

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

© 2009 С. В. Ганжа, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию 17.07.2009 г.

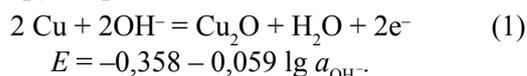
Аннотация. Проведено исследование кинетики формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочном растворе. Установлено, что анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) протекает с заметным диффузионным торможением по твердой фазе. При этом, до наступления диффузионных затруднений, кинетика образования/восстановления Cu₂O определяется адсорбционной (десорбционной) стадией электродной брутто — реакции. Анодное формирование CuO на медном электроде протекает через стадию 3D-нуклеации, протекающую в режиме мгновенной нуклеации. Катодное восстановление оксида Cu(II) является сложным процессом, на конечном этапе контролируемым диффузией.

Ключевые слова: медь, анодное окисление, кинетика, вольтамперометрия, хроноамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки оксидов Cu(I) и Cu(II) интересны не только как основные продукты коррозии меди в нейтральных и щелочных средах [1]. Обладая полупроводниковыми свойствами, они привлекают внимание и как сэндвичевые структуры типа металл/оксид, используемые в различных технологиях [2]. Отмечено, что свойства нанопленок оксидов меди могут заметно отличаться от свойств объемных оксидов, полученных, например, термическим окислением меди [3].

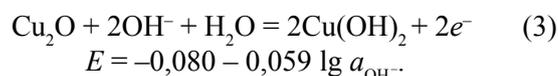
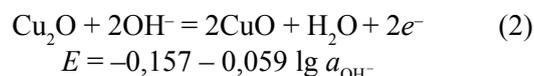
Несмотря на большой объем проведенных исследований, данные по кинетике и маршруту формирования анодного пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Полагают [1, 2, 4—8], что при потенциалах первого максимума на вольтамперограмме сразу формируется Cu₂O по брутто-реакции:



Однако по данным [4—8], этот процесс скорее идет через стадии адсорбции OH⁻ образование интермедиатов типа CuOH_{ads}⁻ и формирование фазы гидроксида меди CuOH, являющейся исходной для перестройки в оксид Cu(I).

Второй максимум на анодной *i*,*E*-зависимости медного электрода обычно связывается с доокис-

лением оксида Cu(I) в соответствии с термодинамически возможными реакциями [9]:



Образование растворимых продуктов в виде купрат-ионов или гидроксокомплексов может служить причиной появления, при определенных условиях, еще одного размытого максимума.

Существование на поверхности медного электрода оксида Cu₂O, покрытого слоем CuO или Cu(OH)₂, подтверждено в [1, 10, 11] методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектропии. В [8] методом рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния также установлено, что внутренний слой анодной пленки состоит из оксида Cu(I), а внешний — из оксида Cu(II). Полагают [12, 13], что первоначально возникает гидроксид Cu(OH)₂, тогда как оксид CuO, несмотря на более отрицательный равновесный потенциал образования, формируется при более положительных анодных потенциалах, что подтверждено соответствующими изменениями в спектрах электроотражения [12], полученных *in situ*. По данным гальваностатических исследований процесса окисления меди в

щелочной среде, вторая ступень стадийного окисления меди также скорее всего связана с образованием гидроксида, а не оксида Cu(II). Тем не менее, с течением времени (или повышением температуры) нестабильное соединение Cu(OH)₂ переходит в CuO, являющийся конечным, устойчивым продуктом второй ступени окисления меди [13].

Относительно кинетики анодного формирования оксидов также существуют различные точки зрения. Например, в [4, 5, 13, 14] отмечено, что рост Cu₂O находится под смешанным диффузионно-кинетическим контролем и несколько зависит от гидродинамических условий. В то же время, по данным [15, 16], лимитирующей стадией процесса анодного образования Cu₂O, является массоперенос через поры формирующейся оксидной пленки.

Еще менее изучена кинетика процессов анодного превращения Cu₂O в CuO или Cu(OH)₂, протекающих, по всей видимости, топохимически; то же относится к стадийной катодной реакции оксид Cu(II) → оксид Cu(I) → Cu. Следует также учитывать, что во всей области потенциалов оксидообразования имеет место анодное доокисление меди на открытых участках ее поверхности или сквозь поры оксидной пленки с образованием растворимых продуктов реакции; сами оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [5].

Цель данной работы — определить основные кинетические закономерности анодного формирования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовали стационарные поликристаллические электроды, изготовленные из меди (чистота 99,99 мас.%), с горизонтально ориентированной плоской рабочей поверхностью. Подготовка поверхности электродов включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO на замше и промывание бидистиллированной водой. Раствор 0,1 М KOH (х.ч.) готовили на бидистиллированной воде и деаэрировали барботажем х.ч. аргона.

Трехэлектродная ячейка выполнена из оргстекла. Анодное и катодное пространства совмещены, вспомогательный электрод — платиновый. Хлоридсеребряный электрод сравнения расположен в отдельном отсеке и соединен с ячейкой посредством капилляра Луггина и солевого моста.

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проведены при помощи потен-

циостата IPC-Compact, сопряженного с ПК. Перед каждым опытом состояние поверхности электрода стандартизировали путем катодной предполяризации в течение 600 с при потенциале $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,9$ В. В ходе получения циклических $i-E(t)$ зависимостей потенциал электрода сканировали от $E_{\text{нач}}$, обычно совпадающего по величине с $E_{\text{акт}}^{\text{к}}$, до $E_{\text{кон}}$ и обратно до $E_{\text{нач}}$; скорость изменения потенциала ν составляла 0,2; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200 и 400 мВ/с. Значения $E_{\text{нач}}$ и $E_{\text{кон}}$ выбирали таким образом, чтобы избежать выделения водорода и кислорода соответственно. В ряде экспериментов по завершении I цикла анодно-катодной поляризации электрод, не извлекая из раствора, подвергали последующим циклам (до 6-ти) в том же режиме. В отдельной серии экспериментов проводилось несколько циклов поляризации с последовательным увеличением значения $E_{\text{кон}}$ (при скоростях сканирования потенциала $\nu = 2; 10$ и 50 мВ/с).

Режим подготовки электрода к потенциостатической поляризации несколько иной. Вначале электрод подвергали катодной предполяризации при $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,9$ В в течение 600 с и последующей шестицикловой анодно-катодной линейной поляризации от $E_{\text{нач}} = -1,0$ В до $E_{\text{кон}} = 0,7$ В, завершая поляризацию при $E_{\text{нач}}$. Затем меняли раствор (чтобы избежать влияния растворимых продуктов окисления меди) и подавали на электрод постоянный анодный потенциал E из области $-0,7 \div 0,2$ В, фиксируя i, t -зависимость.

Потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия. На анодной ветви полной циклической вольтамперограммы, полученной в первом цикле поляризации (рис. 1), в общем случае наблюдаются три максимума тока, обозначаемые как A_1 , A_2 и A_2' . Амплитуда тока в пике A_1 практически не меняется при переходе ко второму и последующим циклам получения вольтамперограммы. В то же время токи в пике A_2 и гораздо более размытом пике A_2' заметно увеличиваются с ростом номера цикла, хотя уже после шести циклов сканирования, проведенного без смены раствора, эффект практически исчезает. Потенциал, отвечающий пику A_1 , не чувствителен к переходу к последующим циклам поляризации, тогда как положение пиков A_2 и A_2' заметно меняется с номером цикла. При этом с переходом от первого ко второму и по-

следующим циклам получения линейных вольтамперограмм потенциал пика A_2 облагораживается, в то время как потенциал пика A_2' , напротив, резко разблагораживается, а сам этот пик фактически вырождается в протяженное плато.

В соответствии с данными [1, 5, 7, 17] и судя по значениям равновесного потенциала E^p для реакции (1), равно $-0,293$ В в $0,1$ М КОН, пик A_1 отвечает формированию Cu_2O . Природа пиков A_2 и A_2' менее ясна. Равновесные потенциалы образования CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равные $-0,092$ и $-0,015$ В соответственно, указывают на возможность образования как оксида, так и гидроксида меди в области потенциалов пика A_2 и, тем более, A_2' . По всей видимости, формирование оксидов $\text{Cu}(\text{II})$ осложняется образованием и хорошо растворимых продуктов анодной реакции; их природа не была нами установлена. Термодинамический анализ, однако, указывает на возможность устойчивого существования $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ и HCuO_2^- .

На катодной ветви циклической вольтамперограммы меди в $0,1$ М КОН всегда фиксируются два четких основных пика — K_1 и K_2 , взаимное расположение которых отвечает стадийному характеру процессов $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}$.

Отметим, что оба катодных пика не меняются по амплитуде и сохраняют свое положение по оси потенциалов по мере увеличения числа циклов сканирования. Однако при этом в области потенциалов $-0,70 \div -1,00$ В катодные токи заметно растут. Эксперимент со сменой раствора в ячейке после проведения пяти последовательных циклов получения анодно-катодных зависимостей (рис. 2)

показывает, что данное увеличение катодных токов связано, как то и предполагалось в [6, 18], с восстановлением накапливающихся в растворе растворимых продуктов ионизации меди, что косвенно подтверждает сам факт их образования. Интересно, что форма анодной ветви вольтамперограммы (в частности, потенциалы пиков A_1 , A_2 и A_2') оказалась, по сути, нечувствительной к смене раствора. Это указывает на то, что какое-либо каталитическое воздействие растворимых соединений $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ на анодные реакции стадийного оксидообразования в щелочной среде не реализуется. Напротив, смена раствора приводит к слабому росту токов в пиках A_1 и A_2 , но не A_2' ; причины подобного поведения здесь не рассматриваются.

По мере увеличения скорости сканирования потенциала анодные токи на протяжении всей циклограммы закономерно возрастают (рис. 3). Отметим, что разделение второго, размытого анодного пика на A_2 и A_2' происходит, если $v \geq 10$ мВ/с; при меньших скоростях сканирования фиксируется лишь пик A_2 . Вне зависимости от v , амплитуда тока в пике A_2 всегда заметно выше, чем в пике A_1 , что полностью согласуется с имеющимися в литературе данными. Форма катодной ветви циклограммы меди в $0,1$ М КОН не меняется по мере увеличения скорости сканирования потенциала, однако токи обоих катодных пиков также повышаются.

Для уточнения соответствия между соответствующими анодными и катодными пиками потенциал реверса $E_{\text{зон}}$ вначале был выбран равным $-0,1$ В. Это обеспечило наличие на циклограмме

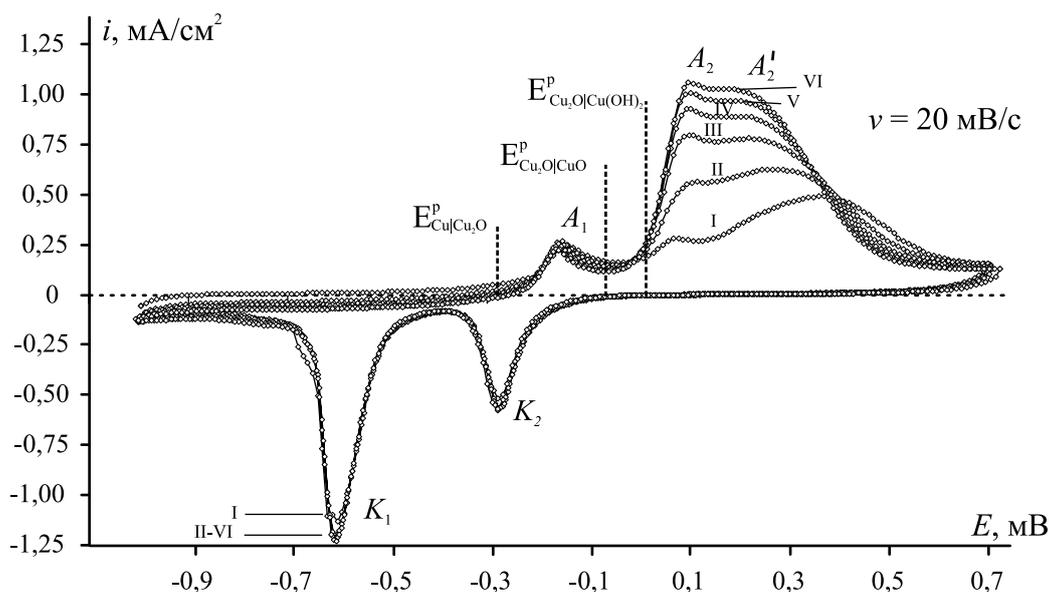


Рис. 1. Многоцикловая вольтамперограмма Cu в $0,1$ М КОН. I—VI — номер цикла поляризации.

одного четкого анодного и, соответственно, катодного максимума, связанного с образованием/восстановлением Cu_2O (рис. 4, сплошная линия). Однако по мере увеличения $E_{\text{кон}}$ катодный пик K_1 последовательно смещается в сторону отрицательных потенциалов. В итоге, при $E_{\text{кон}} = 0,3$ В (рис. 4,

пунктир) положение этого пика уже совпадает с расположением второго (по ходу катодного сканирования) пика, характерного для полной вольтамперограммы, и не меняется в ходе роста $E_{\text{кон}}$ до 0,05 В (рис. 4, штрих-пунктир). Отсюда следует, что обсуждаемый на рис. 1—3 пик действительно

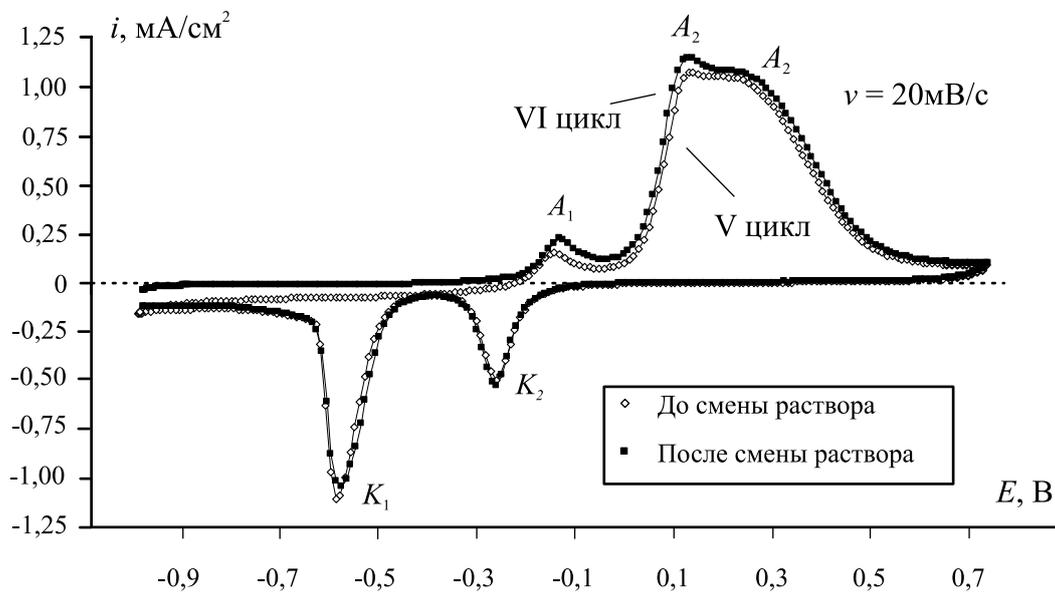


Рис. 2. Изменение вольтамперограммы в результате смены раствора.

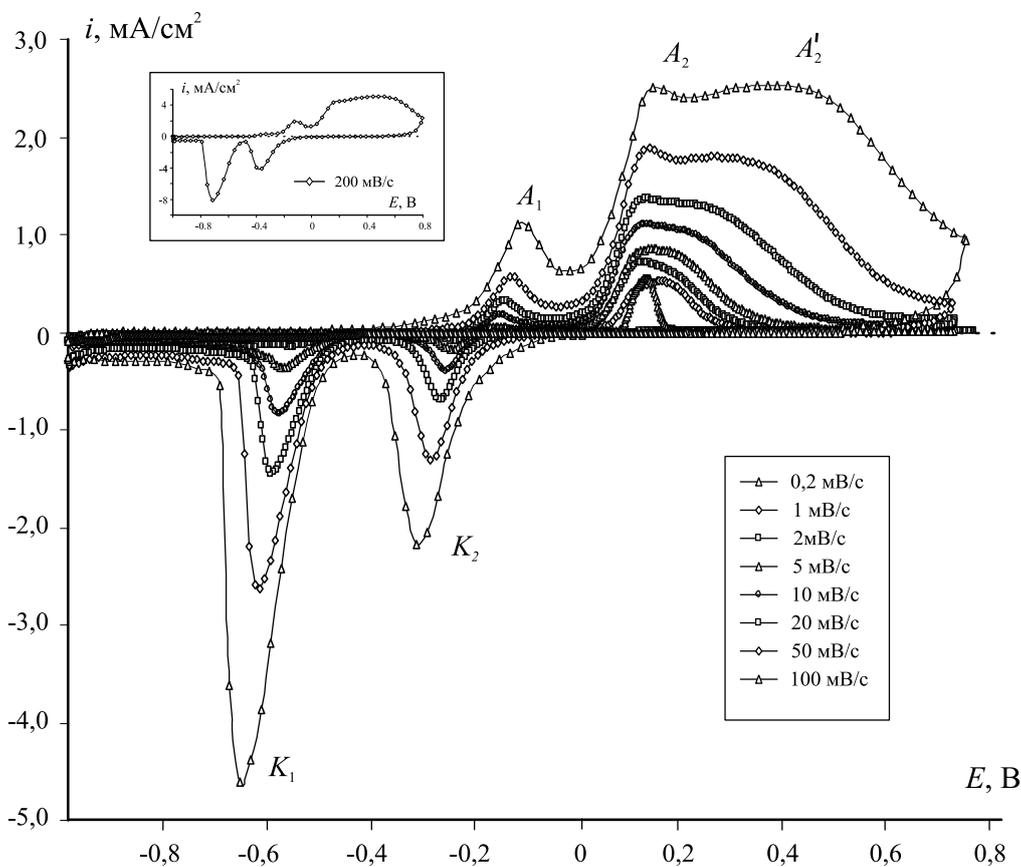


Рис. 3. Вольтамперограммы Cu в 0,1 М КОН при различной скорости сканирования потенциала.

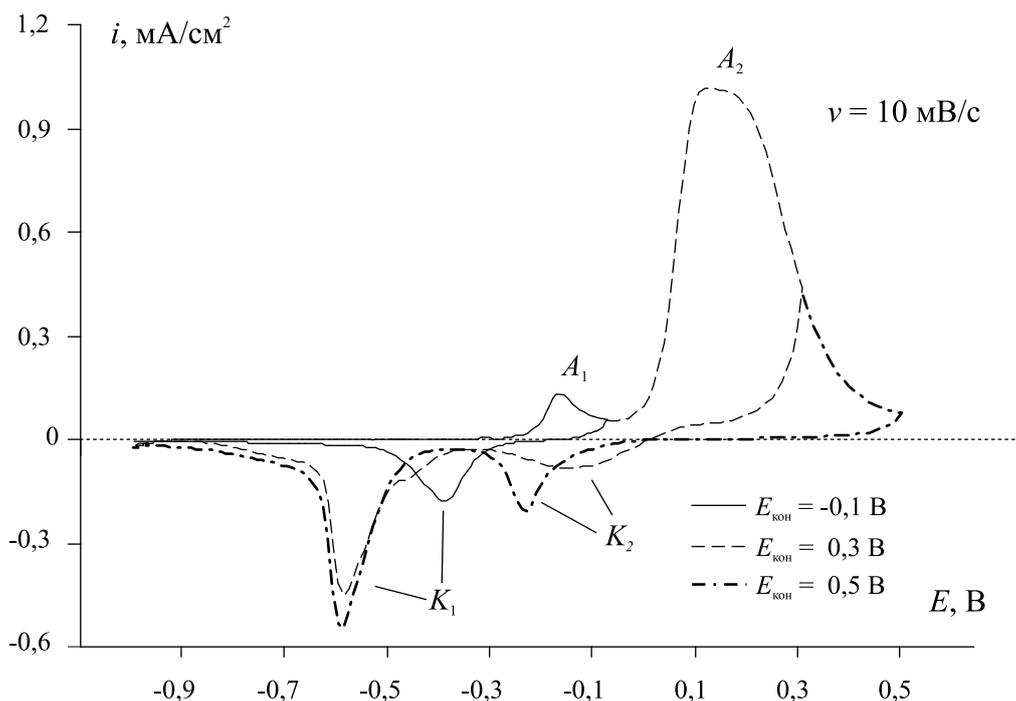


Рис. 4. Влияние $E_{\text{кон}}$ на форму вольтамперограммы (1 цикл) меди в 0,1 М КОН при $\nu = 10$ мВ/с.

характеризует, в основном, процесс восстановления первого анодного продукта — оксида Cu(I) .

Второй катодный пик K_2 на короткой циклической вольтамперограмме становится отчетливо различим только при достижении в анодный полупериод достаточно высоких положительных потенциалов $E_{\text{кон}}$, превышающих 0,3 В, что обеспечивает возможность образования CuO или Cu(OH)_2 . Поэтому можно полагать, что данный пик связан с процессом восстановления оксидных соединений Cu(II) .

Характерно, что по мере увеличения потенциала реверса сканирования, пик K_1 становится все более размытым, а его амплитуда растет. Данное обстоятельство, а также сам факт последовательного разблагораживания потенциала пика K_1 по мере роста $E_{\text{кон}}$, свидетельствуют о том, что в ходе получения полной i, E -зависимости восстановление Cu_2O осложнено восстановлением иных продуктов анодной реакции, как нерастворимых, так и нерастворимых. Поэтому характер изменения тока в пике K_1 от ν , полученный в экспериментах с получением полной циклограммы, в принципе не может служить основой для каких-либо выводов о кинетике процесса $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

Данные о кинетике образования и восстановления оксида Cu(I) можно получить, термодинамически исключив влияние иных труднорастворимых анодных продуктов окисления меди, для чего сле-

дует ограничить область сканирования значением потенциала $E_{\text{кон}} = -0,1$ В. Количественную обработку результатов этих измерений, представленных на рис. 5, осуществляли в рамках двух разных кинетических моделей вольтамперометрии одностадийных Ox, Red -процессов. Первая учитывает, что влияние ν на токи образования и восстановления Cu_2O связано с проявлением транспортных ограничений, обусловленных массопереносом в растворе или твердой фазе [19, 20]. Вторая модель предполагает, что такое влияние обусловлено изменением степени заполнения поверхности реагентом либо продуктом реакции [20—23]. Основные кинетические параметры вольтамперометрии, полученные в рамках этих моделей с учетом обратимости (или необратимости) собственно электрохимической стадии разряда/ионизации и отражающие характер влияния ν на потенциал и ток пика (E_n и i_n соответственно), приведены в табл. 1. Анализировали также полуширину пика ($E_n - E_{n/2}$) (при этом значение $E_{n/2}$ отсчитывали по оси потенциалов в точке, отвечающей $i = i_{n/2}$) и характер связи между E_n и i_n .

Видно, что выявление природы процесса, осложняющего стадию переноса заряда, главным образом возможно лишь по данным о характере зависимости i_n от ν ; остальные параметры гораздо менее чувствительны к выбору модели доминирующих осложнений.

Опытная зависимость пикового анодного тока i_n^a , отвечающего процессу образования Cu_2O , от $v^{1/2}$ (рис. 6а), оказалась линейной, причем она экстраполируется в начало координат, но лишь если $V \leq 50$ мВ/с. Это указывает на то, что в данном интервале скоростей сканирования потенциала формирование оксида Cu(I) осложнено диффузионным процессом, протекающим в объеме твердой фазы, т.к. влияние гидродинамических условий на токи отсутствует. Аналогичное заключение сдела-

но ранее [15, 24] в ходе изучения кинетики анодного окисления меди в растворах универсальной буферной смеси с pH = 11,9, содержащем 0,1 М СГ.

В области повышенных значений v линейность $i_n^a, v^{1/2}$ -зависимости нарушается. Теперь, однако, линейаризуется i_n^a, v -зависимость (рис. 6б), иллюстрируя роль адсорбционных осложнений стадии ионизации. Последние, вообще говоря, могут быть связаны с заполнением поверхности реагентом OH^- , интермедиатом, например — $CuOH_{адс}$, или

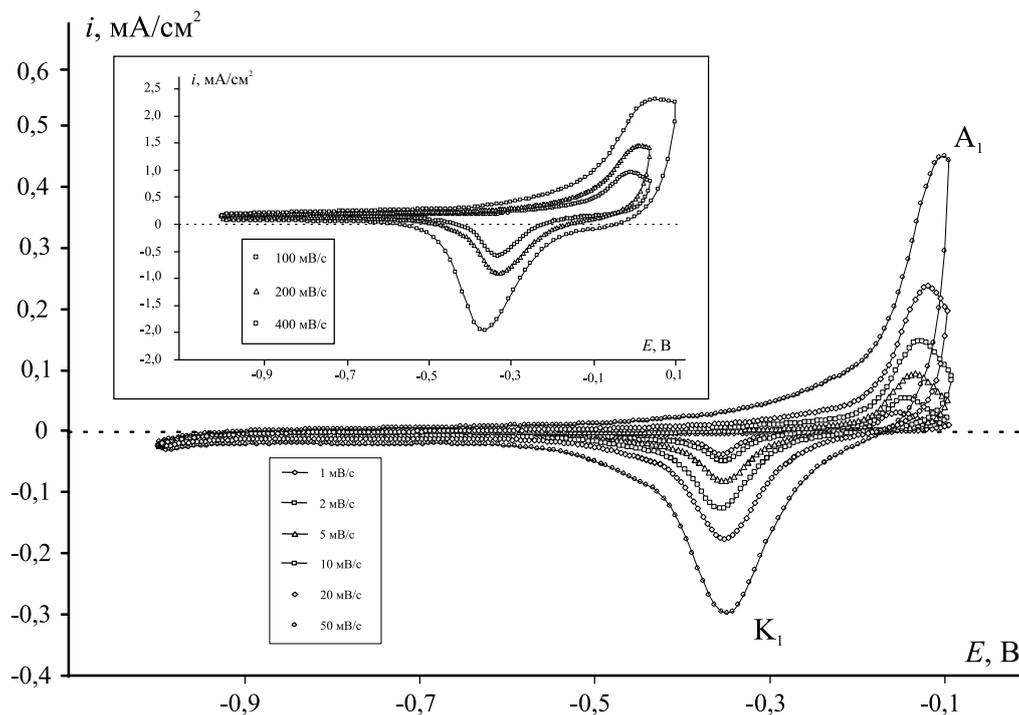


Рис. 5. Вольтамперограммы образования/восстановления Cu_2O при разной скорости сканирования потенциала.

Таблица 1. Критериальные параметры метода линейной хроновольтамперометрии, рассчитанные для коэффициента переноса заряда $\beta = 0,5$ при $T = 298$ К

Осложняющий процесс	Электрохимическая стадия	Параметр			
		$\frac{d \lg i_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg i_n}$	$(E_n - E_{n/2}), B$
Диффузия	Квазиобратима	0,5	0	0	$\frac{0,059}{n}$
	Необратима	0,5	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,048}{\beta n}$
Адсорбция	Квазиобратима	1	0	$\frac{0,059}{n}$	—
	Необратима	1	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,059}{\beta n}$	—

продуктом реакции Cu_2O (вопрос о природе адсорбата, ограничивающего рост скорости ионизации меди по мере увеличения потенциала, в работе не рассматривался).

Данные о характере зависимостей потенциала анодного пика E_n^a от скорости сканирования и величины пикового тока отражены на рис. 7а и б соответственно; наклоны линейных участков этих зависимостей представлены в табл. 2. Как и на зависимости i_n^a от v , вновь можно выделить две характерных области, причем в тех же интервалах скоростей сканирования, где доминируют ослож-

нения со стороны диффузионного переноса или адсорбции. Влияние v на E_n^a четко указывает, что в ходе формирования Cu_2O стадия разряда/ионизации меди не является строго равновесной. В то же время для сугубо необратимого протекания этой стадии параметр $dE_n^a/d\lg V$ должен составлять 0,118 В вне зависимости от модели; найденное значение этого параметра заметно меньше.

Можно предположить, что электродный процесс окисления меди с образованием Cu_2O протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики. На то же указывает сопо-

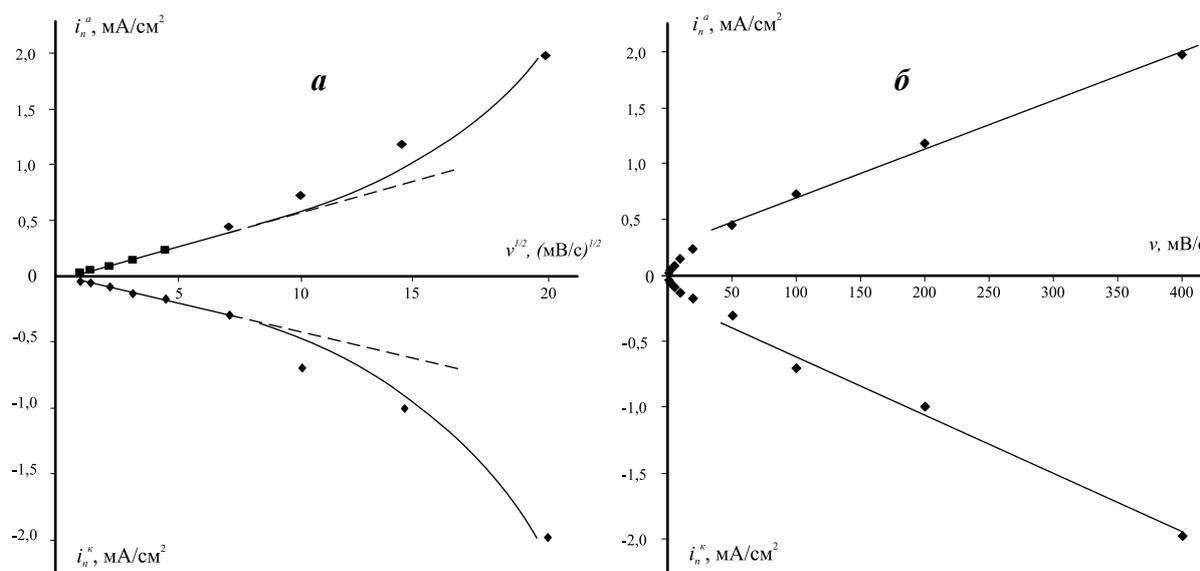


Рис. 6. Зависимости пиковых токов от скорости сканирования потенциала, представленные в критериальных координатах моделей, учитывающих наличие диффузионных (а) и адсорбционных (б) осложнений электрохимической стадии.

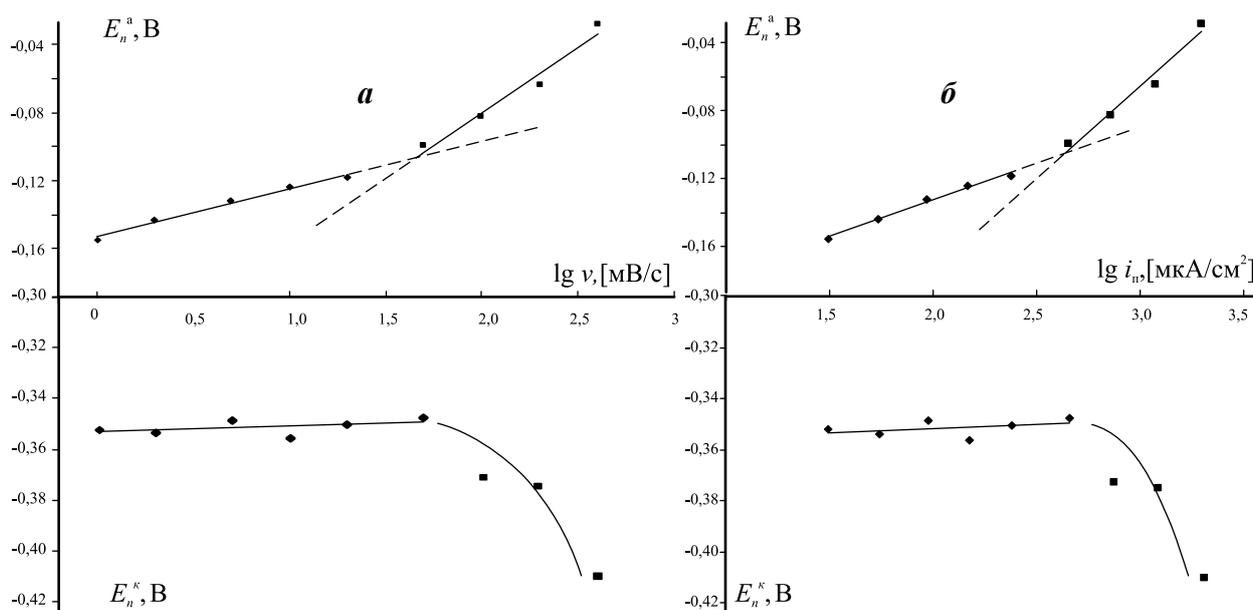


Рис. 7. Влияние скорости сканирования (а) и пикового тока (б) на потенциал пика.

Таблица 2. Экспериментальные значения критериальных параметров метода линейной вольтамперометрии применительно к процессу образования/восстановления оксида Cu(I)

Электродный процесс	Диапазон изменения скорости сканирования	Параметр			
		$\frac{d \lg i_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg i_n}$	$(E_n - E_{n/2}), \text{В}$
Cu → Cu ₂ O	≤ 50 мВ/с	0,5	0,028	0,042	0,02÷0,05
	> 50 мВ/с	1	0,076	0,108	0,07÷0,11
Cu ₂ O → Cu	≤ 50 мВ/с	0,5	0	0	0,02÷0,06
	> 50 мВ/с	1	~1	~0,1	0,06÷0,09

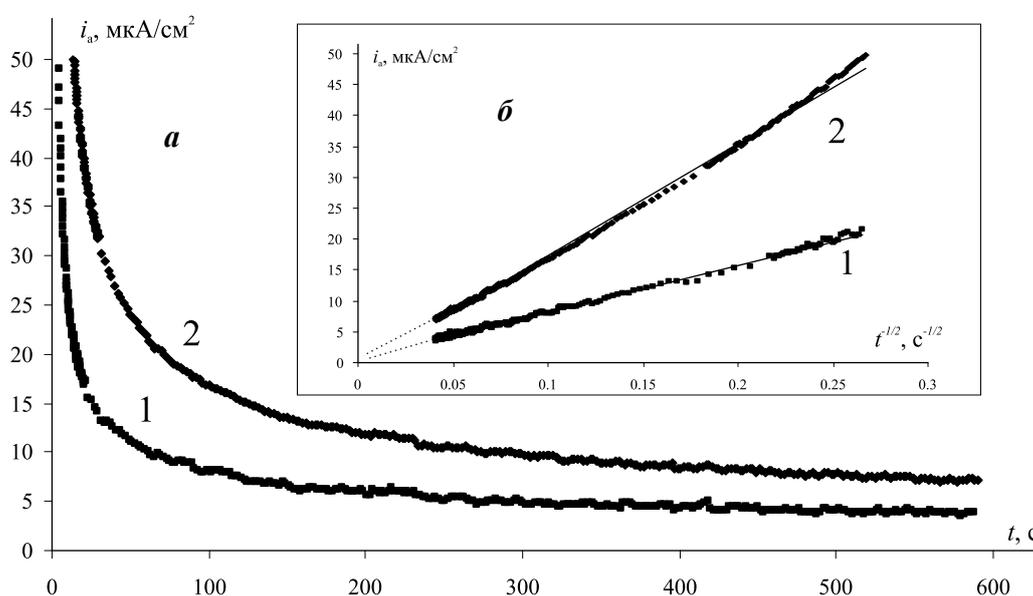


Рис. 8. Анодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,2$ (1) и $-0,1$ В (2) в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

ставление расчетного и опытного значения параметра $dE_n^a/d \lg i_n^a$, а также рассмотрение данных о ширине анодного полупика. Тем не менее, можно заключить, что по мере увеличения v степень необратимости стадии ионизации меди нарастает, о чем свидетельствует сближение значений $dE_n^a/d \lg i_n^a$ и $(E_n - E_{n/2})$ с расчетными величинами этих параметров, составляющими соответственно 0,118 и 0,096 В при $\beta = 0,5$ и $n = 1$.

Несколько более определенной является ситуация с кинетикой восстановления Cu₂O. Отсутствие зависимости потенциала пика E_n^k от v и i_n^k при малых (до 50 мВ/с) скоростях сканирования (рис. 7) указывает не только на квазиобратимость собственно стадии переноса заряда, но и ее осложнение со стороны диффузионного процесса в твердой фазе. Последнее также следует из линейности началь-

го участка графика $i_n^k-v^{1/2}$ (рис. 6а). Однако повышение v приводит к резкому разблагораживанию значений E_n^k , что отражает нарушение обратимости реакции разряда. При этом стадией, осложняющей перенос заряда, становится какая-то адсорбционная (скорее десорбционная) о чем свидетельствует линейаризация теперь уже i_n^k, v -зависимости при повышенных скоростях сканирования потенциала (рис. 6б).

Хроноамперометрия. В области потенциалов, отвечающей пику A_1 на хроноамперограмме меди, наблюдается вначале резкое, а затем гораздо более медленное снижение анодного тока во времени после перехода к режиму потенциостатической поляризации (рис. 8а). Спустя 15—20 секунд с момента ее начала хроноамперограммы (скорректированные на фоновый ток восстановления сле-

дов O_2) спрямляются в коттрелевских координатах $i_a \sim t^{-1/2}$ и экстраполируются в начало координат при $t^{-1/2} \rightarrow 0$ (рис. 8б), иллюстрируя определяющую роль диффузионных затруднений процесса формирования пленки Cu_2O . Влияние адсорбции на скорость этого процесса, ранее выявленное вольтамперметрически при $V > 50$ мВ/с, по всей видимости, проявляется на начальном участке кривой спада тока, обычно искаженном током заряжения ДЭС.

Последовательный рост E до значений, не превышающих 0,05 В, приводит к росту тока, не меняя формы i_a, t -кривых, при этом протяженность линейного участка на $i_a, t^{-1/2}$ -зависимости увеличивается. Однако при достижении области потенциалов пика A_2 , отвечающего формированию CuO , на хроноамперограммах меди уже выявляется четкий нуклеационный максимум (рис. 9а, кривая 1); плотности тока при этом весьма велики.

Проведена обработка начального, до достижения максимума, участка i_a, t -зависимости в критеральных координатах различных феноменологических моделей множественной нуклеации и роста зародышей. Оказалось, что линеаризация хроноамперограмм возможна лишь в координатах $i_a \sim t^{1/2}$ (рис. 9б), отвечающих модели мгновенной нуклеации при контроле роста зародышей диффузионным подводом реагента [25, 26]. Тем не менее, экстраполяции $i_a, t^{1/2}$ -зависимости в начало координат, предсказываемой данной моделью нуклеации, не наблюдается. В данном случае фиксируемый анодный ток, по всей видимости, содержит составляющую, отвечающую протеканию побочных электро-

дных процессов, поправка на которые нами не вводилась.

Интересно, что по мере роста потенциала нуклеационный максимум становится менее выраженным (рис. 9а, кривые 2 и 3), а начиная с $E \geq 0,40$ мВ, не регистрируется, наблюдается лишь быстрый спад тока. По всей видимости, процессы анодного роста зародышей фазы CuO уже столь быстры, что завершаются к началу регистрации i_a, t -зависимости.

Различия в природе анодных продуктов, полученных в ходе окисления Cu в 0,1 М КОН при различных потенциалах, проявляются и в катодных хроноамперограммах. Так, на i_k, t -зависимости, полученной при переключении потенциала с $E = -0,17$ В (образование Cu_2O) на $E_{акт}^k = -0,9$ В, в первые 10 с наблюдается быстрый спад тока (рис. 10а). Судя по величине пропущенного катодного заряда, основная часть оксида восстанавливается в течение этого времени. В последующий период восстановление Cu_2O осуществляется в диффузионном режиме, на что четко указывает спрямление $i_k, t^{-1/2}$ -зависимости и ее экстраполяция в начало координат при $t \rightarrow 0$ (рис. 10б).

При восстановлении оксидного слоя, сформированного при потенциале $E = 0,1$ В, отвечающем формированию CuO , наблюдается более сложная картина (рис. 11а). Первоначальный резкий спад тока приблизительно через 10 с сменяется его стабилизацией, и лишь спустя 80—100 с ток вновь начинает снижаться, но уже гораздо более медленно. Этот участок i_k, t -кривой неплохо спрямляется в коттрелевских координатах (рис. 11б), но не экс-

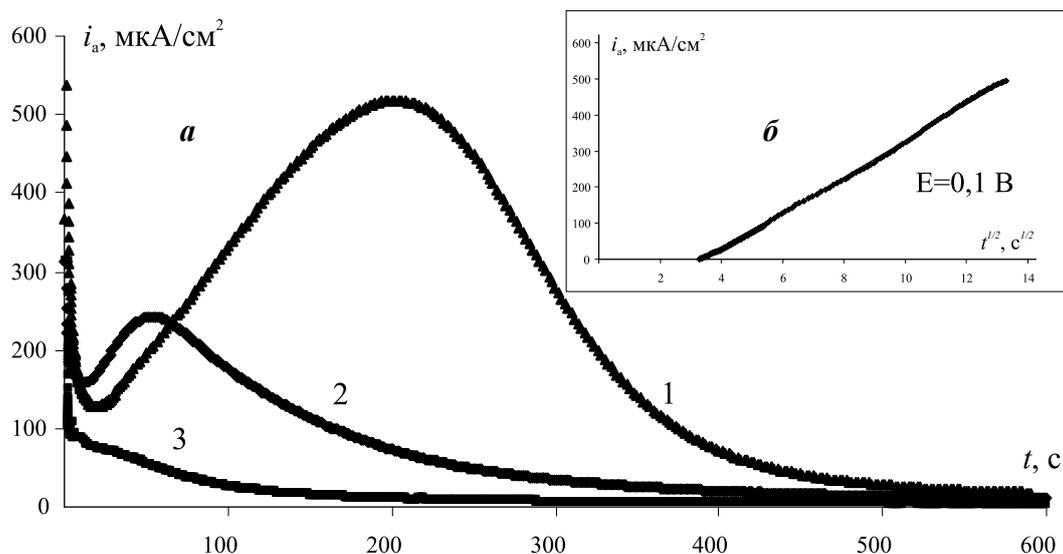


Рис. 9. Анодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = 0,1$ (1), 0,2 (2) и 0,4 В (2).

траполируется в начало координат. По-видимому, процесс восстановления CuO находится под смешанным контролем, в котором присутствует заметная диффузионная составляющая.

ВЫВОДЫ

1. Анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) протекает с заметным диф-

фузионным торможением по твердой фазе. Стадия перехода заряда является при этом кинетически обратимой только в ходе катодного восстановления Cu₂O, причем лишь начальном этапе этого процесса.

2. Кинетика образования/восстановления Cu₂O в области потенциалов, исключающей рост CuO, до наступления диффузионных затруднений опре-

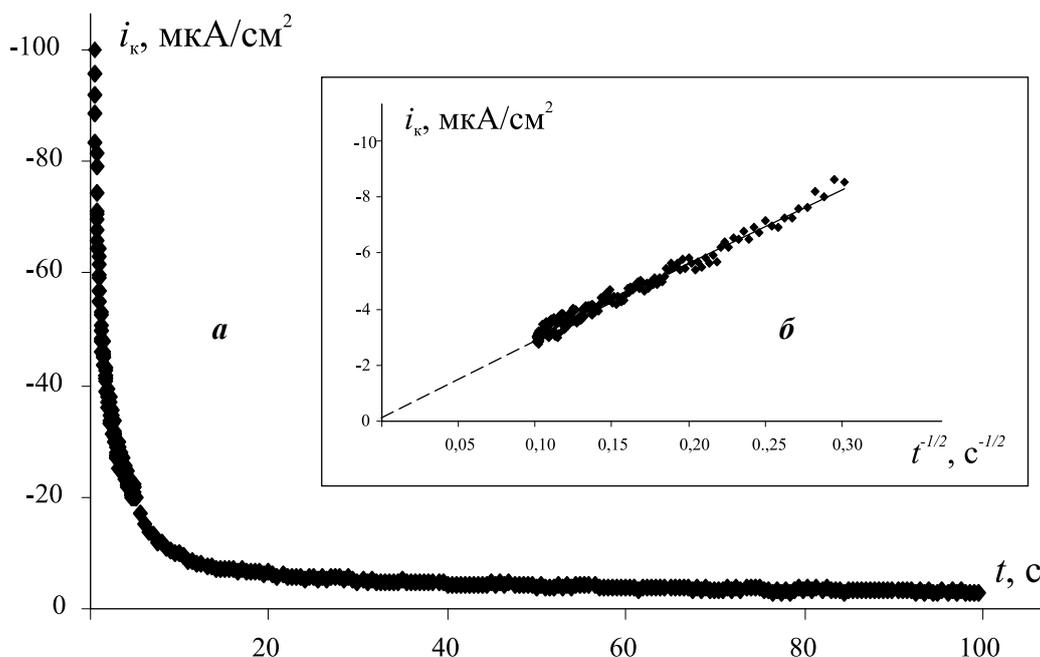


Рис. 10. Катодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,9$ В, полученная после окисления при потенциале $E = -0,17$ В и представленная в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

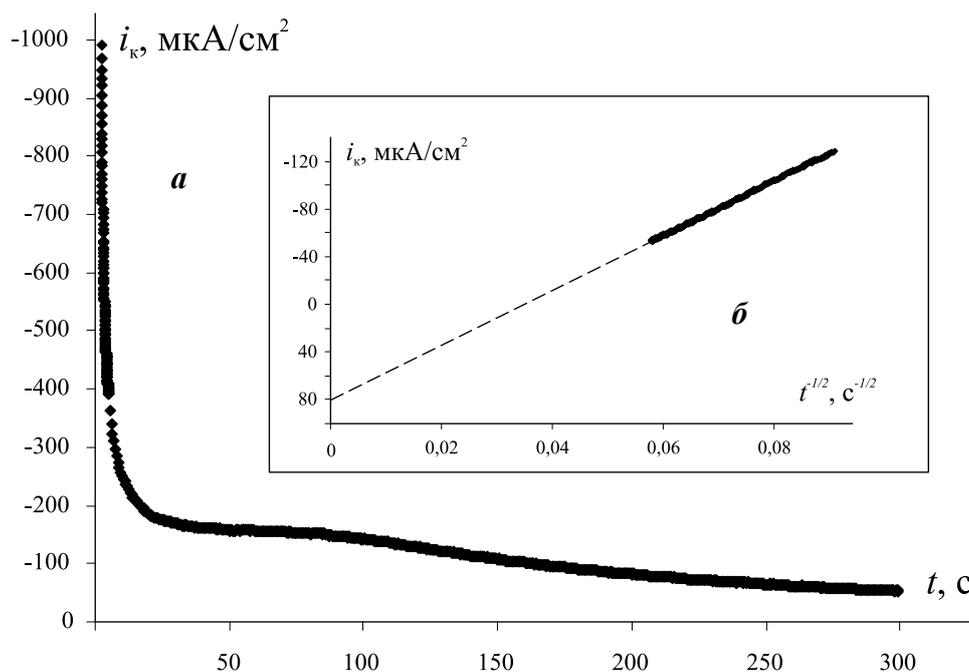


Рис. 11. Катодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,9$ В, полученная после окисления при потенциале $E = -0,1$ В и представленная в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

деляется адсорбционной (десорбционной) стадией электродной брутто-реакции.

3. Анодное формирование CuO на медном электроде протекает через стадию 3D-нуклеации, протекающую в режиме мгновенной нуклеации. Катодное восстановление оксида Cu(II) является сложным процессом, на конечном этапе контролируемым диффузией.

Исследования по теме выполнены в рамках проекта РФФИ 09-03-00554а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strehblow H.H., Titze B.* // J. Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 6. P. 839—850.
2. *Kunze J., Maurice V., Klein L.H., Strehblow H.-H., Marcus P.* // Corrosion Sci. 2004. V. 46. № 2. P. 245—264.
3. *Yatendra S. Chaundhary, Anshul Agrawal, Rohit Shrivastav, Vibha R. Satsangi, SahabDass.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. P. 131—134.
4. *Castro Luna de Medina A.M., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1978. V. 8. № 2. P. 121—134.
5. *Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W.* // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65—80.
6. *Chialvo M.R.G., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. № 2. P. 165—175.
7. *Hampson N.A., Lee J.B., Mac Donald K.J.* // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 165—173.
8. *Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
9. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
10. *Kautek W., Gordon J.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672—2677.
11. *Shoesmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790—799.
12. *Акимов А.Г., Астафьев М.Г., Розенфельд И.Л.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 10. С. 1493—1497.
13. *Abd El Halem S.M., Ateya B.G.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309—319.
14. *Yoshimura T., Imanaka Y., Yamashita M.* // Boshoku gijutsu., Coros. Eng. 1975. V. 24. № 3. P. 117—122.
15. *Грушевская С.Н., Введенский А.В.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
16. *Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N.* // Corrosion Sci. 2003. V. 45. № 10. P. 2391—2413.
17. *Collise V., Strehblow H.H.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
18. *Milosev I., Strehblow H.-H.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 11. P. B517—B524
19. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
20. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Willey, Hamilton, 2001. 833 p.
21. *Bockris J. O'H., Khan S.U.M.* Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach: Plenum Press, New-York, London, 1993. 1114 p.
22. *David K., Gosser Jr.* Cyclic Voltammetry: Simulation and Reaction Mechanisms. VCH — Publishers, New-York, 1994. 155 p.
23. *Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1473—1481.
24. *Грушевская С.Н.* Кинетика анодного растворения Cu, Au-сплавов в условиях образования труднорастворимых соединений Cu(I). Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2000. 200 с.
25. *Fleishmann M., Lax D.J., Thirsk H.R.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 11. P. 3128—3137.
26. *Fleishmann M., Lax D.J., Thirsk H.R.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 11. P. 3137—3147.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: ganzhaser@nm.ru

Грушевская Светлана Николаевна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha Sergey V. — the post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: ganzhaser@nm.ru

Grushevskaya Svetlana N. — assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: alvved@chem.vsu.ru