

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Au СПЛАВАХ

© 2013 С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа, А. В. Введенский, А. В. Чернышёв

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

Поступила в редакцию 17.01.2013 г.

Аннотация. Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии и кулонометрии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследовано анодное формирование и катодное восстановление оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллических медно-золотых сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0,1 М КОН. Показано, что анодные и катодные процессы протекают в условиях заметных диффузионных ограничений, локализованных в оксидной пленке. Скорость массопереноса снижается с ростом содержания золота в Cu-Au сплаве, что предположительно связывается с изменениями в структурном состоянии оксидных фаз.

Ключевые слова: медно-золотые сплавы, анодное растворение, кинетика, оксидообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение сплавов нередко осложнено формированием труднорастворимой пленки из продуктов реакции. В щелочном растворе такие пленки представлены, как правило, оксидными соединениями компонентов сплава. Появление оксидной пленки на поверхности электрода может привести к смене кинетических закономерностей его дальнейшего анодного растворения. Соответствующие исследования крайне затруднены необходимостью определения парциальных скоростей перехода компонентов в раствор или оксидную пленку. Один из путей решения этой проблемы заключается в выборе подходящей модельной системы, например, Cu-Au [1—3] или Ag-Au [4—6]. Если электроположительный компонент сплава остается термодинамически устойчивым в условиях эксперимента, то регистрируемый в цепи поляризации ток совпадает с парциальным током по электроотрицательному компоненту. Последний, в свою очередь, содержит как минимум две составляющие, отвечающие процессам оксидообразования и растворения меди через поры оксидной пленки или с участков, свободных от оксида. Их раздельное определение — еще одна непростая задача, решение которой возможно сочетанием методов хроноамперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом [7—9].

Кинетика активного анодного растворения Cu-Au сплавов детально исследована [10—15]. Обна-

ружено, что легирование меди золотом приводит к снижению плотности тока обмена стадии $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}$ от 1,7 А/см² до 0,7 (7 ат.% Au) и 1,1 А/см² (15 ат.% Au) [10, 11]. При очень малых временах проявляются декристаллизационные затруднения, обусловленные поверхностной взаимодиффузией атомов меди и золота [12, 13]. Спустя примерно одну секунду после начала растворения сплава скоростьопределяющей стадией становится диффузионный отвод продуктов реакции от электрода вглубь раствора [14, 15]. Однако по мере формирования в сплаве поверхностного слоя, обогащенного золотом, контроль переходит к взаимодиффузии компонентов в сплаве, протекающей по моновалентному механизму [14, 15].

В условиях, когда золото остается термодинамически устойчивым, оксидообразование протекает только на меди. Надежно установлено [16—24], что основными труднорастворимыми продуктами анодного окисления чистой меди в щелочной среде являются оксиды Cu(I) и Cu(II), тем не менее, выводы по кинетике их формирования неоднозначны. Например, в [19, 20] отмечено некоторое влияние гидродинамического режима на скорость анодного образования Cu_2O , находящегося под смешанным диффузионно-кинетическим контролем, хотя, по данным [1, 3], такое влияние не прослеживается. Лимитирующей стадией этого процесса как на меди, так и на Cu-Au сплавах с содержанием золота до 30 ат.%, является твердофаз-

ный массоперенос через поры формирующейся оксидной пленки [1, 3]. Этот результат подтвержден хроноамперометрическими исследованиями [25], а также данными импедансометрии [26, 27]. До наступления твердофазно-диффузионных затруднений кинетика образования Cu_2O связана с затруднениями стадии переноса заряда, осложненной адсорбцией OH^- -ионов [25].

Анодное формирование оксида или гидроксида Cu(II) из оксида Cu(I) протекает, по всей видимости, топохимически и сопровождается образованием растворимых продуктов окисления меди в виде куприт-, купрат-ионов или гидроксикомплексов. Кроме того, во всей области анодных потенциалов имеет место анодное доокисление меди на открытых участках поверхности или сквозь поры растущей оксидной пленки, а также химическое растворение самой пленки. Указанные обстоятельства крайне затрудняют установление кинетики процесса анодного формирования оксида Cu(II) .

После образования оксидных фаз меди и последующего сдвига потенциала электрода в катодную сторону вначале восстанавливается Cu(OH)_2 или CuO , а затем — Cu_2O [19, 20, 22, 28]. Кинетика этих процессов мало изучена. Отмечено [28], что процесс восстановления оксидов, в особенности Cu_2O , сильно заторможен, что связано с его относительно низкой электронной проводимостью и преобладанием акцепторных дефектов. В [18] предполагается, что восстановление оксида Cu(I) до меди протекает по механизму нуклеации и роста.

Задача данной работы — выявление роли сплавообразования в кинетике анодного формирования и катодного восстановления наноразмерных оксидных пленок на сплавах системы Cu-Au в щелочном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении рабочих электродов использовали Cu (99,99 мас.%) и Au (99,99 мас.%). Сплавы Cu-Au , содержащие 4 и 15 ат.% Au , получали в вакуумированных кварцевых ампулах в резистивной печи (с последующим гомогенизирующим отжигом сразу после кристаллизации) и закаливали в воду. Полученные слитки были поликристаллическими и гомогенными, но статистически неупорядочены. Механически вырезанные образцы армировали в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы. Рабочие поверхности электродов ориентированы горизонтально, параллельно дну стеклянной

ячейки, содержащей вспомогательный электрод из платины. Хлоридсеребряный электрод сравнения ($E = 0,202 \text{ В}$)¹ находился в отдельном отсеке и соединялся с ячейкой капилляром Лuggина.

Перед опытом поверхность рабочего электрода зачищали на шлифовальной бумаге, полировали водной суспензией MgO на замше и промывали бидистиллятом, затем катодно поляризовали ($E = -1,1 \div -0,9 \text{ В}$) для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности. Раствор 0,1 М KOH готовили на бидистилляте из х.ч. реактива и деаэрировали пропуском х.ч. аргона.

Качественный и количественный состав поверхности сплавов определяли в рентгеновской фотоэлектронной камере оже-микроскопа HV-100 (Vacuum Generators, GB) с использованием Al -анода, вакуум в камере не ниже чем 10^{-8} Торр. Соотношение элементов на поверхности образцов вычисляли, используя интегральные интенсивности под соответствующими пиками с учетом сечений фотоионизации, приведенных в программе VG1000 . Для послойного травления поверхности использовали источник $\text{Ag}^+ \text{AG62}$ с ускоряющим напряжением 2,3 кВ при токе 40 мкА. По данным оже-спектров на поверхности неполяризованных сплавных электродов, подготовленных к опыту, присутствует тонкая воздушно-окисная пленка оксида Cu(I) . Это подтверждает необходимость предварительной катодной поляризации образцов, после которой содержание меди и золота в поверхностном слое соответствует объемному, составляя 4,3 и 15,6 ат.% для сплавов Cu4Au и Cu15Au . Последнее указывает на отсутствие сколько-либо заметных равновесных сегрегационных изменений состава поверхности в ходе сплавления и механической подготовки образцов.

Вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения проведены с использованием потенциостата IPC-Compact . Плотности тока i приведены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода S .

После окончания потенциостатической анодной поляризации производили смену раствора в ячейке (в атмосфере аргона) для удаления растворимых продуктов реакции и осуществляли катодное восстановление труднорастворимых оксидов меди. Выход по току процесса оксидообразования при потенциале E находили по соотношению:

¹ Все потенциалы в работе даны по шкале стандартного водородного электрода.

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

Здесь $Q_a(\tau)$ и $Q_c(\tau)$ — анодный и отвечающий ему катодный заряды, полученные в условиях поляризации в течение времени τ , $Q_c(0)$ — катодный заряд при $\tau=0$. Среднюю толщину оксидной пленки находили по формуле:

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

где ψ_E — выход по току процесса оксидообразования; A и ρ — молярная масса и плотность оксида Cu(I) или Cu(II); $n = 2$ для брутто-реакций образования Cu_2O и CuO ; $F = 96485$ Кл/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы, полученные на сплавах Cu4Au и Cu15Au в 0,1 М КОН (рис. 1 б, в), не отличаются принципиально от вольтамперограммы меди (рис. 1а). Первый максимум A_1 , судя по данным [12—23] и по расположению относительно равновесного потенциала $E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}}^e = -0,295$ В, отвечает формированию Cu_2O с выходом по току, близким к 100 % (табл. 1). При потенциалах второго максимума A_2 ($E = 0,0 \div 0,2$ В) становится возможным образование гидроксида и оксида Cu(II). Теперь выход по току заметно меньше 100%; его величина несистематично зависит от химического состава подложки. Значительная часть анодного заряда приходится на активное растворение меди, которое может протекать сквозь дефектную, пористую оксидную пленку. На катодной ветви обычно наблюдаются два максимума K_1 и K_2 , отвечающих восстановлению оксидов меди.

С ростом концентрации золота в сплаве значения как анодных, так и катодных токов заметно снижаются, причем для сплава Cu15Au столь значительно, что выявляется расщепление второго анодного максимума (рис. 1в). Дополнительный пик может характеризовать образование гидроксида Cu(II), который впоследствии дегидратируется и переходит в оксид Cu(II). Соответственно, на катодной ветви наблюдается три пика, характеризующих восстановление оксидов Cu(I), Cu(II) и гидроксида Cu(II).

Таким образом, на вольтамперограммах меди и сплавов можно выделить три характерные области потенциалов: область I ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}}^e$),

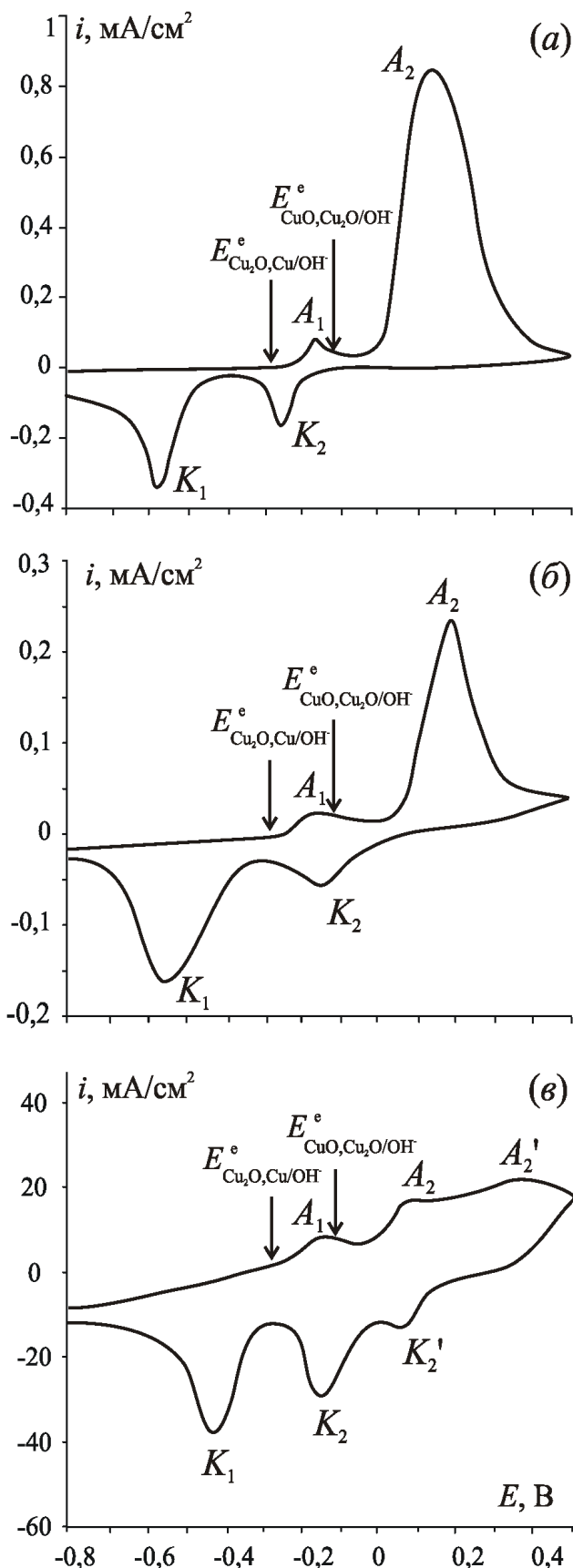


Рис. 1. Вольтамперограммы меди (а) и сплавов Cu4Au (б) и Cu15Au (в) в деаэрированном 0,1 М КОН; $\nu = 1$ мВ/с

Таблица 1. Выход по току ψ_E , % процессов оксидообразования на меди и Cu-Au сплавах

Область потенциалов	Cu	Cu4Au	Cu15Au
II	92	93	92
III	68	87	57

в которой формирование оксидов меди термодинамически невозможно; область II ($E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c < E <$

$E_{CuO,Cu_2O/OH^-}^c$) — возможно формирование только

оксида Cu(I); область III ($E > E_{CuO,Cu_2O/OH^-}^c$) — воз-

можно совместное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II). В областях II и III не исключено образование растворимых продуктов химического и электрохимического окисления меди, а также химического растворения оксидной пленки, не являющейся абсолютно устойчивой в щелочной среде.

Потенциалы первого анодного максимума A_1 на сплавах Cu4Au и Cu15Au незначительно, на 10—20 мВ, смещены в область положительных значений относительно соответствующего потенциала на меди (рис. 1). Можно предположить, что такое смещение вызвано снижением термодинамической активности меди в сплаве по сравнению с собственной фазой, что должно приводить, согласно уравнению Нернста:

$$E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c = -0.360 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_{Cu_2O}^{1/2} a_{H_2O}^{1/2}}{a_{Cu} a_{OH^-}}, \quad (3)$$

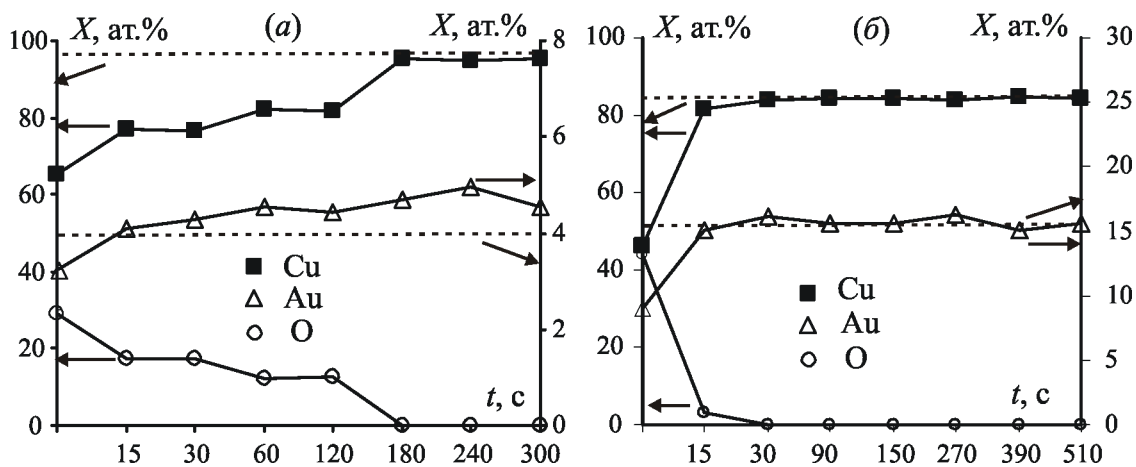


Рис. 2. Содержание меди, золота и кислорода в зависимости от времени травления в сплавах Cu4Au (а) и Cu15Au (б) после анодного формирования пленки CuO при $E = 0,0$ (а) и $0,05$ В (б). Пунктиром показаны объемные концентрации меди и золота в сплавах без предварительной поляризации

к увеличению равновесного потенциала формирования оксида Cu(I). Однако если принять активность меди в сплавах Cu4Au и Cu15Au равной их атомной доле (0,96 и 0,85), то рост $E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c$

составит лишь 1 и 4 мВ.

Вторая возможная причина облагораживания потенциала пика A_1 — селективное растворение Cu-Au сплава в период, предшествующий оксидообразованию [29, 30]. Если данный процесс имеет место, то он должен сопровождаться формированием поверхностного слоя, обедненного медью. Для обнаружения соответствующих концентрационных изменений проведены РФЭС-исследования поверхности сплавов до и после анодной поляризации.

Обнаружено, что на поверхности сплавов, подвергнутых анодной поляризации в области потенциалов III, присутствует кислород и медь в состоянии окисления +2. Концентрация меди в поверхностном слое обоих сплавов на момент начала ионного травления слегка занижена по сравнению с объемной (рис. 2), однако это связано с оксидообразованием. Действительно, по мере травления поверхности образца пучком Ag^+ концентрация кислорода уменьшается, и через 3 минуты поверхностная концентрация меди в сплаве Cu4Au приближается к объемной (рис. 2). На сплаве Cu15Au

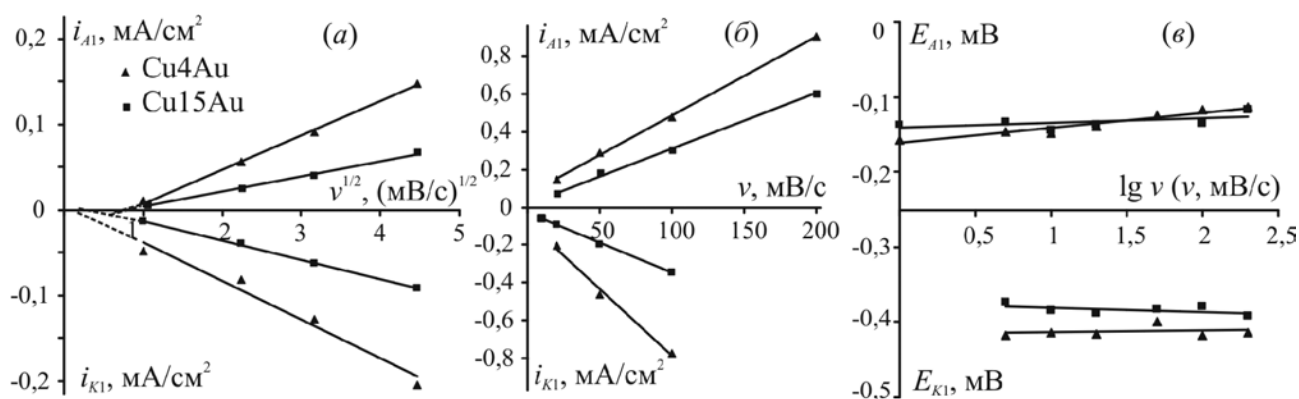


Рис. 3. Зависимости токов (а, б) и потенциала (в) пиков от скорости сканирования потенциала в координатах, критериальных для диффузионных (а) и адсорбционных (б) осложнений электрохимической стадии

пленка оксида заметно тоньше, а потому уже через 15 секунд ее травления поверхностная и объемная концентрации меди практически сравниваются².

Полученные данные указывают, что если в ходе анодной поляризации Cu-Au сплава и возникает поверхностный слой, обогащенный золотом за счет селективного растворения меди, то его протяженность крайне мала, а степень обогащения золотом очень незначительна. По всей видимости, процесс образования оксидов меди на Cu-Au сплавах гораздо более быстрый в сравнении с твердофазной взаимодиффузией атомов Cu и Au, ответственной за формирование сколь-либо протяженной диффузионной зоны в сплаве. Подобный вывод был сделан и ранее в [1, 3, 6] при изучении анодного растворения Cu-Au сплавов ($X_{Au} = 0,1 \div 30$ ат.%) в щелочно-хлоридных растворах. Поэтому отмеченное выше облагораживание потенциала пика A_1 на Cu-Au сплавах относительно меди скорее всего, обусловлено особенностями кинетики самого процесса оксидообразования.

Результаты кинетических исследований, выполненных в диапазоне потенциалов образования только оксида Cu(I), обрабатывали в рамках различных моделей линейной вольтамперометрии. Критериальные параметры этих моделей для необратимой или квазиобратимой электрохимической стадии, осложненной массопереносом или адсорбцией реагентов, приведены в [25]. Согласно теории, установление природы процесса, осложняющего стадию переноса заряда, возможно лишь по данным о зависимости тока в пике i_p вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала v ; характер изменений потенциала пика E_p позво-

ляет оценить лишь степень обратимости электрохимической стадии. К примеру, линейная зависимость i_p от v приводит к выводу о наличии адсорбционных осложнений кинетически необратимого двухэлектронного процесса, если при этом зависимость $E_p - \lg v$ линейна, а ее наклон (при 298 К) составляет 0,059 В. Отсутствие зависимости E_p от v может служить критерием квазиравновесности стадии разряда/ионизации. Линеаризация $i_p - v^{1/2}$ зависимости указывает на доминирующую роль диффузионных осложнений процесса ионизации.

Экспериментальная зависимость пикового анодного тока i_{A1} , отвечающего процессу образования Cu_2O на Cu-Au сплавах, от скорости сканирования потенциала оказалась линейной (рис. 3 а), но лишь в координатах $i_{A1} - v^{1/2}$ и при $v \leq 50$ мВ/с. Можно полагать, что в данном интервале значений v анодное формирование Cu_2O осложнено диффузионным процессом, локализованным в фазе растущей пленки, т.к. какое-либо влияние гидродинамических условий на пиковый ток отсутствует. Аналогичное заключение сделано ранее [1, 3, 6] в ходе изучения кинетики анодного окисления меди и Cu-Au сплавов в щелочно-хлоридных растворах с $pH = 11,9$.

Показательно, что в области повышенных значений скоростей сканирования линеаризуется уже зависимость i_{A1} от v (рис. 3 б), отражая доминирующую роль адсорбционных осложнений стадии ионизации. Последние могут быть связаны с заполнением поверхности реагентом OH^- , интермедиатом, например $CuOH_{алс}$, или продуктом реакции Cu_2O ; более детально этот вопрос не рассматривался.

Наклоны линейных участков на зависимостях потенциала анодного пика E_{A1} от скорости сканирования весьма незначительны, составляя 2—6 мВ.

² Соответствующие исследования в области потенциалов II оказались невозможны из-за крайне малой толщины и островкового строения пленки Cu_2O .

Таблица 2. Эффективные константы диффузионного переноса $k_{diff} \cdot 10^5$, Кл·см²·с⁻¹ анодного образования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II)

Процесс	Электрод	Cu(poly) [23]	Cu4Au	Cu15Au	
Анодное образование	Cu ₂ O	20,0	11,3	4,7	
	CuO	участок <i>ab</i>	73,4	28,7	16,3
		участок <i>cd</i>	1764	375	—
Катодное восстановление	Cu ₂ O	25,0	12,0	8,5	
	CuO	96,5	30,0	14,9	

Тем не менее, наличие даже слабой зависимости E_{A1} от v , а также отсутствие точной экстраполяции графика $i_{A1} - v^{1/2}$ в начало координат позволяет считать, что процесс анодного окисления Cu-Au сплавов с образованием оксида Cu(I) протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики, хотя диффузионные затруднения все же преобладают.

Аналогична ситуация для процесса восстановления Cu₂O. Отсутствие зависимости потенциала пика E_{K1} от скорости сканирования v (рис. 3 в) и линейность графика $i_{K1} - v^{1/2}$ (рис. 3 а) указывают на практически полную кинетическую обратимость стадии переноса заряда, при наличии осложнений со стороны диффузионного процесса в твердой фазе, но лишь пока $v \leq 50$ мВ/с. При более высоких скоростях сканирования потенциалом стадией, осложняющей перенос заряда, становится какая-то адсорбционная, о чем свидетельствует линеаризация теперь уже зависимости $i_p - v$ (рис. 3 б).

Хроноамперометрия. На существование заметных диффузионных ограничений роста пленки Cu₂O указывают и данные анодной хроноамперометрии (рис. 4). Токвые транзиенты, полученные при $E = E_{A1}$, начиная с $t \geq 2$ с, спрямляются в коттрелевских координатах и экстраполируются в их начало при $t^{-1/2} \rightarrow 0$ (рис. 4 б), указывая на преобладающий вклад диффузионного контроля в кинетику оксидообразования на Cu-Au сплавах. Отсутствие влияния гидродинамического режима указывает, что стадия массопереноса локализована не в растворе, а в самой пленке, скорее всего, в ее порах, заполненных раствором. Наблюдаемое снижение анодного тока на сплавах в сравнении с медью может быть связано с некоторым торможением стадии $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ под влиянием золота, выявленным в [10], поскольку рост оксида Cu(I), как было показано выше, протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинети-

ки. Однако гораздо более вероятным представляется изменение условий массопереноса в оксиде Cu(I) при переходе от меди к ее сплавам. В этом плане интересно сопоставить значения наклонов коттрелевских зависимостей (табл. 2), равных эффективной константе диффузионного переноса $k_{diff} = zFCD^{1/2}\pi^{-1/2}$. Видно, что k_{diff} для Cu₂O на сплавах оказывается в 2—4 раза меньше, чем на меди. Поскольку концентрация частиц диффузанта C при одном и том же электродном потенциале едва ли заметно меняется, наблюдаемые изменения в k_{diff} скорее связаны с изменениями в величине D , в свою очередь обусловленными различиями в структурном состоянии оксидной пленки, возможно в ее пористости.

При переходе к оксиду Cu(II) ситуация заметно меняется. Хроноамперограммы, полученные при

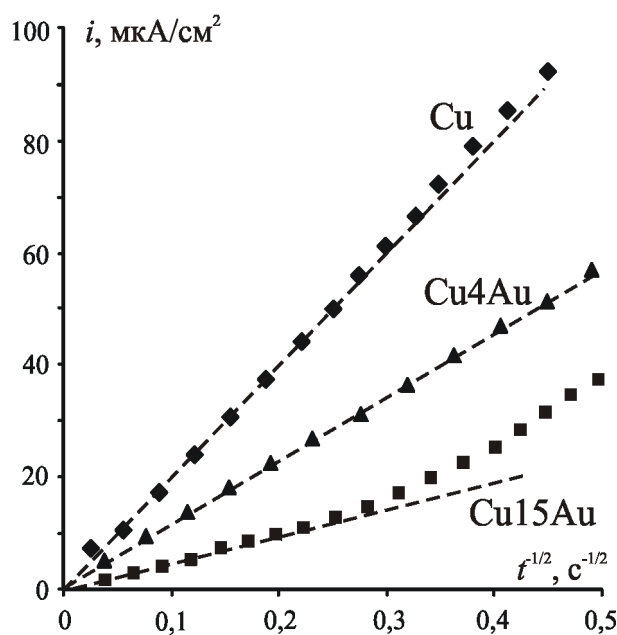


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы формирования Cu₂O на меди и Cu-Au сплавах при $E = -0,16$ В в коттрелевских координатах

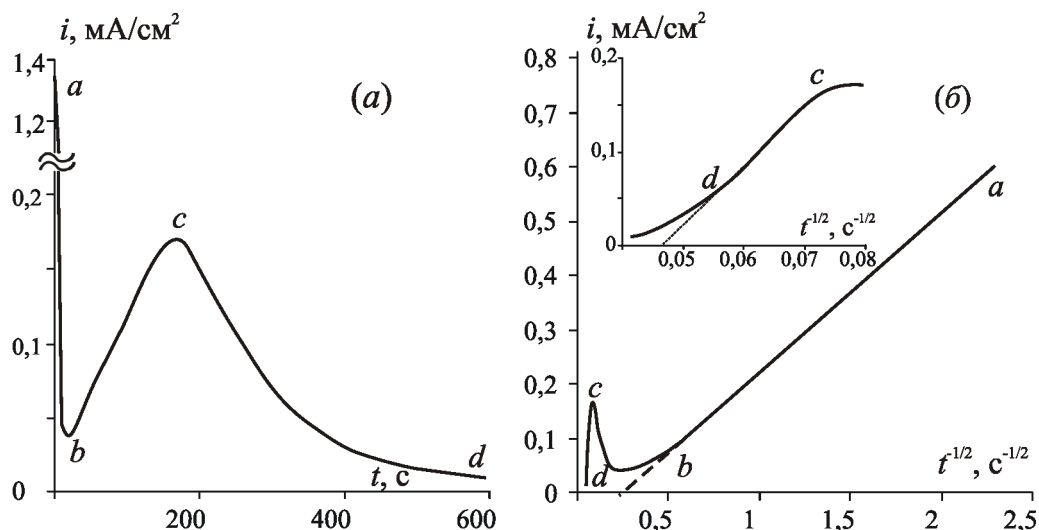


Рис. 5. Анодные хроноамперограммы формирования CuO на Cu_4Au сплаве при $E = 0,20$ В в обычных (а) и коттрелевских координатах (б)

потенциостатической анодной поляризации сплава Cu_4Au при потенциалах области III, характеризуются типичным для множественной нуклеации максимумом, следующих за быстрым начальным спадом тока (рис. 5 а). Можно полагать, что в кинетике формирования CuO заметную роль играют процессы 3D-нуклеации, в результате фиксируемые токи оказываются значительно выше, чем для оксида Cu_2O . Качественно картина роста CuO на Cu и Cu_4Au схожа, но на меди токи заметно больше, несмотря на то, что потенциал образования оксида Cu(II) на 0,1 В отрицательнее [25].

Хроноамперограмма, перестроенная в коттрелевских координатах, характеризуется наличием двух линейных участков (рис. 5 б). Первый (ab) скорее всего, связан с затруднениями массопереноса в подслое Cu_2O , уже сформированном к на-

чалу образования CuO , тогда как второй (cd) — в фазе оксида Cu(II) . Оба линейных участка не экстраполируются в начало координат, указывая на существование кинетических ограничений процесса оксидообразования со стороны стадии разряда/ионизации.

На сплаве Cu_{15}Au анодные токи гораздо меньше, чем на сплаве Cu_4Au , из-за чего нуклеационный максимум проявляется позже (рис. 6). Поэтому на $i-t$ зависимостях в коттрелевских координатах, критериальных для замедленных диффузионных процессов, удается выделить лишь один достаточно протяженный линейный участок, причем также не экстраполирующийся в начало координат (рис. 6 б).

Обращает на себя внимание резкое различие эффективных констант диффузионного переноса

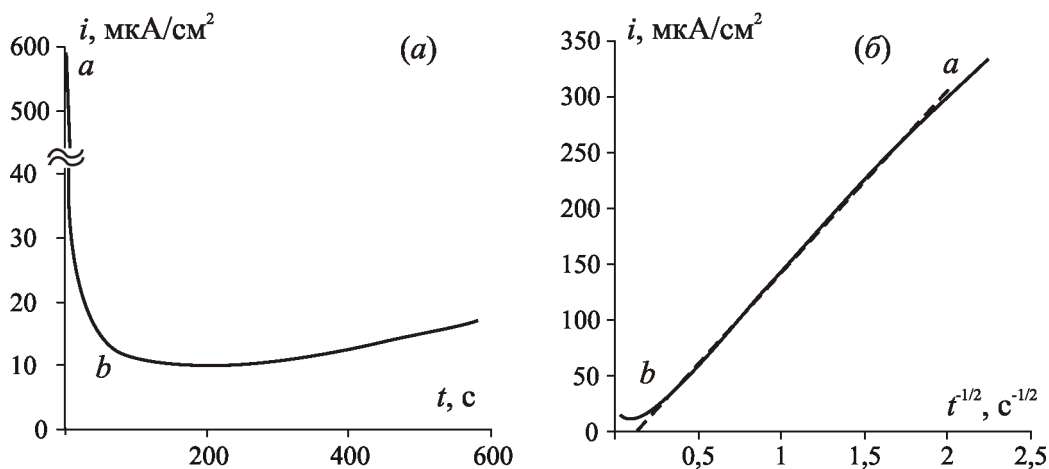


Рис. 6. Анодные хроноамперограммы формирования CuO на сплаве Cu_{15}Au при $E = 0,20$ В в обычных (а) и коттрелевских координатах (б)

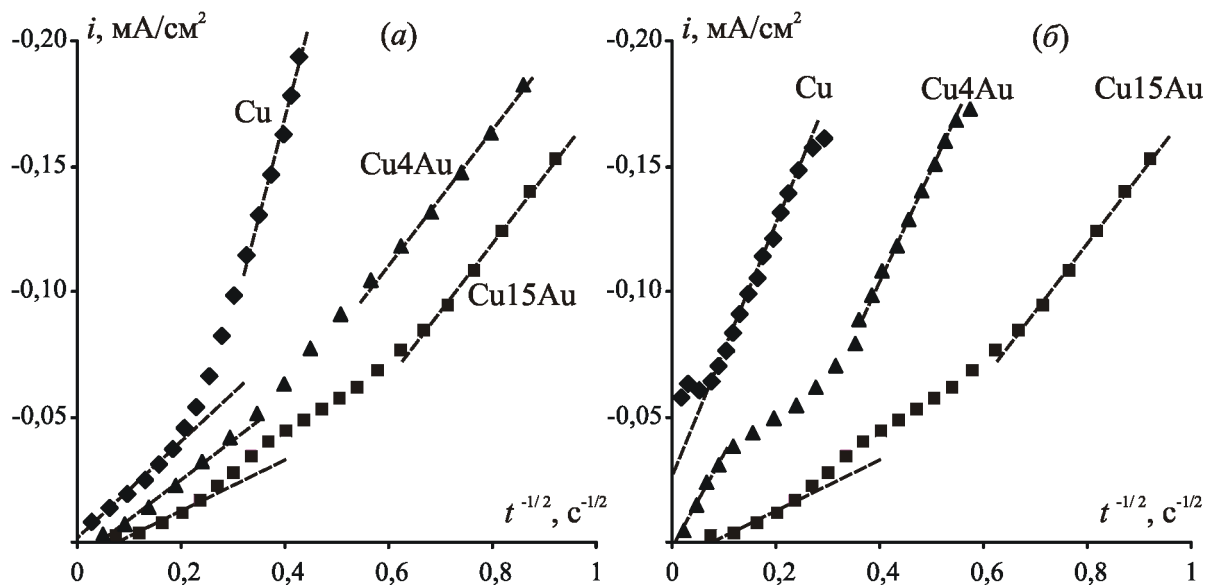


Рис. 7. Катодные хроноамперограммы восстановления Cu_2O (а) и CuO (б) на меди и Cu-Au сплавах в коттрелевских координатах при $E = -1,0$ (Cu); $-0,9$ (Cu4Au) и $-0,8$ В (Cu15Au)

на первом и втором участках линейаризованных хроноамперограмм (табл. 2). Значения k_{diff} для обоих линейных участков на сплаве Cu4Au значительно ниже, чем на поликристаллической меди; то же характерно для наклона участка *ab* хроноамперограммы сплава Cu15Au.

Вопрос о том, с чем же связано резкое, в 88 раз на меди и в 33 раза на Cu4Au, увеличение k_{diff} после прохождения нуклеационного максимума на *i-t* кривой и формирования фазы оксида Cu(II), фактически открыт. Можно предположить, что контролирующий массоперенос в заметной мере локализован в растворе, находящемся в порах гораздо более дефектной, в сравнении с Cu_2O , пленки CuO. Однако не исключено, что фазой, в которой осуществляется массоперенос, по-прежнему является подслоя оксида Cu(I), но гораздо более тонкий и пористый, что и приводит к росту k_{diff} .

Ограничения массопереноса играют доминирующую роль и при восстановлении оксидов меди. Это следует из рассмотрения катодных хроноамперограмм, имеющих линейный вид в координатах $i - t^{-1/2}$ (рис. 7). При восстановлении оксида Cu_2O эти зависимости экстраполируются практически в начало координат, но в случае оксида CuO такой экстраполяции не наблюдается. Изменение гидродинамического режима в растворе не влияет на скорость катодного восстановления обоих оксидов меди, а значит, процесс протекает в твердофазно-диффузионном режиме независимо от химического состава подложки. Тем не менее, катодные токи и найденные по ним значения k_{diff} (табл. 2) законо-

мерно снижаются в ряду $\text{Cu} > \text{Cu4Au} > \text{Cu15Au}$, отражая вероятные изменения в структурно-морфологическом состоянии анодно сформированной оксидной фазы.

Итак, анодные и катодные процессы на меди и ее сплавах в щелочном растворе не являются строго равновесными и характеризуются заметными диффузионными торможениями, локализованными в фазе оксида. Изменение химического состава подложки приводит к изменению структуры, морфологии и пористости анодно формирующейся оксидной пленки. Как следствие, меняются условия скоростьопределяющей стадии массопереноса, что и приводит к некоторым кинетическим изменениям, выявленным по форме вольтамперограмм, хроноамперограмм и значениям эффективной константы диффузионного переноса.

Обсуждение результатов вольтамперометрии и хроноамперометрии разных электродных систем на основе меди базируется на допущении, что в области потенциалов образования оксида Cu(II) существует подслоя оксида Cu(I). Данные рентгеноструктурного анализа образца поликристаллической меди после ее гальваностатической анодной поляризации при 333 К, что способствует росту достаточно толстой оксидной пленки, подтверждают этот вывод. На дифрактограммах медного электрода (рис. 8) имеются четкие рефлексy, отвечающие как кубической фазе Cu_2O (Pn3m; $a = 0,4258$ нм), так и моноклинной фазе CuO (C2/c; $a = 0,4688$ нм). Набор рефлексy, соответствующих кубической фазе Cu (Fm3m; $a = 0,3615$ нм), про-

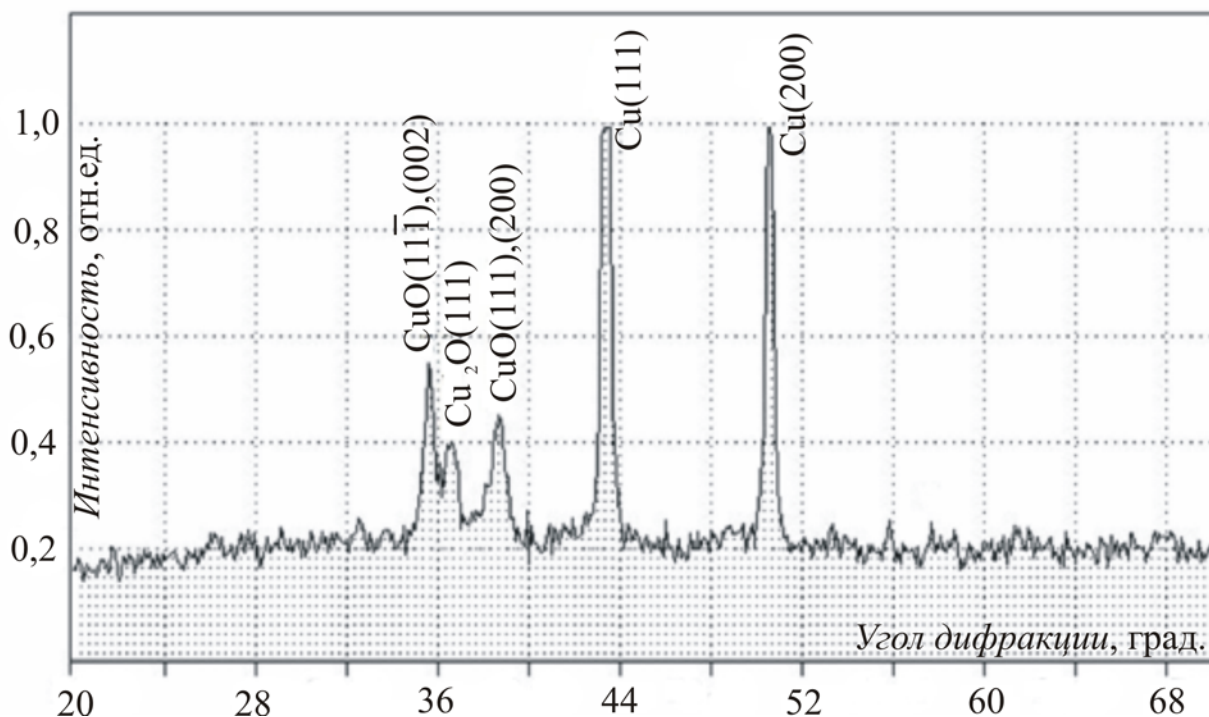


Рис. 8. Дифрактограмма поликристаллической меди после анодного окисления в гальваностатическом режиме при $i = 20 \text{ мкА/см}^2$ и $T = 333 \text{ К}$

является в том же диапазоне углов, что и для неокисленной меди. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что при анодной поляризации меди имеет место ее последовательное окисление в Cu_2O , а затем и CuO , при этом оксидная пленка состоит из смеси фаз оксидов Cu(I) и Cu(II) .

ВЫВОДЫ

1. Анодное растворение медно-золотых сплавов (4 и 15 ат % Au) в области формирования Cu_2O не сопровождается заметными изменениями химического состава поверхностного слоя твердого раствора, характерными для селективного растворения этих сплавов в активном состоянии.

2. Стадия перехода заряда при анодном формировании и катодном восстановлении оксида Cu(I) на Cu-Au сплавах не является равновесной. На начальном этапе она осложнена адсорбционно-десорбционным процессом, со временем контроль переходит к массопереносу в оксидной пленке. Выход по току процесса анодного образования оксида Cu(I) на меди и Cu-Au сплавах близок к 100 %.

3. Диффузионно-контролируемая стадия как образования, так и восстановления Cu_2O на Cu-Au сплавах протекает с заметно меньшей скоростью, чем на меди, что предположительно связано с изменениями в структуре, морфологии и пористости оксидного слоя.

4. Анодная поляризация медно-золотых сплавов в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию оксидной пленки из смеси оксидов Cu(I) и Cu(II) ; выход по току снижается до $60 \div 80\%$.

5. Анодная реакция образования CuO протекает через стадию множественной 3D-нуклеации, разделяющую две диффузионные стадии с резко различающимися эффективными константами массопереноса; для катодной реакции восстановления CuO характерно наличие лишь одной скоростьюопределяющей диффузионной стадии. По мере увеличения концентрации золота в Cu-Au сплавах массоперенос в оксидной пленке сложного фазового состава замедляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
2. Грушевская С. Н., Кузнецова Т. А., Введенский А. В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 613—623.
3. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N. // Corrosion Science. 2003. V. 45. № 10. P. 2391—2413.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Corrosion Science. 2007. V. 49. № 12. P. 4523—4541.
5. Grushevskaya S., Kudryashov D., Vvedenskii A. // Croatica Chemica Acta. 2008. V. 81. № 3. P. 467—475.
6. Grushevskaya S., Vvedenskii A., Kudryashov D. // Surface and Interface Analysis. 2008. V. 40. P. 631—635.

7. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 8. С. 1010—1018.
8. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 321—329.
9. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Surface and Interface Analysis. V. 40. P. 636—640.
10. Гамбург И. Д., Молодов А. И. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1125—1129.
11. Молодов А. И., Гамбург И. Д., Лосев В. В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 4. С. 529—532.
12. Истомина А. А., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Воронеж гос. ун-т, Воронеж, 1992. 57 с. Деп. в ВИНТИ. 1992. № 1240—92.
13. Введенский А. В. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 592—597.
14. Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298—307.
15. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 204 с.
16. Strehblow H.—H., Titze B. // J. Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 6. P. 839—850.
17. Burke L. D., Ahern M. J. G., Ryan T. G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
18. Chialvo M. R. G., Marchiano S. L., Arvia A. J. // J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. № 2. P. 165—175.
19. Ambrose J., Barradas R. G., Shoemith D. W. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65—80.
20. Abd El Haleem S. M., Ateya B. G. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309—319.
21. Collisi U., Strehblow H.—H. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
22. Asaf F. H., Zaky A. M., Abd El-Rehim S. S. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 187. № 1—2. P. 18—27.
23. Babic R., Metikos-Hukovic M., Jukic A. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 8. P. B146-B151.
24. Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., et al. // J. Solid State Electrochem. 2009. V. 13. № 11. P. 1639—1643.
25. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 298—308.
26. Jovic V. D., Jovic B. M. // J. Serb. Chem. Soc. 2002. V. 67. № 2. P. 534—546.
27. Feng Y., Siow K.—S., Teo W.—K., et al. // Corrosion. 1997. V. 53, № 5. P. 389—398.
28. Shams E. L., Din A. M., Abd El Wahab F. M. // Electrochim. Acta. 1964. V. 9. № 1. P. 113—121.
29. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544—565.
30. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 495—472.

Грушевская Светлана Николаевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Елисеев Дмитрий Сергеевич — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Чернышёв Алексей Владиславович — аспирант, физический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Grushevskaya Svetlana N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Eliseev Dmitry S. — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Ganzha Sergey V. — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Chernyshev Alexey V. — postgraduate student, Physical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru