



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля

Ф. А. Вдовенков, П. П. Тараканов, О. А. Козадеров✉, П. В. Фомин

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе устанавливается влияние средней шероховатости поверхности электрода на кинетику нестационарного электрохимического процесса катодного восстановления нитрат-иона в условиях транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Экспериментальная часть: Исследования проводили на двух медных покрытиях, полученных гальваностатическим осаждением из сульфатного электролита меднения, в состав которого вводили различные органические добавки для варьирования шероховатости синтезируемых медных покрытий. Кинетику реакции электровосстановления нитрат-иона на полученных медных покрытиях изучали нестационарными электрохимическими методами вольтамперо- и хроноамперометрии в водном деаэрированном растворе 10 мМ KNO_3 + 100 мМ H_2SO_4 . Потенциостатические измерения проводили при катодном потенциале –470 мВ, отвечающем реализации смешанного диффузионно-кинетического контроля. Шероховатость поверхности синтезированных медных покрытий оценивали с использованием атомно-силовой микроскопии и метода осаждения монослоя свинца при недонапряжении.

Вывод: На основании разработанной ранее теоретической модели электрохимического процесса, протекающего в смешанном транспортно-кинетическом режиме на шероховатом электроде, предложен подход для оценки основных параметров кинетической стадии с учетом нормировки на истинную площадь поверхности на примере электровосстановления нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости. В рамках данного подхода удалось установить, что более шероховатое медное покрытие характеризуется более высокими значениями гетерогенной константы скорости и плотности тока обмена, что свидетельствует об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к электродам с повышенной шероховатостью.

Ключевые слова: шероховатость поверхности, медное покрытие, нитрат-ион, электровосстановление, смешанная кинетика, атомно-силовая микроскопия, вольтамперометрия, хроноамперометрия

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Благодарности: Исследования методом атомно-силовой микроскопии были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Вдовенков Ф. А., Козадеров О. А., Тараканов П. П., Фомин П. В. Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 28–39. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

For citation: Vdovenkov F. A., Kozaderev O. A., Tarakanov P. P., Fomin P. V. Electrochemical reduction of nitrate ions on copper coatings of various roughness under conditions of mixed transport and kinetic control. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 28–39. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Вдовенков Ф. А., Тараканов П. П., Козадеров О. А., Фомин П. В., 2026



1. Введение

Шероховатость поверхности является важным свойством твердых электродов. Общепринятой количественной характеристикой для ее оценки является фактор шероховатости $f_r = S_{\text{real}}/S_{\text{geom}}$, равный отношению истинной (S_{real}) к видимой площади (S_{geom}) поверхности электрода [1, 2]. Эффект шероховатости не является сугубо геометрическим, поскольку формирование шероховатой (морфологически неоднородной) поверхности может приводить не только к увеличению площади поверхности, но и к появлению на ней новых активных реакционных и адсорбционных центров [3], изменению кинетических параметров электродной реакции [4, 5], изменению коррозионной стойкости [6–8] и двойнослойных характеристик [9]. Как следствие, для корректной оценки электрокаталитической активности и адсорбционной способности электрода требуется нормировать экстенсивные параметры кинетики электродной реакции (силу тока, импеданс, адмиттанс), двойного электрического слоя (дифференциальная и интегральная емкость) и адсорбции на фактор шероховатости при их расчете. Иначе заявляемое «повышение электрокаталитической активности» может быть просто результатом увеличения площади поверхности без какого-либо реального каталитического эффекта.

При этом процедура нахождения плотности тока как меры скорости электродного процесса, протекающего на шероховатом электроде, в общем случае не является тривиальной, так как зависит от природы кинетических ограничений. Так, если лимитирующей стадией электрохимической реакции является перенос заряда, то плотность тока $i = I/S_{\text{real}} = I/(S_{\text{geom}} \cdot f_r)$ следует рассчитывать делением силы тока I на истинную площадь электрохимически активной поверхности электрода. Учитывая, что электрокаталитические процессы, контролируемые стадией переноса заряда, преимущественно проводят на высокоразвитых, дисперсных электродах, основной проблемой в таком случае становится определение фактора шероховатости f_r [10], но не собственно задача расчета скорости электродного процесса.

В случае диффузионно-контролируемых процессов процедура учета фактора шероховатости существенно усложняется, поскольку их скорость, вообще говоря, должна быть нормирована не на площадь поверхности электрода, а на площадь поверхности фронта диффузии [11]. При этом в нестационарном режиме массопереноса

геометрия диффузионного фронта меняется во времени: повторяет профиль поверхности электрода при малых временах и практически полностью сглаживается при достаточно больших временах. Это объясняется тем, что в начальный период процесса толщина диффузионного слоя δ очень мала и не превышает размер микронеровностей, тогда как в ходе распространения фронта диффузии вглубь фазы, напротив, δ становится настолько большой, что диффузионный поток практически перестает быть чувствительным к шероховатости поверхности электрода [12].

Наиболее сложной становится ситуация, когда нестационарный электрохимический процесс протекает в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля. В данном случае вклады стадий переноса заряда и массопереноса в кинетику электродного процесса сопоставимы, а их соотношение меняется во времени. Такие процессы играют особую роль при формировании металлических покрытий, в том числе, в микроэлектронике, когда требуется осуществить равномерное электроосаждение металла на поверхность достаточно сложного микро- и/или макрогеометрического профиля.

В работе [13] построена математическая модель процесса, протекающего в режиме смешанного диффузионно-кинетического контроля на электроде со средней шероховатостью поверхности ($1 < f_r \leq 3$) гармонического, фрактального или нерегулярного профиля при потенциостатической поляризации. Результаты моделирования показали, что i, t -хроноамперограммы шероховатого (rough) и плоского (flat) электродов связаны соотношением $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}} \cdot \varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$, в котором $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$ – это функция шероховатости. Она сложным образом зависит от фактора шероховатости f_r , среднего размера неровностей λ , а также от соотношения гетерогенной константы скорости k электродного процесса (стадии переноса заряда) и коэффициента диффузии электроактивного реагента D , изменяясь во времени от $\varphi = f_r$ до $\varphi = 1$.

Спектр электродных процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, весьма широк. Так, морфологически и структурно весьма чувствительным является сложный процесс катодного восстановления нитрат-иона [14–19]. Реакция электровосстановления NO_3^- -иона имеет большое практическое значение из-за необходимости контролировать содержание нитратов в водных средах, а также как способ получения азотсодер-

жащих соединений, прежде всего, аммиака как исходного соединения в производстве азотных удобрений. В данной работе процесс электровосстановления NO_3^- -иона рассматривается в качестве модельного при выявлении эффекта шероховатости поверхности электрода.

Среди переходных металлов IV-подгруппы медь проявляет наиболее высокую активность и селективность в электровосстановлении нитратов [20], при этом основным продуктом процесса на меди в кислой среде является ион аммония [21]. Для варьирования шероховатости медного электрода в нашей работе используется метод электроосаждения из сульфатных электролитов меднения, введение в которые органических добавок позволяет получать покрытия с варьируемой шероховатостью [22].

Исследование роли шероховатости в формировании каталитической активности электроосажденных медных покрытий осложнено тем, что процесс катодного восстановления NO_3^- -иона является многоэлектронным и многостадийным. Как следствие, выявление сугубо каталитического эффекта требует определения кинетических параметров электрохимической стадии, прежде всего, гетерогенной константы скорости переноса заряда. Для выделения кинетических токов могут быть использованы нестационарные электрохимические методы. Потенциодинамический метод (хроновольтамперометрия) позволяет выявить общие кинетические закономерности катодного процесса с участием нитрат-иона, интервал потенциалов его электровосстановления. В свою очередь, потенциостатический метод (хроноамперометрия) дает возможность оценить вклады диффузионной и электрохимической стадий в общую скорость процесса. В данной работе эти задачи решаются в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля с применением ранее разработанной нами теоретической модели электродного процесса на геометрически неоднородной поверхности электрода средней шероховатости [13]. Такие электроды могут найти применение в качестве электрохимических сенсоров для определения концентрации нитрат-ионов в водных средах.

Цель работы: установить влияние средней шероховатости поверхности электрода на кинетику нестационарного электрохимического процесса катодного восстановления нитрат-иона в условиях транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Задачи работы:

1. Методом электроосаждения синтезировать медные покрытия с различной шероховатостью и определить основные микроскопические и интегральные параметры морфологии поверхности полученных гальванических покрытий.

2. Определить интервал потенциалов электровосстановления нитрат-иона в кислой сульфатной среде на полученных медных покрытиях в потенциодинамических условиях катодной поляризации, установить общий характер кинетических затруднений процесса и определить условия реализации смешанного транспортно-кинетического контроля.

3. Выявить роль шероховатости синтезированных медных покрытий в кинетике катодного восстановления NO_3^- -иона в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля.

2. Экспериментальная часть

Исследования проводили на двух медных покрытиях толщиной ~1 мкм, полученных гальваностатическим осаждением на углесталловый электрод (ООО НТФ «Вольта») при плотности тока ~ 15 мА/см² из подкисленных растворов сульфата меди. Для варьирования морфологического состояния медных покрытий в состав сульфатного раствора меднения вводили различные органические добавки [22] (табл. 1): полиэтиленгликоль различной молярной массы (ПЭГ-1500, ПЭГ-4000), динатриевую соль 4,4-дитиобензолдисульфоновой кислоты (ДТБС) и 2-аминобензотиазол (АБТ). В качестве вспомогательного электрода при электроосаждении была использована медная пластина, а хлоридсеребряный электрод сравнения (ООО «НПП Томьаналит») находился в отдельном сосуде, который соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным агар-агаром с насыщенным раствором нитрата калия.

Перед нанесением покрытия поверхность

Таблица 1. Состав растворов для гальваностатического осаждения медных покрытий

Покрытие	Состав раствора меднения
№ 1	156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л HCl + 0.5 г/л ПЭГ-1500
№ 2	156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л HCl + 0.12 г/л ДТБС + 0.5 г/л ПЭГ-4000 + 0.5 г/л АБТ

углеситаллового электрода была стандартизирована путем последовательной полировки на бархатной ткани алмазной суспензией с уменьшением размера зерна (1.5, 1.0, 0.5 мкм) до состояния зеркальной поверхности. После полировки электрод промывали дважды дистиллированной водой (бидистиллятом). Далее для очистки его поверхности от абразивных частиц и обезжиривания последовательно помещали его в ультразвуковую ванну на 3 минуты сначала в емкость с ацетоном, а затем с бидистиллятом, после чего поверхность электрода сушили с помощью фильтровальной бумаги.

Кинетику модельной реакции электровосстановления нитрат-иона на полученных медных покрытиях изучали нестационарными электрохимическими методами вольтамперо- и хроноамперометрии. Катодные поляризационные кривые регистрировали в диапазоне от бестокового значения потенциала до -700 мВ при различных скоростях сканирования потенциала (от 10 до 100 мВ/с). Хроноамперометрические измерения проводили при катодном потенциале -470 мВ, отвечающем реализации смешанного транспортно-кинетического контроля, регистрируя кривые спада тока в течение 1000 с. Рабочий раствор состава 10 мМ KNO_3 + 100 мМ H_2SO_4 перед экспериментом деаэрировали химически чистым аргоном непосредственно в электрохимической ячейке в течение 90 минут. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (ООО «НПП Томьяналит»), вспомогательным – графитовый электрод.

Все растворы готовили на воде аналитического качества (ГОСТ Р 52501-200), полученной на установке Ливам УПВА-5 (электропроводность 0.8–1.0 мкСм/см), с использованием реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Электрохимические исследования проводили на потенциостатах ИРС-сопрат или Р-20Х. Значения потенциалов в работе даны относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока рассчитана на единицу геометрической площади поверхности электрода.

Морфологическое состояние поверхности и количественные параметры микрогеометрии синтезированных медных покрытий оценивали по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ). Метод АСМ реализован на приборе Solver P47PRO в полуконтактном режиме скани-

рования образца с использованием композитных кантилеверов НА_FM (резонансная частота 74.025 кГц, константа упругости консоли кантилевера 3.5 Н/м, радиус закругления острия зонда 10 нм). АСМ-изображения получали на трех различных площадках сканирования 10×10 мкм². Среднеквадратичную шероховатость и фрактальную размерность поверхностного профиля находили по данным статистической обработки АСМ-данных в программе Gwyddion.

Площадь электроосажденных медных покрытий определяли методом осаждения монослоя свинца при недонапряжении (UPD Pb) в деаэрированном аргоном растворе 1 мМ PbCl_2 + 1 мМ HClO_4 при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с в соответствии с методикой, описанной в работе [23]. Регистрировали 10 циклов в области потенциалов от 130 до -320 мВ и после стабилизации вольтамперограммы (рис. 1) находили заряд, отвечающий осаждению монослоя свинца:

$$Q_{\text{UPD,Pb}} = \frac{1}{V} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE, \quad (1)$$

где $Q_{\text{UPD,Pb}}$ – заряд, мКл/см²; V – скорость сканирования потенциала, мВ/с; $i(E)$ – плотность тока при данном потенциале; E – потенциал, мВ.

Фактор шероховатости рассчитывали по формуле:

$$f_r = \frac{Q_{\text{UPD,Pb}}}{Q_s}, \quad (2)$$

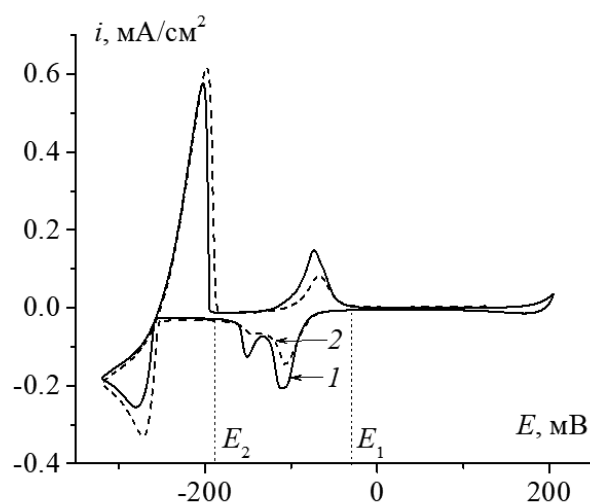


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные для покрытий № 1 (1) и № 2 (2) в растворе 1 мМ PbCl_2 + 0.01 М HClO_4 при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с

где Q_s – заряд, требуемый для формирования монослоя свинца, который принимали равным ~ 250 мКл/см² [23].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология и шероховатость электроосажденных медных покрытий

На рис. 2 показаны изображения поверхности, а также 3D- и 2D-профили синтезированных гальванических медных покрытий, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Видно, что оба покрытия являются морфологически неоднородными, при этом максимальная высота неровностей для покрытия № 1, осажденного из раствора с добавлением полиэтиленгликоля ПЭГ-1500, выше, чем для покрытия № 2, полученного из электролита, содержащего комплекс органических добавок. Это согласуется с данными работы [22], в которой методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено сглаживание поверхности гальванического медного покрытия, осажденного из сульфатного раствора в присутствии ПЭГ, ДТБС и АБТ. Визуальное сравнение морфологии полученных покрытий подтверждается анализом количественных параметров, характеризующих шероховатость поверхности (табл. 2). Действительно, средняя и среднеквадратичная шероховатость уменьшается примерно в полтора раза при переходе от покрытия № 1 к № 2, при этом среднее расстояние между соседними неровностями λ , напротив, увеличивается. Это находит отражение в снижении отношения общей площади сканируемой поверхности к ее проекции, которое в табл. 2 обозначено f_r (AFM), поскольку по определению действительно представляет собой фактор шероховатости. Однако данное значение, достаточно близкое к единице, оказалось существенно заниженным по сравнению с фактором шероховатости f_r (UPD), полученным электрохимическим методом. Это можно объяснить тем, что метод атомно-силовой микроскопии позволяет охарактеризовать шероховатость сравнительно

небольшого участка поверхности электрода, ограниченного площадкой АСМ-сканирования (в данной работе 10×10 мкм² = 10^{-6} см²). В то время как электрохимические методы дают возможность определить площадь поверхности электрода в целом. Геометрическая площадь рабочего электрода в работе составляет 0.07 см², что превышает размер площадки АСМ-сканирования в $7 \cdot 10^4$ раз. Как следствие, АСМ-метод позволяет регистрировать неровности нано- и микроуровня, но с его помощью в принципе не могут быть зарегистрированы морфологические неоднородности более крупного масштаба, превышающие размер площадки сканирования, которые, однако, вносят свой вклад в результат электрохимических измерений площади электрода. При этом обнаруженное ранее снижение степени морфологической разупорядоченности при переходе от покрытия № 1 к № 2 сохраняется как в случае f_r (AFM), так и для параметров f_r (UPD).

3.2. Вольтамперометрия электровосстановления нитрат-иона на медных покрытиях

При введении нитрата калия в сернокислый раствор в интервале от -100 до -600 мВ на катодных вольтамперограммах обоих исследуемых медных покрытий регистрируется четкий максимум (рис. 3а). Учитывая, что в отсутствие KNO_3 пики на поляризационной кривой в фоновом растворе в той же области потенциалов не фиксируются (пунктир на рис. 3а), наблюдаемый максимум на вольтамперограмме можно отнести процессу электровосстановления NO_3^- -иона.

Увеличение скорости сканирования потенциала V приводит к росту плотности тока катодного пика i_{\max} , причем данная зависимость линейаризуется в координатах $i_{\max} - V^{0.5}$ (рис. 4а), что подтверждает нестационарный характер стадии диффузионного переноса. Отметим, что полученные линейные зависимости не экстраполируются в начало координат, что указывает на протекание побочного катодного процесса; наиболее вероятной в исследуемом кислом рас-

Таблица. 2. Параметры шероховатости медных покрытий

Параметр	Покрытие № 1	Покрытие № 2
Среднеквадратичная шероховатость (S_q), нм	53±5	32±2
Средняя шероховатость (S_a), нм	42±4	25±2
Среднее расстояние между соседними неровностями (λ), нм	965±33	1561±107
Фактор шероховатости f_r (AFM)	1.07±0.01	1.03±0.01
Фактор шероховатости f_r (UPD)	2.56±0.02	1.89±0.02

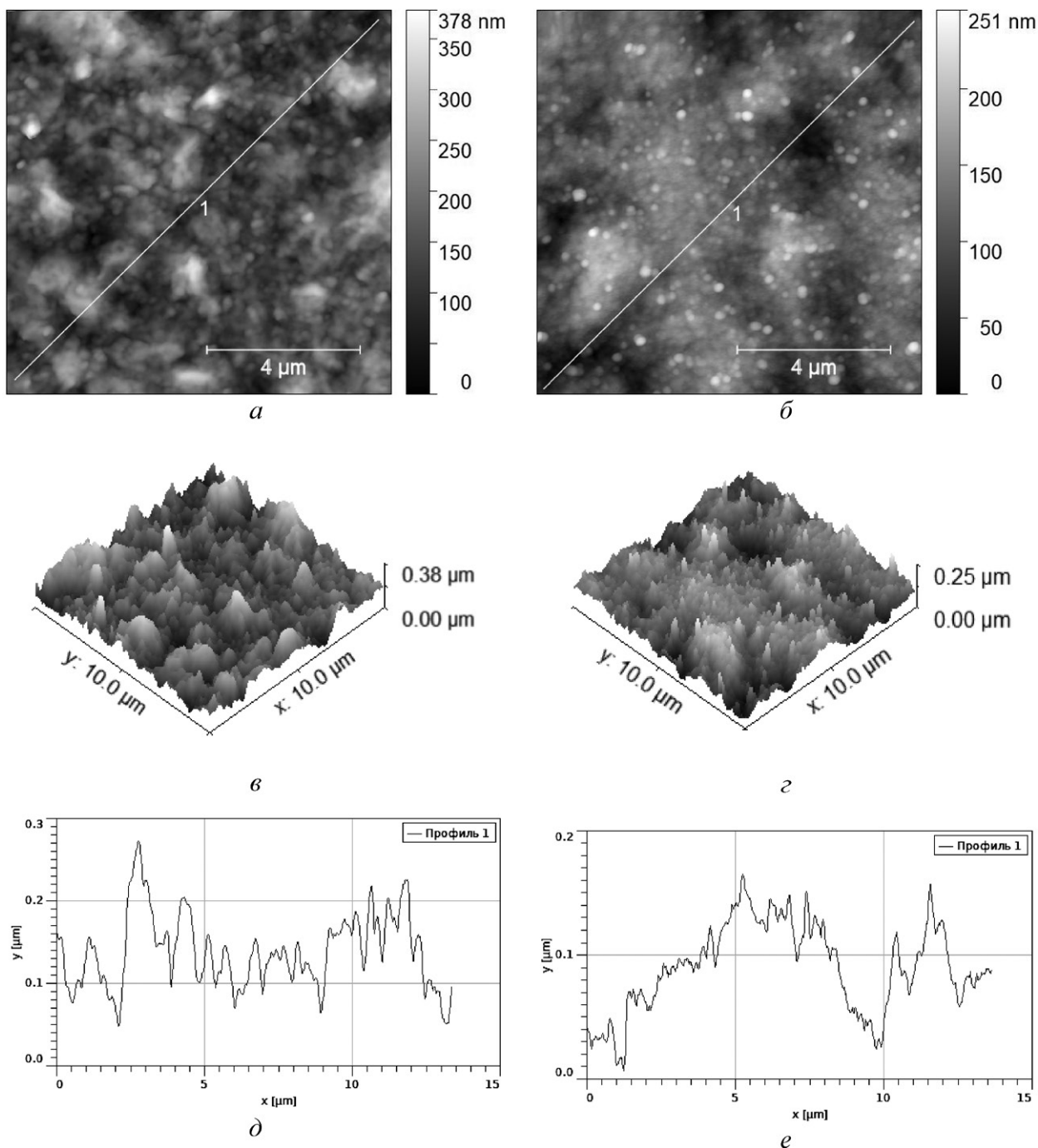


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности (а, б), трехмерные (в, г) и двумерные профили (д, е) медных покрытий № 1 (а, в, д) и № 2 (б, г, е)

творе представляется реакция выделения водорода. В свою очередь, зависимость потенциала максимума E_{\max} от $\lg V$ линейна (рис. 4б). С увеличением скорости сканирования потенциал пика тока восстановления становится все более отрицательным. Это свидетельствует о необратимости замедленной стадии переноса заряда исследуемого процесса [24].

Сравнение вольтамперограмм на синтезированных медных покрытиях (рис. 3б) показывает, что катодный пик на более шероховатом покрытии № 1 формируется при менее отрицательных потенциалах. Смещение потенциала максимума в отрицательную сторону при переходе к менее шероховатому покрытию подтверждают также данные, полученные при разных скоростях раз-

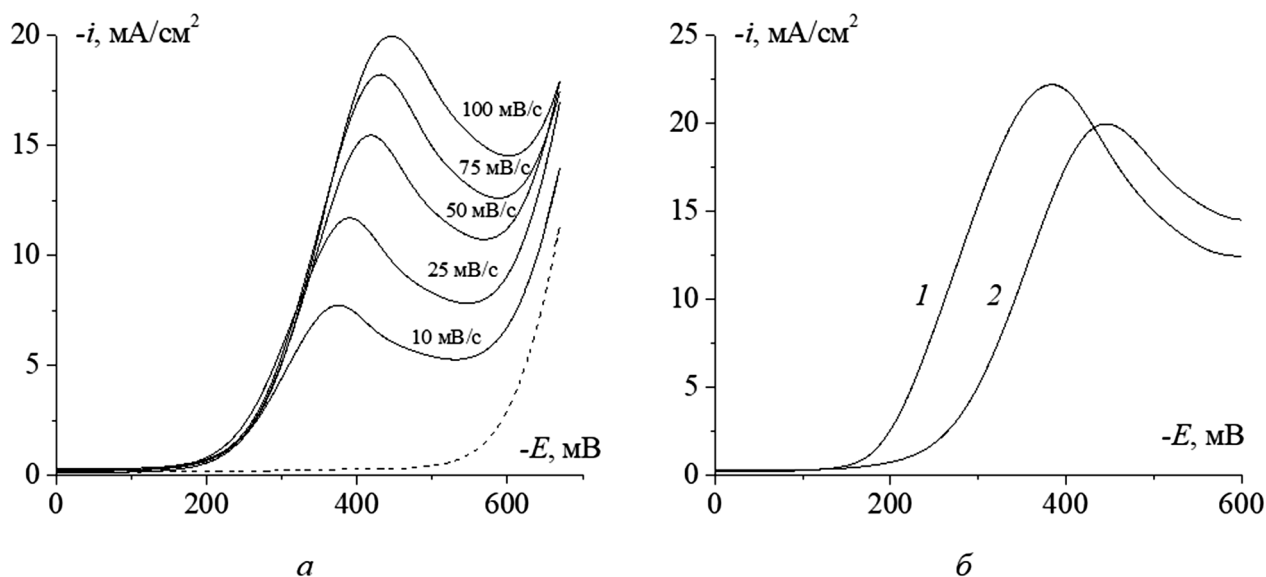


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе 10 мМ $\text{KNO}_3 + 100$ мМ H_2SO_4 : (а) – при разных скоростях сканирования потенциала на медном покрытии № 2; (б) – при скорости 25 мВ/с на медных покрытиях № 1 (1) и № 2 (2). Пунктир – вольтамперограмма, полученная на медном покрытии № 2 в фоновом растворе 100 мМ H_2SO_4 при 25 мВ/с

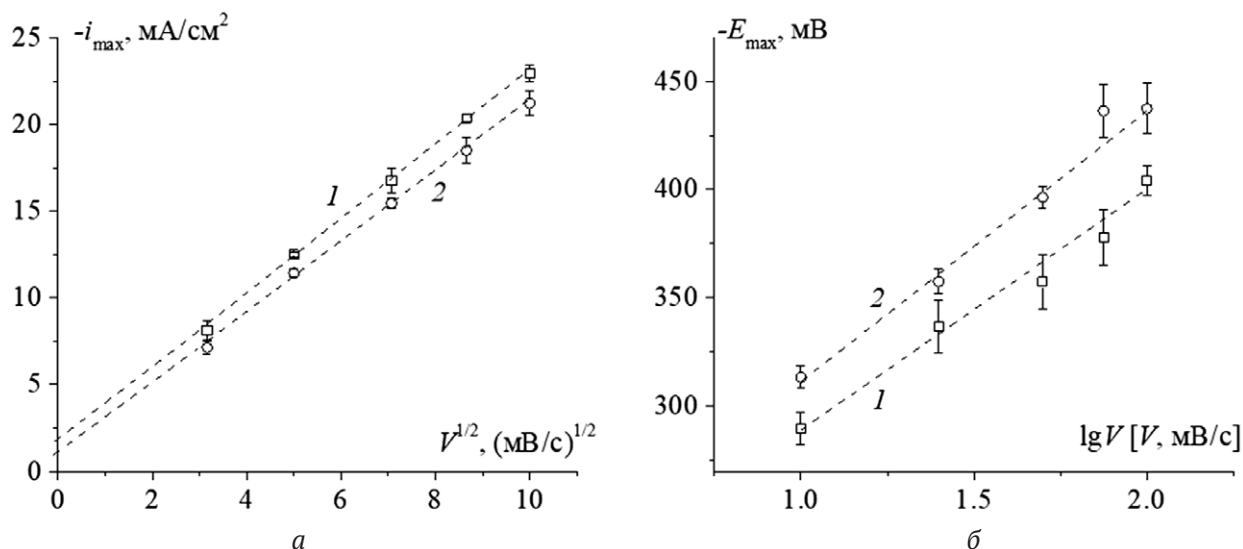


Рис. 4. Критериальные зависимости плотности тока (а) и потенциала (б) максимума катодной вольтамперограммы восстановления нитрат-иона в растворе 10 мМ $\text{KNO}_3 + 100$ мМ H_2SO_4 от скорости сканирования потенциала на медных покрытиях № 1 (1) и № 2 (2)

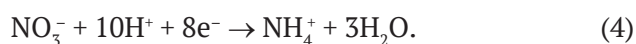
вертки потенциала (рис. 4а). Действительно, для покрытия № 2 зависимость $E_{\text{max}} - \lg V$ сдвигается примерно на 25 мВ в отрицательном направлении. Учитывая, что бестоковый потенциал при переходе от одного покрытия к другому практически не изменяется, можно заключить, что процесс электровосстановления нитрат-иона на более шероховатом покрытии № 1 характеризуется меньшим значением электродной поляризации по сравнению с покрытием № 2.

При этом $i_{\text{max}}, V^{1/2}$ -зависимости, полученные для двух исследуемых покрытий, напротив, достаточно близки. Возникает вопрос: следует ли плотность тока максимума i_{max} , рассчитанную на геометрическую площадь поверхности электрода, дополнительно нормировать на фактор шероховатости покрытий? Во-первых, предварительная оценка показывает, что такая поправка делением на f_r приводит к принципиально иному результату, а именно i_{max} для более гладко-

го покрытия № 2 становится выше, чем на покрытии № 1, что противоречит данным о снижении катодной поляризации на более шероховатом покрытии № 1. Во-вторых, в настоящее время теоретически обоснована процедура для корректного учета фактора шероховатости в вольтамперометрии только обратимого [25] и полностью необратимого [26] электродных процессов. В первом случае константа скорости стадии переноса заряда k очень велика, и лимитирующей стадией является нестационарный диффузионный перенос. Характерным признаком такого режима является отсутствие зависимости потенциала максимума от скорости сканирования. Очевидно, в исследуемой нами системе эта ситуация не реализуется. Для полностью необратимого процесса, напротив, значение константы k очень мало, поэтому лимитирующей стадией является перенос заряда. Согласно теории вольтамперометрии необратимого процесса на шероховатом электроде [26], учет шероховатости поверхности электрода является обязательным и сводится к делению силы тока на фактор шероховатости только в условиях быстрого сканирования потенциала, а именно при условии $\nu \gg 1$, где безразмерная скорость сканирования потенциала определяется выражением:

$$\nu = (nF\lambda^2/RTD) \cdot V. \quad (3)$$

Здесь F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, D – коэффициент диффузии нитрат-иона, в настоящей работе согласно [27] принимается $1.85 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Общее число электронов, участвующих в электровосстановлении, принимали равным $n = 8$. Действительно, согласно литературным данным [28–30] на медных поверхностях в кислой среде брутто-процесс электровосстановления нитрат-иона является восьмиэлектронным и может быть описан следующим уравнением [31]:



В предположении, что электродный процесс полностью необратим, оценка безразмерной скорости для исследуемой системы приводит к значениям $\nu = 0.002–0.02$. Это означает, что используемые в работе скорости сканирования потенциала V настолько малы, что выполняется условие $\nu \ll 1$, при котором согласно [26] учет фактора шероховатости не требуется, поскольку к моменту достижения пика на вольтамперограмме диффузионный фронт становится пло-

ским. Следовательно, плотность тока должна быть рассчитана на геометрическую площадь поверхности электрода. Таким образом, токи максимума на покрытиях № 1 и № 2 должны были бы совпадать. Однако справедлив данный вывод только при условии реализации полностью необратимого процесса, которое, видимо, не выполняется в исследуемой системе из-за смешанно-кинетического контроля, что и вызывает наблюдаемое небольшое расхождение $i_{\text{max}}, V^{1/2}$ -зависимостей (рис. 4а).

3.3. Хроноамперометрия электровосстановления нитрат-иона в режиме смешанного диффузионно-кинетического контроля

Для количественной оценки роли морфологической неоднородности исследуемых покрытий в смешанной кинетике электровосстановления NO_3^- -иона использовали результаты потенциостатических исследований при $E = -470$ мВ. Выбор данного значения катодного потенциала обусловлен тем, что согласно результатам потенциодинамических измерений оно отвечает максимуму или спаду тока на вольтамперограмме (рис. 3а), когда вклад диффузионного массопереноса в кинетику электродного процесса становится достаточно весомым, а потому велика вероятность реализации смешанно-кинетического контроля в импульсном режиме потенциостатической поляризации. Форма кривых спада тока, перестроенных в коттрелевых координатах (рис. 5), подтверждает данное предположение. Действительно, при малых временах ток слабо зависит от времени, что соответствует заметному вкладу кинетической стадии. Однако со временем становится выраженным снижение тока, причем наблюдаемое при достаточно больших временах спрямление хроноамперограммы в коттрелевых координатах свидетельствует уже о диффузионном контроле процесса.

Для интерпретации полученных хроноамперограмм и оценки кинетических параметров стадии переноса заряда на двух медных покрытиях различной шероховатости (гетерогенной константы скорости k и плотности тока обмена $i_0 = nFk\nu$) использовали полученное нами ранее в работе [13] уравнение хроноамперограммы для электрохимического процесса, протекающего на шероховатом электроде в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля:

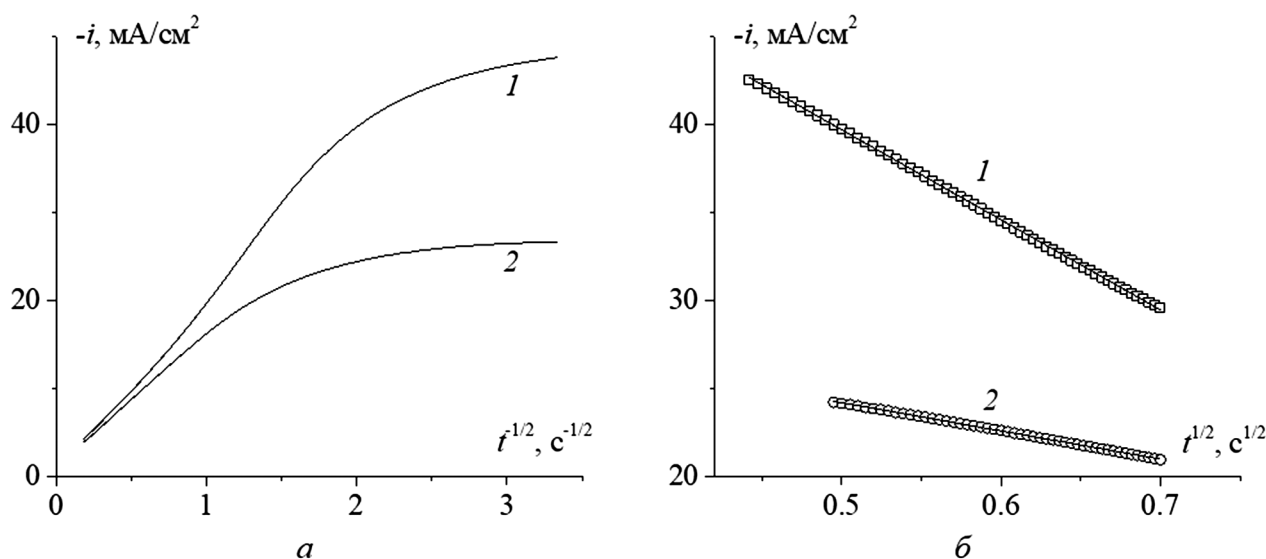


Рис. 5. (а) – Хроноамперограммы медных покрытий № 1 (1) и № 2 (2) в растворе 10 мМ KNO_3 + 100 мМ H_2SO_4 при потенциале -470 мВ, перестроенные в коттрелевых координатах. (б) – Начальные участки кривых спада тока, линейаризованные в критериальных $i, t^{1/2}$ -координатах

$$i(t)_{\text{rough}} = nFkc^v \cdot \exp\left(\frac{k^2t}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{kt^{1/2}}{D^{1/2}}\right) \cdot \varphi(k, D, f_r, \lambda, t). \quad (5)$$

Здесь $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$ – функция шероховатости, представляющая собой отношение токов на шероховатом и плоском электродах. Анализ показал [13], что функция шероховатости равна единице $\varphi = 1$ при условии $(k^2t/D) \gg 1$, т. е. при больших временах, причем этому условию способствует выраженная замедленность стадии диффузии, когда $(k\lambda/D) \gg 1$. В другом предельном случае, когда $(k^2t/D) \ll 1$, т.е. при малых временах, функция шероховатости равна фактору шероховатости $\varphi = f_r$, причем выполнению такого условия способствует уже замедленность стадии переноса заряда, когда $(k^2t/D) \ll 1$. В области промежуточных значений (k^2t/D) функция шероховатости постепенно меняется во времени от f_r до 1 в пределах переходной области. Положение границ этой области сильно зависит от соотношения скоростей кинетической и диффузионной стадий: при уменьшении k (замедлении стадии переноса заряда) переходная область сдвигается в сторону больших времен и уширяется. Очевидно, что в таком случае учет шероховатости при расчете плотности тока является наиболее сложным, поскольку требует оценки функциональной зависимости $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$.

Учитывая свойства функции шероховатости, получили асимптотические соотношения

для хроноамперограммы (5), которая в двух предельных случаях описывается следующими выражениями:

$$i(t)_{\text{rough}} = \begin{cases} f_r \cdot nFkc^v \left(1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{k}{D^{1/2}} t^{1/2}\right), & \text{если } \left(\frac{k^2t}{D}\right) \ll 1, \quad (6a) \\ \frac{nFD^{1/2}c^v}{(\pi t)^{1/2}}, & \text{если } \left(\frac{k^2t}{D}\right) \gg 1. \quad (6b) \end{cases}$$

Видно, что при больших временах хроноамперограмма не включает фактор шероховатости и описывается известным уравнением Коттрелла [24], т.е. отвечает сугубо диффузионному контролю процесса на плоском электроде. Это подтверждает линейаризация опытных кривых спада тока обоих покрытий при больших временах (рис. 5а). Их совпадение для двух покрытий различной шероховатости согласуется с тем, что фактор шероховатости не входит в выражение (6б), т. е морфологическая неоднородность уже не оказывает влияния на скорость электродного процесса в данном временном интервале. Используя формулу (6б), по тангенсу угла наклона прямолинейных участков $i, t^{1/2}$ -зависимостей (рис. 5а) рассчитали общее число электронов $n \approx 8$ участвующих в брутто-процессе электровосстановления нитрат-иона, которое согласуется с литературными данными [28–31].

С другой стороны, согласно соотношению (6а), при малых временах хроноамперограмма должна спрямляться в координатах $i - t^{1/2}$, что и

наблюдается в случае обоих исследуемых медных покрытий (рис. 5б). Численным сопоставлением выражения (6а) с начальными участками опытных кривых спада тока с использованием значений фактора шероховатости f_r (табл. 2), общего числа электронов $n = 8$ и коэффициента диффузии $D = 1.85 \cdot 10^{-5}$ см²/с [27] найдены константа скорости стадии переноса заряда k и плотность тока обмена $i_0 = nFkc^V$ (табл. 3).

Таблица. 3. Кинетические параметры электрохимической стадии на медных покрытиях

Параметр	Покрытие № 1 ($f_r = 2.56$)	Покрытие № 2 ($f_r = 1.89$)
Гетерогенная константа скорости k , см/с	$(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
Плотность тока обмена i_0 , мА/см ²	25.5 ± 0.8	16.2 ± 1.5

Сравнение полученных значений показывает, что кинетическая стадия процесса катодного восстановления нитрат-иона на более шероховатом медном электроде характеризуется более высокими значениями константы скорости и плотности тока обмена. Это свидетельствует об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к электродам, характеризующимся более высоким фактором шероховатости.

Важно отметить, что данный вывод получен с учетом нормировки скорости процесса на истинную площадь поверхности в рамках теоретической модели хроноамперометрии электрохимического процесса, протекающего на шероховатом электроде в режиме транспортно-кинетического контроля. Следовательно, выявленное увеличение константы скорости не является кажущимся, так как не обусловлено лишь сугубо геометрическим увеличением габаритной площади поверхности медного электрода.

Возможными причинами роста k и i_0 при переходе от покрытия № 2 к покрытию № 1 могут быть изменение структуры поликристаллического образца с выходом на поверхность более каталитически активных кристаллических граней, увеличение числа активных адсорбционных центров из-за роста доли участков поверхности малой кривизны, рост уровня дефектности поверхности образца. Выявление конкретных причин наблюдаемого повышения электрокаталитической активности медного покрытия не во-

шло в задачи настоящей работы и требует проведения дополнительных исследований.

Использованный в работе подход для определения параметров кинетической стадии позволяет корректно оценить роль морфологической неоднородности в изменении электрокаталитической активности шероховатого электрода, на поверхности которого протекает сложный электрохимический процесс в режиме транспортно-кинетического контроля. В рамках данного подхода количественно учитывается вклад некинетической (диффузионной) стадии в значение скорости изучаемого процесса, а также выделяется сугубо геометрический эффект, связанный только с изменением площади поверхности электрода.

4. Заключение

Гальваностатическим электроосаждением из водных сульфатных растворов с органическими добавками синтезированы медные покрытия с различными значениями фактора шероховатости (2.56 ± 0.02 и 1.89 ± 0.02) и размеров неровностей (средняя шероховатость покрытий 42 ± 4 и 25 ± 2 нм). Электровосстановлению нитрат-иона в кислом водном растворе на обоих полученных покрытиях отвечает интервал катодных потенциалов от -100 до -600 мВ по шкале стандартного водородного электрода. Анализом характеристических параметров вольтамперометрии (потенциала и плотности тока максимума) выявлен нестационарный характер стадии диффузионного переноса, необратимость замедленной электрохимической стадии исследуемого процесса и снижение электродной поляризации на более шероховатом покрытии.

С применением нестационарного метода хроноамперометрии выявлен режим смешанного транспортно-кинетического контроля процесса электровосстановления нитрат-иона в кислой среде при потенциостатической катодной поляризации. Показано, что эффект шероховатости не вносит вклад в кинетику процесса при больших временах, когда контролирующей стадией является нестационарная диффузия NO_3^- -ионов.

В рамках разработанной ранее теоретической модели электрохимического процесса, протекающего в смешанно-кинетическом режиме на шероховатом электроде, показано, что плотность тока, регистрируемая в начальный период получения кривых спада тока, должна быть нормирована на фактор шероховатости. На основа-

нии этого предложен подход для оценки основных кинетических параметров стадии переноса заряда для процесса, протекающего на шероховатых электродах в транспортно-кинетическом режиме. Подход основан на сопоставлении начальных участков экспериментальных кривых спада тока с асимптотическим соотношением, описывающим хроноамперограмму при малых временах.

Применение данного подхода к анализу данных, полученных для двух синтезированных в работе медных покрытий, позволило установить, что гетерогенная константа скорости и плотность тока обмена процесса электровосстановления нитрат-иона увеличиваются с ростом фактора шероховатости. Данный эффект не вызван сугубо геометрическим увеличением истинной площади поверхности электрода, а потому можно сделать вывод об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к более шероховатым электродам.

Заявленный вклад авторов

Вдовенков Ф. А. – проведение исследований, написание текста. Козадеров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Тараканов П. П. – проведение исследований, Фомин П. В. – проведение исследований.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Trasatti S., Parsons R. Interphases in systems of conducting phases (Recommendations 1985). *Pure and Applied Chemistry*. 1986;58(3): 437–454. <https://doi.org/10.1351/pac198658030437>
2. Bard A. J., Inzelt G., Scholz F. (Eds.). *Electrochemical dictionary*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29551-5>
3. Jiang K., Huang Y., Zeng G., Toma F.M., Goddard III W. A., Bell A. T. Effects of surface roughness on the electrochemical reduction of CO₂ over Cu. *ACS Energy Letters*. 2020;5(4): 1206–1214. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00482>
4. Popov K. I., Živković P. M., Nikolić N. D., Branković G. The effect of the electrode surface roughness at low level of coarseness on the polarization characteristics of electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 2010;55(6): 1919–1925. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.085>
5. Xie X., Holze R. Electrode kinetic data: geometric vs. real surface area. *Batteries*. 2022;8(10):146. <https://doi.org/10.3390/batteries8100146>
6. Dobri G., Banu A., Donath C., ... Marcu M. Effect of surface roughness on the electrochemical behavior and corrosion resistance of TiTaNbZrAg alloy with different amounts of tantalum in bulk composition. *Materials*. 2024;17(21): 5217. <https://doi.org/10.3390/ma17215217>
7. Xu R., Jin X., Bi H., Zhang Zh., Li M. Effect of surface roughness on contact resistance and electrochemical corrosion behavior of 446 stainless steel in simulated anode environments for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2024;28: 3087–3098. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05864-z>
8. Kim Y., Yoo M., Moon M. Effects of surface roughness on the electrochemical properties and galvanic corrosion behavior of CFRP and SPCC alloy. *Materials*. 2020;13(18): 4211. <https://doi.org/10.3390/ma13184211>
9. Douglass Jr. E. F., Driscoll P. F., Liu D., Burnham N. A., Lambert C. R., McGimpsey W. G. Effect of electrode roughness on the capacitive behavior of self-assembled monolayers. *Analytical Chemistry*. 2008;80(20): 7670–7677. <https://doi.org/10.1021/ac800521z>
10. Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1-2): 353–376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
11. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons; 2001.
12. Козадеров О. А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 6–21. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/171>
13. Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А. Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>
14. Lebedeva O., Kuznetsova I., Kultin D., ... Kustov L. Efficiency of the electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: do the surface nanostructures play an essential role? *Catalysts*. 2025;15(7): 666. <https://doi.org/10.3390/catal15070666>
15. Pérez-Gallent E., Figueiredo M. C., Katsounaros I., Koper M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2017;227: 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.147>
16. Farina R., D'Arrigo G., Alberti A., ... Libertino S. Copper micro-flowers for electrocatalytic sensing of nitrate ions in water. *Sensors*. 2024;24(14): 4501. <https://doi.org/10.3390/s24144501>
17. Hou T., Shan T., Rong H., Zhang J. Nitrate electroreduction to ammonia over copper-based catalysts. *ChemSusChem*. 2025;18(9): e202402331. <https://doi.org/10.1002/cssc.202402331>
18. Farina R., D'Arrigo G., Alberti A., ... Libertino S. Electrochemical growth of copper crystals on SPCE for

electrocatalysis nitrate reduction. *Nanomaterials*. 2024;14(21): 1704. <https://doi.org/10.3390/nano14211704>

19. Shih Y.-J., Wu Z.-L., Lin C.-Y., Huang Y.-H., Huang C.-P. Manipulating the crystalline morphology and facet orientation of copper and copper-palladium nanocatalysts supported on stainless steel mesh with the aid of cationic surfactant to improve the electrochemical reduction of nitrate and N₂ selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;273: 119053. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119053>

20. Dima G. E., De Vooy A. C. A., Koper M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;554–555: 15–23. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01443-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01443-2)

21. Rosca V., Duca M., De Groot M. T., Koper M. T. M. Nitrogen cycle electrocatalysis. *Chemical Reviews*. 2009;109(6): 2209–2244 <https://doi.org/10.1021/cr8003696>

22. Kozaderov O., Sotskaya N., Yudenkova L., Buylov N., Plina E. Electrocrystallization and morphology of copper coatings in the presence of organic additives. *Coatings*. 2023;13(11): 1896. <https://doi.org/10.3390/coatings13111896>

23. Giri S. D., Sarkar A. Estimating surface area of copper powder: A comparison between electrochemical, microscopy and laser diffraction methods. *Advanced Powder Technology*. 2018;29(12): 3520–3526. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.09.034>

24. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир; 1974. 552 с.

25. Kozaderov O. A., Lozovskii V. V., Vvedenskii A. V. Chronovoltammetry of the anodic dissolution of Ag-Au alloys in nitrate environments. *Protection of Metals*. 2008;44(4): 333–342. <https://doi.org/10.1134/S0033173208040036>

26. Бедова Е. В., Колганова Д. И., Козадеров О. А. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 41–48. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2833>

27. Abir A. Y., Nizam Uddin S. M., Hasan M., ... Hasnat M. A. Cu-electrodeposited gold electrode for the sensitive electrokinetic investigations of nitrate reduction and detection of the nitrate ion in acidic medium. *Results in Chemistry*. 2023;5: 100702. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100702>

28. Butcher D. P., Gewirth D. P. Nitrate reduction pathways on Cu single crystal surfaces: effect of oxide and Cl⁻. *Nano Energy*. 2016;29: 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.024>

29. Bae S.-E., Stewart K. L., Gewirth A. A. Nitrate adsorption and reduction on Cu(100) in acidic solution. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(33): 10171–10180. <https://doi.org/10.1021/ja071330n>

30. Bae S. E., Gewirth A. A. Differential reactivity of Cu(111) and Cu(100) during nitrate reduction in acid electrolyte. *Faraday Discuss*. 2008;140: 113–23; <https://doi.org/10.1039/b803088j>

31. Pletcher D., Poorabedi Z. The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid *Electrochimica Acta*. 1979;24: 1253–1256. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87081-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87081-4)

Информация об авторах

Вдовенков Фрол Александрович, аспирант, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4737-9218>
f.vdovenkov@gmail.com

Тараканов Павел Павлович, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-6901-8772>
tarakanov.pavlik2015@yandex.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, вед. н. с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Фомин Павел Витальевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-7167-7795>
pavel1.fomin@bk.ru

Поступила в редакцию 28.04.2025; одобрена после рецензирования 26.05.2025; принята к публикации 15.09.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.