

4. *Введенский А.В., Морозова Н.Б.* Адсорбция и электроокисление ОН<sup>-</sup> на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. С. 190-203.
5. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II: A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane / H. Angerstein-Kozłowska [et al.] // *Electrochim. Acta*. 1986. V. 31. № 8. P. 1051-1061.
6. *Štrbac S., Adžić R.R.* The influence of pH on reaction pathways for O<sub>2</sub> reduction on the Au (111) face // *Electrochim. Acta*. 1996. V. 41. № 18. P. 2903-2908.
7. *Burke L.D., McRann M.* Thick oxide growth on gold in base // *J. Electroanal. Chem*. 1981. V. 125. P. 387-399.
8. *Angerstein-Kozłowska H. et al.* Electrocatalytic mediation of oxidation of H<sub>2</sub> at gold by chemisorbed states of anions // *J. Electroanal. Chem*. 1990. V. 277. P. 233-252.
9. *Gordon J.S., Jonson D.C.* Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media // *J. Electroanal. Chem*. 1994. V. 365. P. 267-274.
10. *Sun S.-G., Chen A.* Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation – A comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in [1 $\bar{1}$ 0] and [01 $\bar{1}$ ] crystallographic zones // *Electrochim. Acta*. 1994. V. 39. № 7. P. 969-973.
11. *Бобринская Е.В., Введенский А.В., Краценко Т.Г.* Вольтамперометрия Ох, Red-реакции с использованием общего вида изотерм соадсорбции Ох- и Red-форм // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 247-254.
12. *Бобринская Е.В., Введенский А.В., Краценко Т.Г.* Линейная вольтамперометрия Red-Ох процесса с соадсорбцией реагентов // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 376-382.
13. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: fundamentals and applications. Wiley, N. Y., 1980.
14. *Сафронов А.Ю., Кристенсен П.А.* ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 7. С. 869-873.
15. *Habib M.A., Bockris J. O'M.* FT-IR spectrometry for the solid/solution interface // *J. Electroanal. Chem*. 1984. V. 188. P. 287-306.
16. *Дамаскин Б.Б.* Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: МГУ, 1985. 112 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Bobrinskaya E.V., Vvedenskiy A.V., Krashchenko T.G. KINETICS OF OXYGEN ADSORPTION ON POLYCRYSTALLINE GOLD ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

By the methods of linear voltammetry, charging curves, complex potentiostatic pulse and reflectance infrared spectroscopy the adsorption of OH<sup>-</sup> ions on the gold is studied. The presence of five-resistant forms of oxygen is stated: three adsorption Au – OH<sub>ads</sub>, Au – ÖH<sub>ads</sub> and Au – Ö<sub>ads</sub> and two phase: AuO and Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stationary adsorption of different forms of oxygen is described by Temkin isotherm, and kinetics obeys to Roginskiy-Zeldovich equation. Adsorption Ох, Red- oxygen conversion in the systems Au, ÖH | OH<sup>-</sup>; Au, Ö | OH<sup>-</sup> and Au, ÖH | Ö are quasi-equilibrium.

*Key words:* adsorption isotherm; gold; hydroxide ion; IR-spectroscopy; voltammetry.

УДК 544.653.2

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ТОКОВ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ, АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА Cu (I) МЕТОДОМ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ ВДЭСК

© Д.С. Елисеев, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

*Ключевые слова:* анодное растворение меди; анодное оксидообразование; коррозия; хроноамперометрия ВДЭСК.

Методом хроноамперометрии ВДЭСК ток поляризации Cu-электрода разделен на составляющие, отвечающие ионизации меди, анодному образованию оксида и его химическому растворению. Ток оксидообразования снижается во времени при потенциалах роста оксида Cu (I) и увеличивается при потенциалах роста оксида Cu (II). Скорость активного растворения меди увеличивается с ростом потенциала поляризации диска, не проявляя систематической зависимости от времени. Ток химического растворения оксида Cu (I) в целом снижается во времени и с ростом потенциала диска.

### ВВЕДЕНИЕ

Продуктами анодного окисления и коррозии меди в щелочной среде являются ее оксиды и гидроксиды; их появление способно влиять на характер дальнейшего окисления меди [1–2]. Кинетика анодного процесса, особенно на начальном этапе, все еще недостаточно изучена, что в значительной степени связано с трудностями в определении парциальных скоростей процессов, одновременно протекающих при потенциалах образования оксида: активного растворения металла со свободных участков или сквозь поры оксидной пленки, роста фазы оксида, растворения оксидной пленки и т. д.

В [3–4] показана возможность использования многоциклической хроноамперометрии вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭСК) для разделения тока поляризации Ag-электрода на составляющие. Осложняющим обстоятельством, применительно к меди, является возможность ее интенсивного коррозионного окисления с образованием оксида Cu (I), протекающего даже в деаэрированной среде, содержащей лишь следы молекулярного кислорода [5–6].

Цель данной работы – используя возможности методов ВДЭСК и анодной хроноамперометрии в комплексе, раздельно определить парциальные токи активного растворения меди, образования оксида Cu (I) и его химического растворения в щелочной среде.

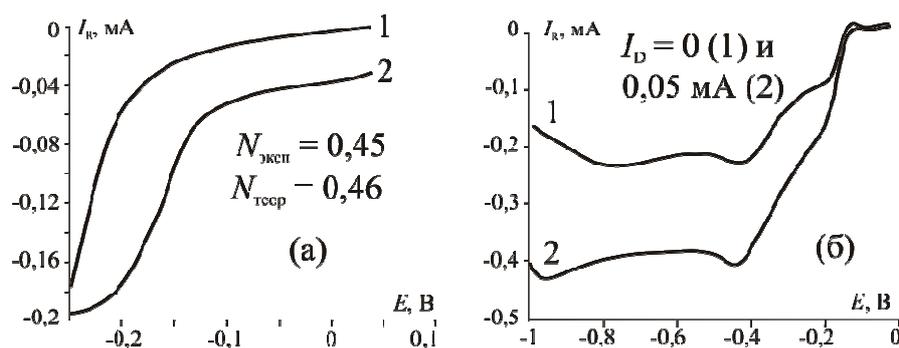


Рис. 1. Вольтамперограмма (1 мВ/с) кольцевого Cu-электрода во время гальваностатической поляризации диска в 0,01 М HCl + 0,1 М KCl (а) и 0,1 М KOH (б)

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вращающийся дисковый электрод, изготовленный из поликристаллической меди (99,99 мас. %), соосно центрирован с тефлоновой прокладкой и медным кольцом толщиной 2,0 мм. Площадь диска  $S_D = 0,18 \text{ см}^2$ , площадь кольца  $S_R = 0,17 \text{ см}^2$ . Подготовка поверхности дискового и кольцевого электродов включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO на замше и промывание бидистиллятом. Затем следовала катодная поляризация в течение 300 с при потенциале  $-1,0 \text{ В}$ , находящемся вне области интенсивного выделения водорода.

Рабочие растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов марки х.ч. и деаэрировали барботажем х.ч. аргона. Исследования выполнены на би-потенциостате IPC-Twin (производство ИФХЭ РАН), сопряженным с ПК, в стандартной трехэлектродной ячейке с совмещенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – оксидномедный, расположенный непосредственно в ячейке. Все потенциалы в работе даны относительно ст.в.э., плотности токов отнесены к видимой поверхности электродов.

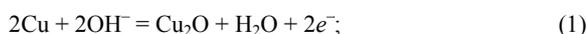
Значение коэффициента улавливания  $N = 0,46$ , рассчитанное по геометрическим размерам диска, кольца и изолирующей прокладки между ними в соответствии с [7], согласуется с экспериментальной величиной (0,45), найденной по предельным диффузионным токам восстановления  $\text{Cu}^+$  на кольцевом Cu-электроде в условиях гальваностатического растворения медного диска в кислом хлоридном растворе (рис. 1а).

Потенциостатическая поляризация дискового электрода осуществлялась с разной продолжительностью  $t_D$  от 10 до 600 с. После отключения дискового электрода продолжали фиксировать ток на кольцевом электроде в течение 600 с. Потенциал кольца  $E_R = -0,5 \text{ В}$  выбран исходя из формы вольтамперограмм кольцевого электрода в щелочном растворе (рис. 1б) в отсутствие поляризации дискового Cu-электрода и при его гальваностатической поляризации ( $I_D = 50 \text{ мкА}$ ).

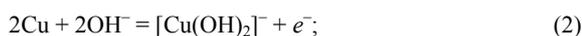
#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если считать, что во время анодной поляризации коррозионное окисление меди подавлено, то на дисковом электроде протекают следующие брутто-реакции:

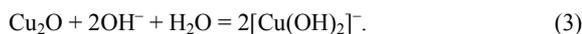
– анодное окисление меди с образованием оксида Cu (I):



– активное анодное растворение меди сквозь оксидную пленку или на участках, свободных от оксида:



– химическое растворение оксида Cu (I):



Таким образом, общий ток диска  $I_D$  во время поляризации (при  $t < t_D$ ) складывается из фарадеевских токов анодного окисления меди  $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}$  по (1) и активного анодного растворения меди  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}$  по (2). После отключения поляризации (при  $t > t_D$ ) на диске может протекать лишь химический процесс (3), характеризующийся потоком  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}$ :

$$I_D(t) = \begin{cases} [I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}(t) + I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}(t)] & (t \leq t_D) \\ 0 & (t > t_D) \end{cases} \quad (4)$$

Реакции, протекающие на кольцевом электроде при выбранном потенциале  $E_R$ , представлены электрохимическим восстановлением гидроксикомплексов меди, возникающих по разным каналам:



В условиях потенциостатической поляризации дискового электрода ( $t \leq t_D$ ) ток  $I_R(t)$  на кольцевом электроде отражает процессы (1) и (3), а после отключения – только процесс (3):

$$\frac{I_R(t) - I_R^{\text{фон}}(t)}{N} = \begin{cases} [I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}(t) + I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}(t)] & (t \leq t_D) \\ I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}(t) & (t > t_D) \end{cases} \quad (6)$$

Здесь  $I_R^{\text{фон}}(t)$  – фоновый ток на кольцевом электроде.

Поскольку ток в момент отключения характеризует  $I_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{хим}}(t_D)$ , то сопоставляя ток на кольце до и после отключения, по (6) можно найти скорость активного анодного растворения меди  $I_{\text{Cu}/\text{Cu}^+}^{\text{ан}}(t_D)$ . И, наконец, зная ток на дисковом электроде в ходе поляризации, по (4) определяется ток анодного оксидообразования  $I_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}(t_D)$ . Меняя длительность поляризации дискового электрода, можно найти скорости всех трех процессов при разных  $t_D$  и построить, таким образом, их зависимости от времени.

В связи с этим обратимся к развитым в [8, 9] представлениям о величине термодинамической активности солевой или оксидной фазы, находящейся на инородной подложке. Активность оксида Cu (I) в ходе поляризации определяется общей формулой:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} \times \left\{ 1 - \exp[-\gamma \cdot (q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{хим}}(t) + q_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}(t) - q_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{хим}}(t))] \right\} \quad (7)$$

Здесь  $\gamma$  – коэффициент, зависящий от природы оксида и подложки, структуры оксида и иных факторов, а  $q_i$  – удельные заряды, отвечающие тому или иному парциальному процессу.

После отключения анодной поляризации активность  $\text{Cu}_2\text{O}$  падает из-за химического растворения оксида по реакции (3). Тем не менее, если возможен коррозионный маршрут роста оксидной пленки, то не исключено некоторое увеличение активности после отключения поляризации электрода. Рассмотрим отдельно два возможных случая.

**Случай А** реализуется, когда к моменту  $t_D$  оксид достигает достаточной толщины в ходе анодной поляризации, и его активность  $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty} = 1$  уже к моменту выключения тока на диске. После отключения поляризации химическое растворение оксида идет быстрее, чем коррозионное образование, а потому  $I_R(t)$  снижается:

$$I_R(\tau) = \frac{I_R(0)}{1 + \bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{эф}} \tau} \quad (8)$$

где  $\bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{эф}}$  – эффективная константа скорости растворения оксида.

При выполнении условия  $\bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{эф}} \tau \ll 1$  уравнение (8) линеаризуется в полупологарифмических координатах:

$$\ln I_R(\tau) = \ln I_R(0) - \bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+}^{\text{эф}} \tau \quad (9)$$

**Случай В** реализуется, если к моменту  $t_D$  значение  $a_{\text{Cu}_2\text{O}}(t_D) < a_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\infty}$ , т. е. не достигает единицы. Теперь коррозионный оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  после отключения поляризации будет расти быстрее, чем растворяться. При этом какое-то время количество ионов  $\text{Cu}^+$ , поступающих в раствор, нарастает во времени, вызывая увеличение

тока на кольцевом электроде. Соответствующий численный анализ значительно усложняется и здесь не приводится.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Линейная вольтамперометрия.** На вольтамперограмме Cu-диска (рис. 2) наблюдаются два характерных пика ( $A_1, A_2$ ), отвечающие формированию оксидов Cu (I) и Cu (II). При потенциалах второго максимума возможно не только появление оксидной пленки, но и образование растворимых продуктов окисления меди. Таким образом, вольтамперограмму можно разделить на три характерные области потенциалов: область I, где анодное оксидообразование невозможно; область II роста  $\text{Cu}_2\text{O}$  и область III совместного роста оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ .

Пока скорости анодного растворения Cu-диска невелики, токи на кольце тоже пренебрежимо малы. Вплоть до потенциалов начала второго максимума наблюдается медленный монотонный рост тока кольца. Далее на диске становится возможным образование оксидной пленки Cu (II) и растворимых продуктов окисления меди. Поэтому на кольце наблюдается вначале рост тока, а затем его постепенное уменьшение из-за покрытия поверхности оксидной пленкой и снижения потока растворимых продуктов от диска к кольцу.

**Хроноамперометрия.** Для хроноамперометрических исследований были выбраны потенциалы  $E_D$ , отвечающие различным характерным областям вольтамперограммы диска и отмеченные стрелками на рис. 2.

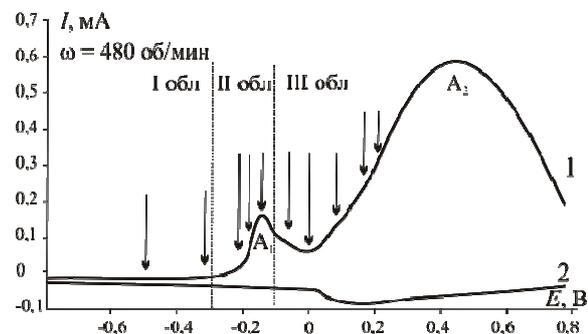


Рис. 2. Вольтамперограмма Cu-диска при 10 мВ/с (1) и токи Cu-кольца (2) при  $E_R = -0,5$  В в 0,1 М КОН

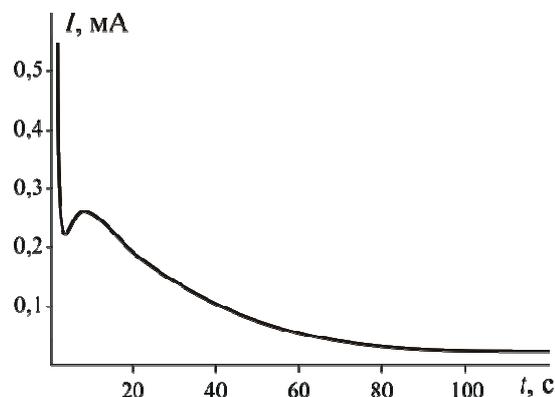


Рис. 3. Хроноамперограмма дискового электрода в 0,1 М КОН при  $E_D = -0,12$  В

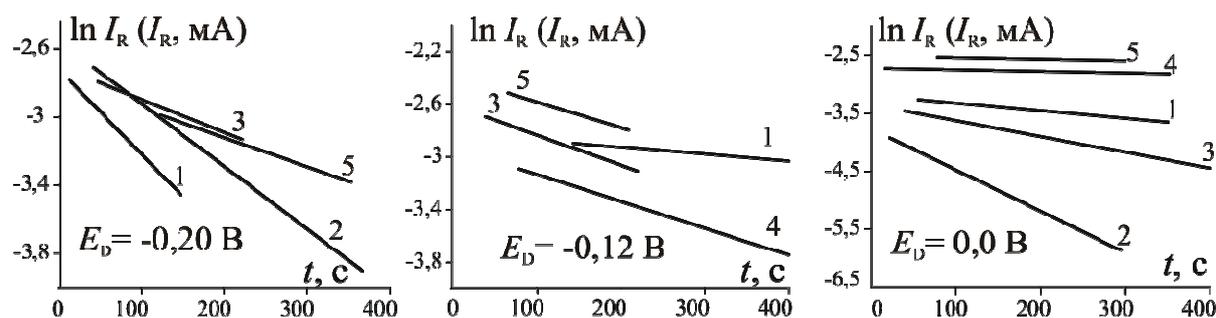


Рис. 4. Хроноамперограммы кольцевого электрода в координатах (9) при  $t_D = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 60 (4) и 120 с (5)

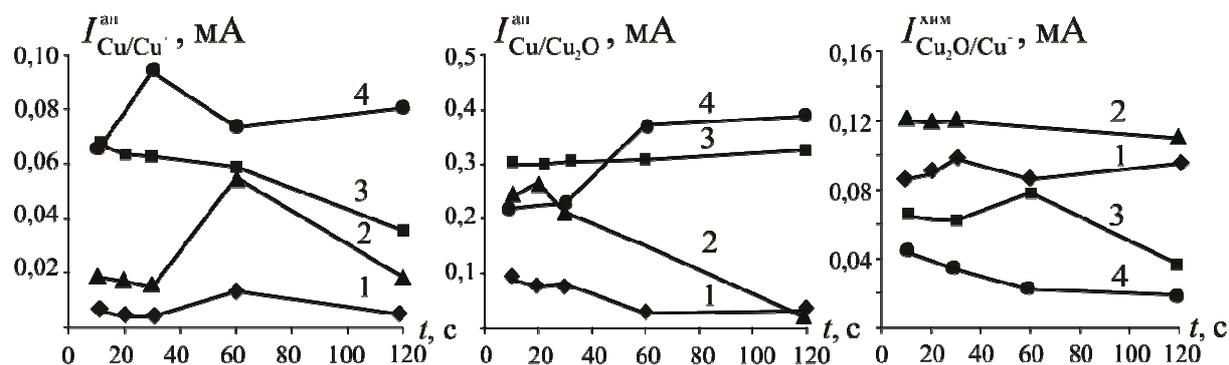


Рис. 5. Зависимости тока активного растворения меди  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}$ , тока образования оксида  $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}$  и его химического растворения  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}$  от времени при  $E_D = -0,17$  (1),  $-0,05$  (2),  $0,10$  (3) и  $0,20$  В (4)

Почти при всех потенциалах и временах с равной долей вероятности наблюдались две противоположные по физическому смыслу ситуации, отраженные в теоретической части.

Ограничимся рассмотрением ситуаций, отвечающих случаю А. При потенциалах области I на диске фиксируются лишь невысокие катодные токи, быстро спадающие практически до нуля. При более положительных потенциалах, находящихся в области II вольтамперограммы, на диске уже регистрируются анодные токи, амплитуда которых увеличивается с ростом потенциала поляризации диска. При  $-0,12$  В уже удается наблюдать нуклеационный максимум (рис. 3), сохраняющийся и при более положительных потенциалах, включая значения из области III.

После отключения поляризации зависимость тока кольца от времени надежно спрямляется в координатах  $\ln(I_R) - t$  (рис. 4). В соответствии с уравнением (9) наклон полученных зависимостей определяет эффективную константу скорости растворения оксида  $\bar{k}_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{эф}}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – ток химического растворения оксида  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}$  на момент отключения поляризации диска. Далее по (6) можно рассчитать ток активного растворения меди  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}$ , а затем по (4) – ток, характеризующий анодное образо-

вание  $\text{Cu}_2\text{O}$ , т. е.  $I_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^{\text{ан}}$ . Зависимости парциальных токов от времени, полученные при различных  $t_D$ , представлены на рис. 5 для нескольких потенциалов.

При всех потенциалах диска в общем анодном токе поляризации преобладает ток оксидообразования. По транзидентам данного парциального тока можно проследить переход от II к III области потенциалов. Так, при  $E_D = -0,17$  и  $-0,05$  В ток оксидообразования снижается во времени, а при  $E_D = 0,10$  и  $0,20$  В уже возрастает. Ток активного растворения меди примерно на порядок меньше по сравнению с токами оксидообразования. Величина  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}$  заметно увеличивается с ростом  $E_D$ , не проявляя систематичности зависимости от времени. Скорость (в токовых единицах) химического растворения оксидной пленки  $I_{\text{Cu}_2\text{O/Cu}^+}^{\text{хим}}$  характеризуется значениями примерно того же порядка, что и  $I_{\text{Cu/Cu}^+}^{\text{ан}}$ , и в целом снижается с ростом потенциала диска и во времени. При этом эффективная константа процесса химического растворения оксида проявляет весьма характерную, полиэкстремальную зависимость от потенциала (рис. 6), во многом повторяющую вольтамперограмму меди. Действительно, можно наблюдать два максимума константы при потенциалах пиков  $A_1$  и  $A_2$ , а также выход на третий максимум, отвечающий минимуму тока на вольтамперограмме.

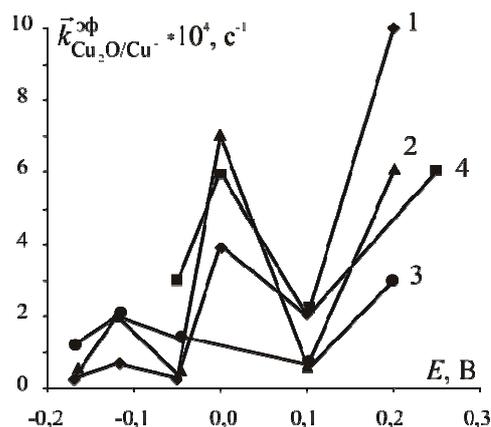


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости растворения оксида от потенциала при  $t_D = 10$  (1), 30 (2), 60 (3) и 120 с (4)

### ВЫВОДЫ

1. Методом хроноамперометрии ВДЭсК ток поляризации дискового Cu-электрода в щелочной среде разделен на отдельные составляющие, отвечающие парциальным процессам ионизации меди  $I_{Cu/Cu^+}^{ан}$ , анодного образования оксида  $I_{Cu/Cu_2O}^{ан}$  и его химического растворения  $I_{Cu_2O/Cu^+}^{хим}$ . При всех потенциалах диска преобладает  $I_{Cu/Cu_2O}^{ан}$ . Осложняющим фактором является коррозия меди с образованием оксида Cu(I), протекающая в деаэрированном щелочном водном растворе.

2. Характер изменения тока кольцевого электрода ВДЭсК после прекращения поляризации диска определяется двумя основными процессами: коррозионным доокислением меди с образованием  $Cu_2O$  и химическим растворением  $Cu_2O$  с образованием гидратированных катионов  $Cu^+$ .

3. Скорость анодного растворения меди сквозь поры оксида, характеризуемая величиной  $I_{Cu/Cu^+}^{ан}$ , увеличивается с ростом потенциала поляризации диска, ее изменения во времени несистематичны. Характер изменения тока оксидообразования  $I_{Cu/Cu_2O}^{ан}$  во времени

зависит от потенциала диска: при потенциалах области II ток снижается, а при потенциалах области III – увеличивается. Ток химического растворения оксида Cu(I)  $I_{Cu_2O/Cu^+}^{хим}$  в целом снижается как во времени, так и с ростом потенциала диска.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Metallurgy, 1984. 400 с.
3. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А. Циклическая хроноамперометрия ВДЭК как метод разделения токов ионизации серебра, образования  $Ag_2O$ , его химического растворения в щелочной среде // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 8. С. 1010-1018.
4. Vvedenski A.V., Grushevskaya S.N., Kudryashov D.A. Multicycle chronoammetry of RRDE in the investigation of the anodic oxide formation // Corrosion Science. 2008. V. 50. P. 583-590.
5. North R.F., Pryor M.J. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys // Corr. Sci. 1970. V. 10. № 5. P. 297-311.
6. Ганжа С.В., Максимова С.Н., Грушевская С.Н. и др. Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 164-175.
7. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 248 с.
8. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972. 192 с.
9. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Eliseev D.S., Grushevskaya S.N., Vvedenskiy A.V. DIVISION OF PARTIAL RATES OF COPPER IONIZATION, ANODIC OXIDE FORMATION AND CHEMICAL DISSOLUTION OF Cu (I) OXIDE BY CHRONOAMMETERY OF RRDE

The method of RRDE chronoammetry is used to divide the polarization current of Cu-electrode into components, corresponding to copper ionization, anodic formation and chemical dissolution of Cu (I) oxide. Oxide formation current decreases with time at potentials of Cu (I) oxide growth and increases at potentials of Cu (II) oxide growth. The rate of copper active dissolution increases with potential of disk polarization. It does not reveal a systematic dependence on time. The current of oxide Cu (I) chemical dissolution generally decreases with time and disk potential.

*Key words:* anodic dissolution of copper; anodic oxide formation; corrosion; RRDE chronoammetry.