварительному СР, диаметр частиц уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода увеличивается (табл. 6). В данном

Таблица 5. Содержание элементов (ат.%) в образцах сплавов до и после анодного окисления

Этап	Элемент	Сплав				
		Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
До окисления	Ag	93.77	89.32	85.99	77.84	71.36
	Zn	6.23	10.68	14.01	22.16	28.64
После окисления	Ag	54.23	61.66	52.45	38.50	40.27
	Zn	2.90	8.30	7.81	11.23	15.86
	O	42.87	30.03	39.74	50.27	43.87

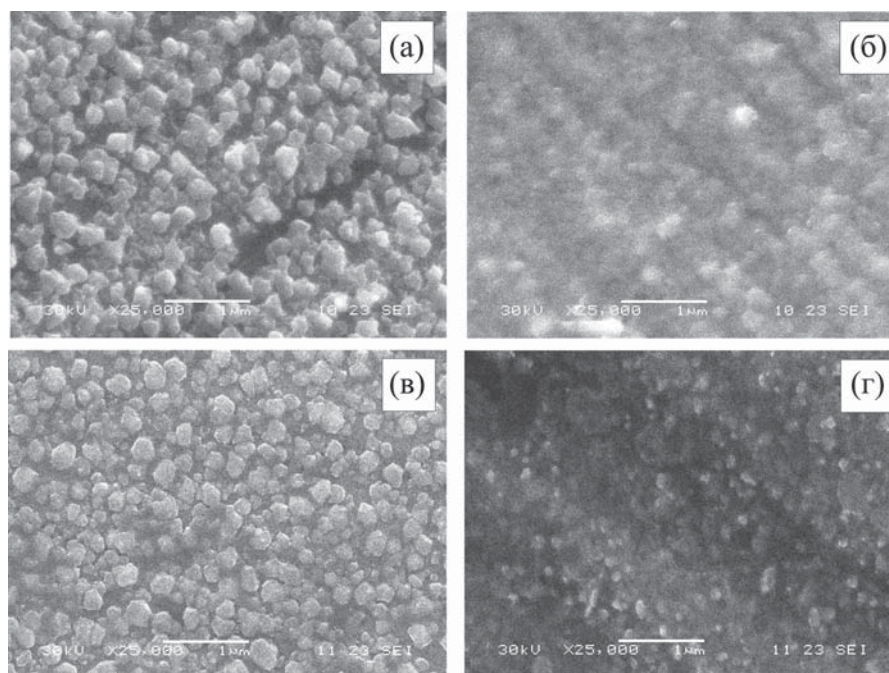


Рис. 6. СЭМ-изображения оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах Ag15Zn (а), (в) и Ag30Zn (б), (г) в 0.1 М KOH при $E_a = 0.56$ В без CP (а), (б) и после предварительного CP при $E_2^{SD} = 0.50$ В (в), (г)

Таблица 6. Диаметр d частиц Ag_2O и их количество P на единице поверхности электрода

Этап	Параметр	Электрод					
		Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Без CP	d , нм	350	200	170	180	200	170
	P , $мкм^{-2}$	13	13	13	21	28	21
E_1^{SD}	d , нм	–	95	100	90	90	100
	P , $мкм^{-2}$	–	111	44	101	68	79
E_2^{SD}	d , нм	–	160	110	110	120	100
	P , $мкм^{-2}$	–	44	59	59	87	70
E_3^{SD}	d , нм	–	90	100	95	90	95
	P , $мкм^{-2}$	–	70	70	71	67	60

случае уменьшение размера частиц оксида Ag(I) связано, скорее всего, с повышением уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя сплавов. Четкой тенденции снижения диаметра или повышения количества частиц оксида на единице поверхности электрода с ростом концентрации цинка на сплавах после CP проследить не удается.

4. Выводы

1. Основным продуктом процесса анодного растворения в водной щелочной среде гомогенных поликристаллических сплавов системы Ag-Zn (α -фаза), а также данных сплавов, но подвергнутых предварительному селективному растворению цинка из их поверхностного слоя в кислой среде, является оксид Ag(I).

2. Серебряно-цинковые сплавы с обогащенным до практически чистого серебра, но структурно-разупорядоченным, поверхностным слоем, характеризуются повышенной токовой эффективностью процесса анодного оксидирования, а также большей толщиной оксида Ag(I) в сравнении с равновесными сплавами того же химического состава. Вместе с тем, указанные характеристики оказываются заметно ниже в сравнении с компактным поликристаллическим серебром.

3. Оксид Ag(I), анодно сформированный на серебре и серебряно-цинковых сплавах (α -фаза) не только исходного состава, но и после селективного извлечения цинка из их поверхностного слоя, в щелочной среде химически нестабилен.

4. Диаметр частиц анодно сформированного оксида Ag(I) уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода увеличивается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Благодарности

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Конфликт интересов

Авторы декларируют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Gao X.-Y., Wang S.-Y., Li J., Zheng Y.-X., Zhang R.-J., Zhou P., Yang Y.-M., Chen L.-Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. *Thin Solid Films*. 2004;455–456: 438–442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.242>

2. Mehdi H. E., Hantehzadeh M. R., Valedbagi Sh. Physical properties of silver oxide thin film prepared by DC magnetron sputtering: effect of oxygen partial pressure during growth. *J. Fusion Energy*. 2013;32(1): 28–33. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10894-012-9509-5>

3. Ferretti A. M., Ponti A., Molteni G. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide–alkyne cycloaddition. *Tetrahedron Letters*. 2015;56(42): 5727–5730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.083>

4. Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. *Zinc oxide. From fundamental properties towards novel applications*. Berlin: Springer; 2010. 374 p.

5. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells. *Dalton Trans*. 2014;43(29): 11333–11338. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4DT00827H>

6. Shuaishuai M., Jinjuan X., Yuming Z., Zewu Z. Photochemical synthesis of ZnO/Ag₂O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2(20): 7272–7280. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA00464G>

7. Shahriary L., Athawale A. A. Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing. *J. Solid State Electrochem*. 2015;19(8): 2255–2263. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2865-0>

8. Istomina O. V., Evstropiev S. K., Kolobkova E. V., Trofimov A. O. Photolysis of diazo dye in solutions and

films containing zinc and silver oxides. *Optics and Spectroscopy*. 2018;124(6): 774–778. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060097>

9. Xiang Q., Meng G., Zhang Y., Xu J., Xu P., Pan Q., Yu W. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. *Sens. Actuators B*. 2010;143(2): 635–640. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.007>

10. Meng F., Hou N., Jin Z., Sun B., Guo Z., Kong L., Xiao X., Wu H., Li M., Liu J. Ag-decorated ultra-thin porous single-crystalline ZnO nanosheets prepared by sunlight induced solvent reduction and their highly sensitive detection of ethanol. *Sens. Actuators B*. 2015;209: 975–982. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.078>

11. Kaesche H. *Corrosion of metals*. Berlin: Springer-Verlag; 2012. 594 p.

12. McCafferty E. *Introduction to corrosion science*. New York: Springer; 2010. 583 p.

13. Marcus P. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York: Marcel Dekker; 2002. 729 p.

14. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та; 1983. 166 с. (In Russ.)

15. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та; 1988. 402 с. (In Russ.)

16. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга; 2004. 288 с. (In Russ.)

17. Vvedenskii A. V., Kozaderv O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 363 p.

18. Муртазин М. М., Нестерова М. Ю., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Оксид серебра (I) на сплавах серебра с цинком: анодное формирование и свойства. *Электрохимия*. 2019;55(7): 873–884. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0424857019070089>

19. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic Peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation. *Corrosion Science*. 2007;49: 4523–4541. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.046>

20. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Фотополяризация в анодном оксиде Ag₂O на серебре при УФ-облучении. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005;7(2): 141–149. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_07_2_2005_006.pdf

21. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. Determining some structure-sensitive characteristics of nano-sized anodic Ag(I) oxide from photopotential spectroscopy. *Protection of Metals*.

2007;43: 591–599. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0033173207060124>

22. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Olalekan O., Kukhareva N.V., Vvedenskii A.V. Effect of orientation of crystal face of silver and its alloying with gold on properties of thin anodic Ag(I) oxide films: II. Photopotential. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010;46(1): 32–39. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205110010041>

23. Pearson W. B. *A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*. Pergamon Press: London; 1958. 1044 p.

Информация об авторах

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент, кафедра физической химии, Воронежский

государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sg@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Зайцева Валерия Олеговна, студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: valera.zaytseva.00@mail.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.