

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕДИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРО- И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Д. С. Елисеев, С. Н. Грушевская, Л. И. Абакумова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 09.09.2013 г.

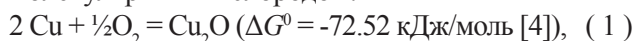
Аннотация. Показана возможность обнаружения оксидной пленки на поверхности меди *in situ* методом измерения фотопотенциала. Рассчитана эффективная константа коррозионного окисления меди в деаэрированной щелочной среде в различных условиях предварительной поляризации по данным кулонометрии и хронотенциометрии с синхронной регистрацией фотопотенциала. Установлено, что переход от поли- к монокристаллической поверхности существенно замедляет коррозионное окисление меди следами растворенного кислорода.

Ключевые слова: поликристаллическая медь, монокристаллы меди, оксидообразование, коррозия, фотопотенциал.

Abstract. It was shown the possibility to reveal an oxide film on copper surface by *in situ* method of photopotential measurements. An effective constant of the rate of copper corrosion in the deoxygenated alkaline solution under different conditions of the preliminary polarization by the data of coulometry and chronopotentiometry with a synchronous registration of photopotential was calculated. It was established that the transition from polycrystalline surface to single crystals sufficiently decelerates copper corrosion by the traces of dissolved oxygen.

Key words: polycrystalline copper, copper single crystals, oxide formation, corrosion, photopotential.

В воде и водных растворах медь подвержена электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией [1-3]. Не исключено и сугубо химическое взаимодействие меди с растворенным молекулярным кислородом:



Рост пленки Cu_2O по (1) происходит по параболическому закону при низких концентрациях кислорода (< 0.4 мг/л), и по логарифмическому – при более высоких (> 4 мг/л) [5]. Отмечено [6], что если в сухом воздухе при 40°C за 66 часов образуется пленка Cu_2O толщиной 15 нм, то в дистиллированной воде в аналогичных условиях толщина пленки увеличивается до 50 нм.

Продуктами анодного окисления и коррозии меди в щелочной среде являются ее оксиды и гидроксиды, проявляющие полупроводниковые свойства. Именно поэтому достаточно простым экспрессным методом обнаружения оксидной фазы на поверхности металлического электрода может служить измерение фотопотенциала E_{ph} или фототока i_{ph} [7-10]. Сам факт возникновения фото-

отклика при освещении электрода свидетельствует о наличии на его поверхности полупроводниковой пленки. Измерение фотопотенциала было использовано для обнаружения оксида меди при получении оксидных слоев осаждением из Cu(II) -содержащих растворов [9], а также для обнаружения оксида серебра при селективном растворении сплавов Ag-Au [10]. Положительный фотопотенциал возникает в пленках с р-типом проводимости, а отрицательный – в пленках с n-типом. Амплитуда фотопотенциала определяется толщиной оксидной пленки L , а также особенностями ее стехиометрии, микроструктурного состояния и электронного строения [11]. Кроме того, данные по изменению E_{ph} во времени позволяют выявить кинетику начального этапа коррозионного роста оксида [7, 8], что важно для решения многих коррозионных проблем.

Цель данной работы – определение коррозионной устойчивости меди в деаэрированной щелочной среде фотоэлектрохимическим методом. Соответствующие эксперименты проведены на поли- и монокристаллических медных электродах. Зависимость электрохимических свойств

меди от кристаллографической ориентации грани фрагментарно изучена в ряде работ [12-16]. Специфика проявляется, прежде всего, в различном количестве и распределении поверхностных атомов при переходе от одной кристаллической грани к другой. Координационное число атомов составляет 9 - для грани (111), 8 - для грани (100), 7 или 11 - для грани (110). Атомная плотность меняется от $1.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ - для грани (111) [12] до $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ - для грани (001) [13], что в конечном счете приводит к различному строению границы между твердой поверхностью и жидкой фазой для разных граней монокристаллов меди.

Квантово-химические расчеты [14] показывают, что энергия адсорбции гидроксил-ионов в водной среде уменьшается в ряду: (100) > (110) > (111). Соответственно длина связи металл-кислород увеличивается в этой же последовательности. Замена адсорбирующегося иона гидроксила на хлор-ион приводит уже к иной последовательности энергий адсорбции [15]: (011) > (111) > (001). Соответственно, структурные параметры оксидных пленок и даже процесс их формирования могут зависеть от кристаллографической ориентации подложки. Таким образом, можно ожидать значительных изменений и в коррозионном поведении меди при переходе от поли- к монокристаллической структуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов использовали стационарные электроды, изготовленные из поликристаллической меди (99.99% масс.) и монокристаллической меди (99.999% масс.), ориентированной гранями (100), (110) и (111). Образцы монокристаллов меди изготовлены фирмой «Materials Technology & Crystals for Research, Development and Production» (Juelich, Германия) по методу Чохрального с точностью ориентирования поверхности 2° .

Подготовка поверхности электродов включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO на замше и промывание бидистиллятом. Для снятия механически деформированного поверхностного слоя монокристаллы подвергались дополнительной химической полировке в смеси равных объемов концентрированных азотной, ортофосфорной и уксусной кислот и повторно промывались бидистиллированной водой [17].

Рабочие растворы 0.1 М КОН готовили на бидистиллированной воде из реактивов марки х.ч. и деаэрировали барботажем х.ч. аргона.

Особенности конструкции ячейки и установки для измерения фотопотенциала [18] изложены в [7, 8]. В качестве источника УФ-освещения использован светодиод «LIGITEK» с длиной волны $\lambda = 400 \text{ нм}$. Мощность светового потока, измеренная при помощи болометра ИМО-2Н, поддерживалась равной $7.12 \cdot 10^{15} \text{ фотон см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Измерения фотопотенциала проводили в режиме «открытой цепи» в различных условиях предварительной поляризации электрода:

а) предварительная поляризация отсутствует;

б) предварительная катодная поляризация при потенциале $E = -1.0 \text{ В}$ в течение 10 мин для восстановления следов оксидов и стандартизации состояния поверхности;

в) катодная поляризация при $E = -1.0 \text{ В}$ в течение 10 мин с последующей анодной поляризацией в диапазоне потенциалов от $-0.7 \div 0.2 \text{ В}$. Продолжительность анодной поляризации определялась величиной заряда, который необходимо пропустить через электрод.

Все электрохимические исследования выполнены на потенциостате IPC-Compact, сопряженном с ПК. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, а плотности тока нормированы на геометрическую поверхность.

Измерение фотопотенциала вели в течение 60 минут, затем удаляли растворимые продукты окисления меди, меняя раствор. Смену раствора проводили в атмосфере аргона, чтобы избежать самопроизвольного окисления меди кислородом воздуха. После заполнения ячейки свежим раствором проводили катодное восстановление электродной поверхности при $E = -0.9 \text{ В}$ в течение 10 минут. Среднюю толщину оксидной пленки L рассчитывали по катодному заряду Q_k или удельному заряду q_k :

$$L = \frac{AQ_k}{zFS\rho} = \frac{A}{zF\rho} q_k, \quad (2)$$

где A – молярная масса оксида; $z = 2$ – число электронов; $F = 96485 \text{ Кл/моль}$; S – площадь электрода; $\rho = 6.1$ или 6.4 г/см^3 – плотность оксидов Cu_2O или CuO .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вольтамперометрия образования и восстановления оксидов на поли- и монокристаллической меди. Характерные области существования различных продуктов анодного окисления меди в 0.1 М КОН отражены на вольтамперограмме (рис. 1). Форма циклических вольтамперограмм,

полученных на меди в широкой области потенциалов, заметно не изменяется при переходе от поли- к монокристаллическим электродам. Первый анодный максимум A_1 , с учетом данных [12, 13, 16, 19, 20] и его расположения относительно равновесного потенциала $E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e = -0.295 \text{ В}$, отвечает окислению меди до оксида или гидроксида Cu(I) . При потенциалах второго раздвоенного пика (A_2 и A'_2) термодинамически возможно формирование оксида и гидроксида Cu(II) , а также растворимых соединений меди; имеет место и формирование Cu_2O .

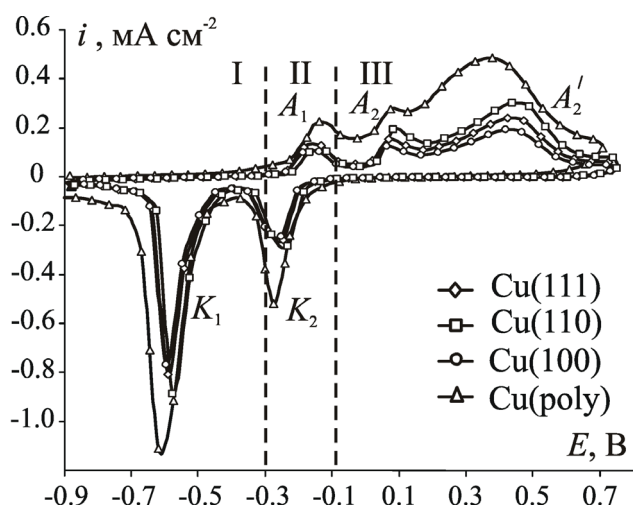


Рис. 1. Вольтамперограммы Cu-электродов в деаэрированном 0.1 М КОН; 20 мВ/с

Потенциалы пиков A_1 и A_2 близки на всех подложках, однако потенциал дополнительного пика A'_2 заметно смещается в положительную сторону при переходе от поли- к монокристаллической меди. Наличие двух четких пиков на катодной ветви вольтамперограмм K_1 и K_2 позволяет считать, что разделение анодного пика A_2 не связано с появлением разных анодных продуктов, а скорее обусловлено кинетическими особенностями образования оксида Cu(II) . Таким образом, можно выделить три характерные области потенциалов, в которых проводили основные эксперименты:

I ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e$) – формирование оксидов меди термодинамически невозможно;

II ($E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e < E < E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$) – возможно образование только оксида Cu(I) ;

III ($E > E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$) – возможно совместное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) ¹.

¹ Равновесные потенциалы превращения Cu_2O в CuO или Cu(OH)_2 достаточно близки, составляя -0.091 и -0.022 В соответственно [4].

Синхронное измерение фотопотенциала и коррозионного потенциала.

а) Предварительная поляризация электрода отсутствует. Специфика фотоэлектрохимического поведения меди в деаэрированном щелочном растворе, связанная с возможностью ее коррозионного (электрохимического и химического) окисления следами кислорода, обуславливает появление существенных отличий по сравнению, например, с серебром. Если фотопотенциал от исходно подготовленной к опыту поверхности серебра не регистрировался в течение нескольких часов [7], то на меди положительный фотопотенциал возникает практически сразу после погружения электрода в раствор, без какой-либо поляризации (рис. 2а). Следовательно, на поверхности Cu-электрода имеется воздушно-окисная пленка с толщиной, достаточной для генерации фотоотклика.

Обращает внимание практически линейное увеличение амплитуды фотопотенциала во времени $E_{\text{ph}} \sim t$. Учитывая наличие квадратичной зависимости фотопотенциала от толщины пленки $E_{\text{ph}} \sim L^2$ [7, 8] и возможность существования оксидной пленки на поверхности электрода уже к началу измерений фотопотенциала, запишем:

$$E_{\text{ph}} = K (L - L(0))^2, \quad (3)$$

где K – константа пропорциональности; $L(0)$ – толщина пленки в начальный момент времени.

Таким образом, линейное увеличение E_{ph} во времени свидетельствует о росте оксида по параболическому закону за счет последующей коррозии меди в деаэрированной водной среде, всегда содержащей следы O_2 :

$$L(t) = L(0) + k_{\text{cor}} t^{1/2}, \quad (4)$$

где k_{cor} – кажущаяся константа роста пленки.

Действительно, бестоковый потенциал (рис. 2б) остается в области II, отвечающей образованию оксида Cu(I) . Следовательно, даже в деаэрированном щелочном растворе создаются термодинамические предпосылки для образования Cu_2O по коррозионному маршруту.

На поверхности монокристаллической меди Cu(hkl) также фиксируется положительный фотопотенциал (рис. 2в) непосредственно после контакта с раствором. Однако тенденция к увеличению фотопотенциала практически не прослеживается. Спустя 20-30 минут его амплитуда стабилизируется; за этот же период времени устанавливается и практически постоянное значение потенциала коррозии E_{cor} (рис. 2г), причем в области потенциалов II, отвечающих образованию Cu_2O . Можно отметить, судя по установившимся

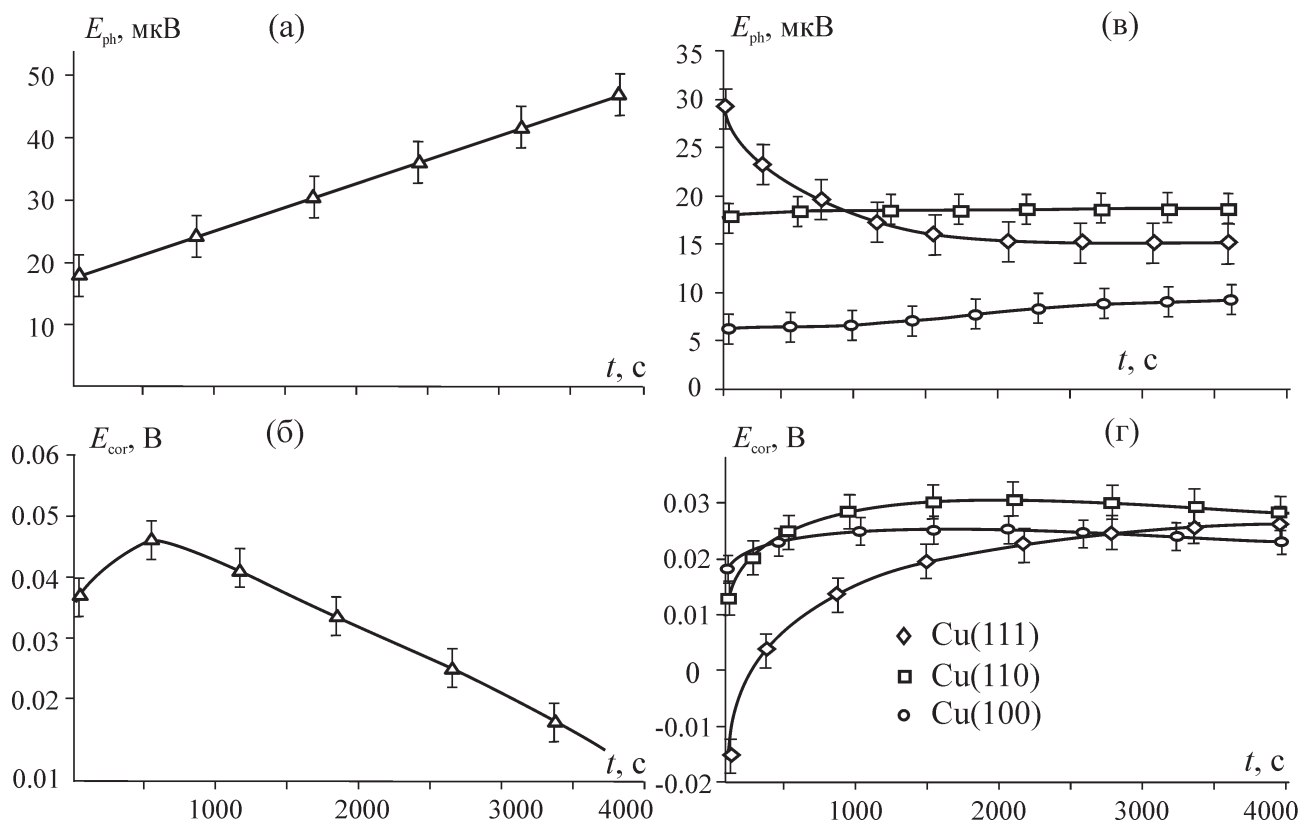


Рис. 2. Фотопотенциал (а, в) и коррозионный потенциал (б, г) Cu(poly) (а, б) и Cu(hkl)-электродов (в, г) без предварительной поляризации в деаэрированном 0.1 М КОН

значениям E_{ph} , что наиболее активной, в коррозионном плане, является грань Cu(110), а наименее – Cu(100).

Значения потенциалов коррозии и начальных фотопотенциалов для Cu(hkl) и Cu(poly) в целом близки. Поскольку фотопотенциал положителен, имеющийся на поверхности Cu-электродов оксид обладает р-типом проводимости и характеризуется преобладанием акцепторных структурных дефектов.

б) *Область потенциалов I.* Катодная поляризация приводит к восстановлению воздушно-окисной пленки, а потому длительное время после отключения поляризации фотопотенциал на поверхности поликристаллической меди равен нулю (рис. 3а). Однако спустя 15-20 мин начинает фиксироваться нарастающий положительный фотопотенциал; продолжительность катодной поляризации практически не влияет на его амплитуду, знак и момент появления.

Причины возникновения оксида с р-типом проводимости на поверхности меди в этих условиях становятся понятны, если обратиться к данным по изменению коррозионного потенциала E_{cor} (рис. 3б), который фиксировался синхронно с

фотопотенциалом. После отключения поляризации E_{cor} резко облагораживается и смещается в начало области потенциалов, где возможно формирование Cu_2O . Таким образом, можно полагать, что несмотря на очень низкую остаточную концентрацию кислорода в деаэрированном растворе ($< 10^{-6}$ М), коррозия меди с образованием оксида Cu(I) все же идет, причем столь интенсивно, что образующейся оксидной фазы достаточно для генерации в ней фотопотенциала при УФ-освещении.

Дополнительным подтверждением появления оксидной фазы на поверхности Cu-электрода, находящегося в режиме открытой цепи, служат данные кулонометрии (табл. 1). В ходе поляризации при заданном потенциале E фиксируется удельный заряд q , отвечающий электрохимическому механизму формирования оксида.

Далее следует этап измерения фотопотенциала, в течение которого обесточенный Cu-электрод в течение 60 мин находится в растворе и подвергается коррозии (как электрохимической, так и химической по (1)) с образованием оксида Cu(I), масса которого может быть пересчитана на q_{cor} .

В ходе последующей катодной поляризации в свежем растворе, не содержащем растворимые

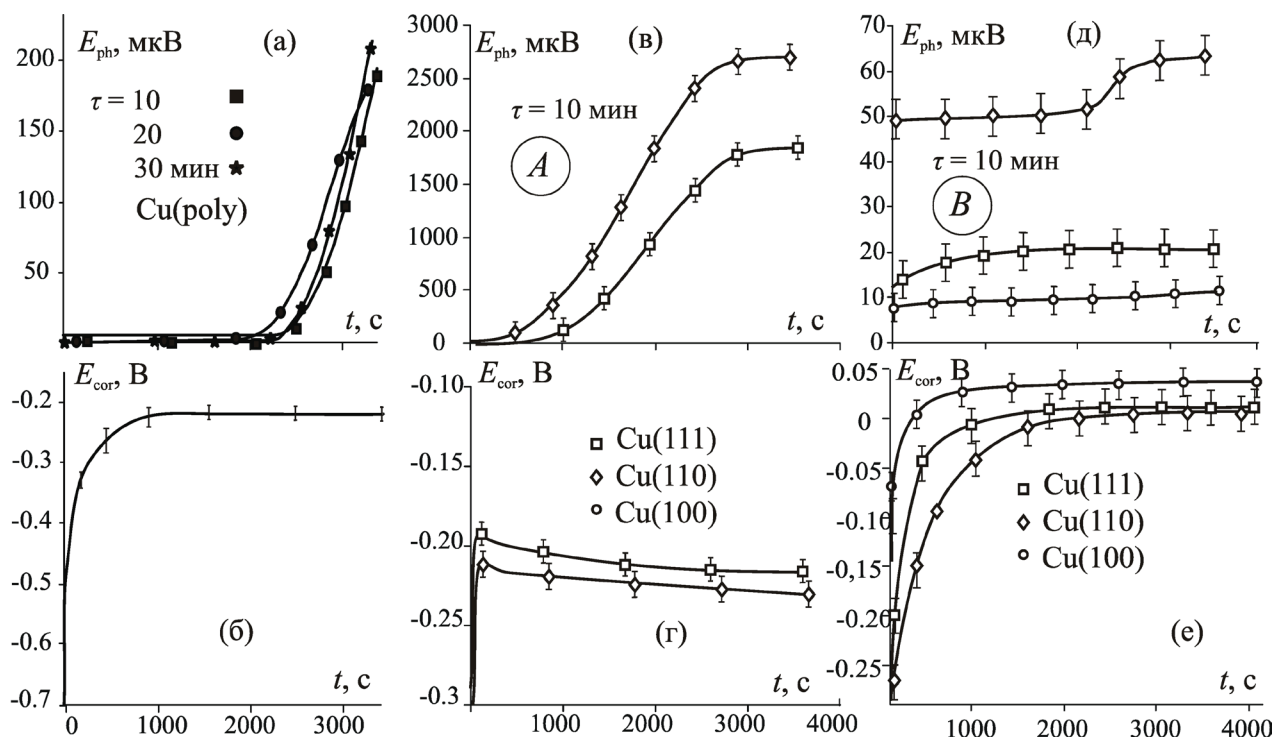


Рис. 3. Фотопотенциал (а, в, д) и потенциал коррозии (б, г, е) после поляризации Cu(poly) (а, б) и Cu(hkl)-электродов (в-е) в течение времени τ при $E = -0.7$ В

продукты окисления меди, восстанавливается вся оксидная пленка, независимо от канала ее формирования. Фиксируемый при этом катодный заряд q_k включает и коррозионно сформированный оксид. Поэтому в первом приближении полагали, что разница между анодным и катодным зарядами характеризует количество оксида, сформированного по коррозионному механизму:

$$q_{\text{cor}} = q_k - q. \quad (5)$$

Пока потенциал электрода ниже $E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}}^e$, анодное формирование Cu_2O невозможно. Действительно, заряд q , зафиксированный при потенциалах от -0.7 до -0.3 В, близок к нулю. Однако катодный заряд q_k довольно высок, а значит, коррозия меди с образованием оксида Cu(I) протекает достаточно интенсивно. Толщина пленки, сформированной в ходе коррозии Cu(poly) к моменту окончания регистрации фотопотенциала, составляет ~ 20 нм.

После поляризации монокристаллических электродов в этой же области потенциалов наблюдаются две противоположные по физическому смыслу ситуации, касающиеся последующего коррозионного взаимодействия меди со средой. В отдельных экспериментах, характерных лишь для Cu(110) и Cu(111), поверхность электрода в течение некоторого времени после отключения катодной

поляризации остается свободной от оксида, соответственно фотосигнал отсутствует (рис. 3в, ситуация А). И лишь спустя какое-то время начинается интенсивное формирование оксидной пленки, о чем свидетельствует быстрый, почти линейный, рост фотопотенциала до весьма высоких значений с последующей его стабилизацией. При этом коррозионный потенциал E_{cor} очень быстро, в течение нескольких секунд, устанавливается вблизи -0.20 В, после чего медленно разблагораживается еще на 15-20 мВ (рис. 3г). Напомним, что эти потенциалы находятся несколько выше равновесного потенциала формирования Cu_2O в 0.1 М КОН. Резонно полагать, что в данном случае монокристаллы, как и поликристаллическая медь, подвергаются весьма интенсивной электрохимической коррозии в присутствии даже следов кислорода. Показательно, что значения E_{ph} , которые устанавливаются за один час коррозионного взаимодействия Cu(110) и Cu(111) со средой, примерно в 10-13 раз больше, чем для Cu(poly) в аналогичных условиях, а значит, коррозионно образующаяся фаза оксида Cu(I) гораздо сильнее структурно упорядочена.

Более типична, однако, ситуация В, когда фотопотенциал с относительно невысокой амплитудой регистрируется сразу после прекращения катодной поляризации (рис. 3д), причем уже на

всех монокристаллических электродах. Важно, что бестоковый потенциал быстро устанавливается в области пассивного состояния меди, когда поверхность монокристаллов уже покрыта оксидной пленкой (рис. 3е). Заметим, что обсуждаемая ситуация аналогична отраженной на рис. 2г для исходно неполяризуемых монокристаллических электродов и может указывать на то, что в ходе катодной поляризации Cu(hkl)-электродов их поверхность не полностью освобождается от воздушно-окисной пленки.

В табл. 1 приведены результаты кулонометрии, отвечающие обеим наблюдаемым на монокристаллах меди ситуациям А и В: оксидообразование при $E_{cor} = -0.20 \div -0.22$ В (данные в числителе) и переход Cu(hkl) в пассивное состояние при $E_{cor} = 0.00 \div 0.05$ В (данные в знаменателе). Отметим, что толщины пленки Cu₂O, образующейся в ходе коррозионного оксидообразования на Cu(110) и Cu(poly) при достаточно отрицательных значениях E_{cor} , лежащих отрицательнее потенциала пика А₁, примерно одинаковы, хотя значения L_{cor} для Cu(111) почти вдвое больше.

в) Область потенциалов II. Напомним, что в данном случае $E > E_{Cu_2O, Cu/OH}^e$, однако значения $E_{CuO, Cu_2O/OH}^e$ еще не достигнуты.

Поляризация меди при потенциалах области II существенно меняет ситуацию. Теперь значения E_{ph} , фиксируемые после отключения поляризации, заметно снижены (рис. 4а), но остаются в положительной области, отражая р-тип проводимости в формирующемся оксиде. Характерно, что коррозионный потенциал теперь гораздо положительнее и устанавливается в области, где медь находится в пассивном состоянии (рис. 4б).

Можно предполагать, что анодное образование даже очень тонкого слоя оксида Cu(I) препятствует дальнейшему коррозионному доокислению меди. На то же указывают и данные кулонометрии (табл. 1). При $E \geq -0.2$ В уже термодинамически возможно формирование оксида по электрохимическому механизму, поэтому $q > 0$ (табл. 1). Однако значения q_k заметно выше, что свидетельствует о преобладании коррозионного механизма роста оксида Cu(I). Тем не менее, заряд q_{cor} , пошедший на образование Cu₂O в ходе коррозионного про-

Таблица 1

Заряды, отвечающие формированию на меди оксидной пленки q и ее восстановлению q_k после коррозии, а также средняя толщина оксида Cu(I) L_{cor} , рассчитанная по q_{cor}

Область		I		II				III		
E, В		-0.7	-0.3	-0.2	-0.17	-0.15	-0.12	0	0.1	0.2
q , мКл	Cu(poly)	0	0.8	1.9	3.4	3.2	4.9	10.2	127.9	31.9
	Cu(100)	0	-	-	2.5	2.5	-	2.5	80.0	26.0
	Cu(110)	0	-	-	2.0	1.5	-	4.5	76.0	25.5
	Cu(111)	0	-	-	1.5	1.5	-	3.0	86.5	26.0
q_k , мКл	Cu(poly)	17.5	18.1	12.5	6.2	10.2	15.3	16.5	69.1	43.4
	Cu(100)	- / 6.0	-	-	4.0	3.5	-	6.5	27.0	7.5
	Cu(110)	16.0 / 6.0	-	-	3.5	4.5	-	8.0	65.0	20.0
	Cu(111)	36.0 / 2.0	-	-	2.0	3.0	-	4.5	66.5	20.5
q_{cor} , мКл	Cu(poly)	17.5	17.4	10.6	1.5	7.0	10.4	8.3	-	11.5
	Cu(100)	- / 6.0	-	-	1.5	1.0	-	4.0	-	-
	Cu(110)	16.0 / 6.0	-	-	1.5	3.0	-	3.5	-	-
	Cu(111)	36.0 / 2.0	-	-	0.5	1.5	-	1.5	-	-
L_{cor} , нм	Cu(poly)	21.4	21.2	12.9	3.5	8.5	12.7	10.1	-	14.0
	Cu(100)	- / 7.3	-	-	1.8	1.2	-	4.9	-	-
	Cu(110)	19.5 / 7.3	-	-	1.8	3.7	-	4.3	-	-
	Cu(111)	43.9 / 2.4	-	-	0.6	1.8	-	1.8	-	-

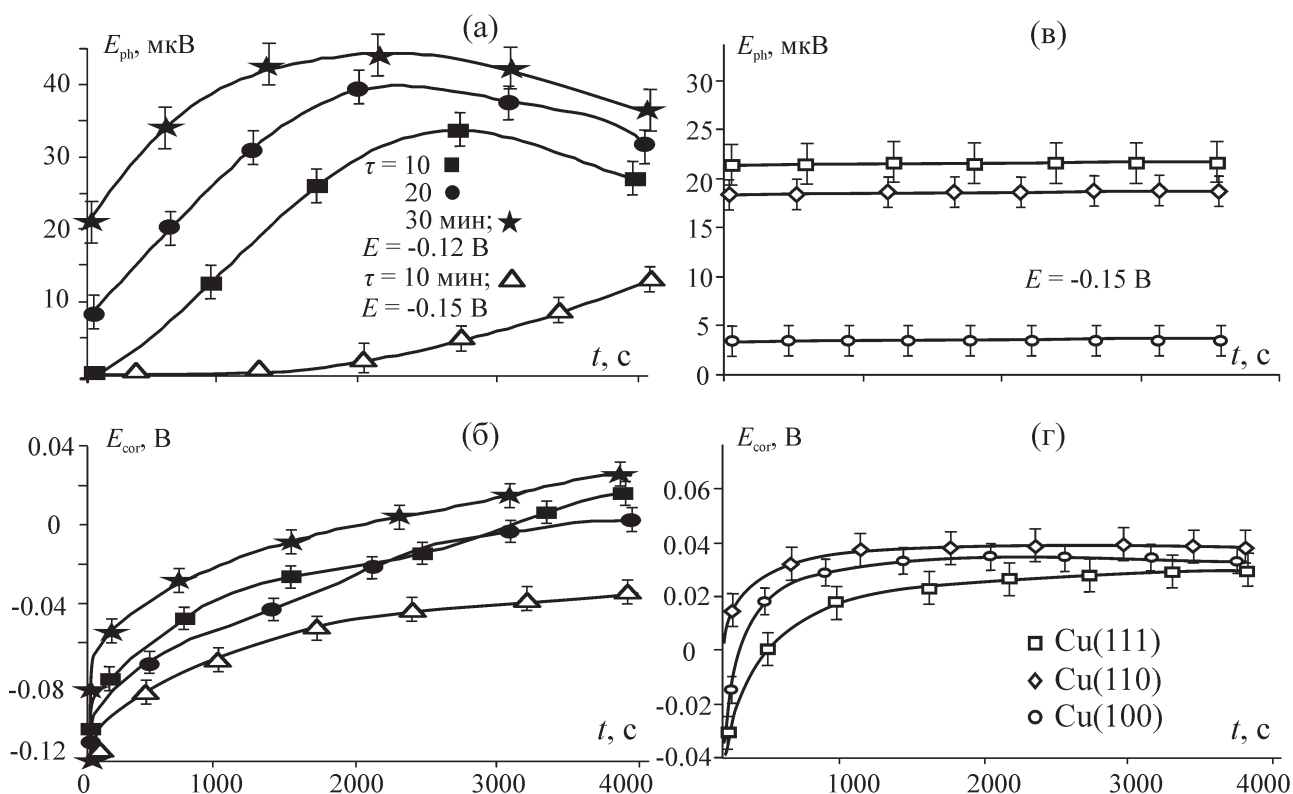


Рис. 4. Фотопотенциал (а, в) и потенциал коррозии (б, г) после поляризации Cu(poly) (а, б) и Cu(hkl)-электродов (в, г) в течение времени τ при $E = -0.15$ и -0.12 В

цесса, меньше, чем в области потенциалов I, где анодный оксид изначально отсутствует. Толщина коррозионного оксида, судя по значениям q_{cor} , не превышает 13 нм.

В характере зависимости E_{ph} от t проявляется интересная закономерность: начальный рост фотопотенциала сменяется его спадом тем раньше, чем больше E и продолжительность анодной поляризации. Поскольку величина фотопотенциала линейно связана с толщиной оксида, можно предположить, что значительную роль начинает играть процесс саморастворения оксида. Наличие такого процесса надежно показано в [7] для системы Ag/Ag₂O/OH⁻. Не исключено, что утончение оксидной пленки происходит и при отрицательных потенциалах поляризации, но на фоне гораздо более высокой амплитуды фотопотенциала эффект не был замечен. Теперь же, по-видимому, скорости коррозионного формирования и растворения оксида сопоставимы.

Аналогичная ситуация наблюдается и на всех Cu(hkl)-электродах. В ходе их предварительной поляризации в области потенциалов II происходит анодное формирование оксида Cu(I), а потому на момент размыкания цепи поляризации сразу фиксируется невысокий фотопотенциал (рис. 4в). Величина E_{ph} мало изменяется в ходе последующей выдержки электрода в растворе, а значит,

дальнейшее коррозионное доокисление меди заметно подавлено. Значения E_{cor} устанавливаются в той же области потенциалов пассивации меди (рис. 4г), которая была характерна для экспериментов как с исходно неполяризованной, так и с катодно предполяризованной медью. Последнее еще раз, хотя и косвенно, подтверждает наличие Cu₂O на поверхности монокристаллов.

Толщина пленки коррозионного оксида Cu(I), образующегося после поляризации при $E = -0.15$ В, минимальна для Cu(100), коррелируя с минимальным значением E_{ph} . В целом значения L_{cor} немного ниже, чем на поликристаллической меди.

з) *Область потенциалов III.* На поверхности поли- и монокристаллической меди сразу после отключения поляризации регистрируется положительный фотопотенциал с высокой амплитудой (рис. 5а, в), что отражает смену фазового продукта анодной реакции. Тем не менее, сохраняется р-тип проводимости, обусловленный преобладанием акцепторных дефектов в структуре оксидной фазы. Токи поляризации также значительно выше, чем в области потенциалов II, соответственно оксиды, полученные электрохимически, теперь доминируют над коррозионными, поскольку

ку $q > q_{\text{cor}}$ (табл. 1). Кулонометрическая оценка толщины коррозионного оксида в такой ситуации уже невозможна.

Даже при относительно краткой, 10-минутной поляризации поли- или монокристаллической меди при $E = 0.1$ В надежно фиксируется начальный фотопотенциал в момент размыкания цепи. При этом коррозионный потенциал вначале весьма положителен, но затем снижается и устанавливается в области около 0.0 В (рис. 5б, г).

Поскольку токи анодной поляризации Cu(hkl)-электродов снижены по сравнению с Cu(poly)-электродом, то и заряды q , отвечающие анодному формированию CuO, примерно втрое ниже (табл. 1). Тем не менее, значения E_{ph} , регистрируемые в момент размыкания цепи, примерно того же порядка, или даже выше, чем на Cu(poly) при соответствующих потенциалах (рис. 5а, в). Эти данные лишней раз указывают, что в тонких оксидных слоях меди значения E_{ph} определяются не только толщиной пленки, но и степенью ее структурной разупорядоченности. Последняя, как следует из анализа результатов, существенно больше в оксидной пленке сложного состава, анодно формирующейся на Cu(hkl), чем в аналогичной пленке на Cu(poly).

Расчет константы скорости коррозионного окисления меди. На основании данных о значениях фотопотенциала $E_{\text{ph}}(t)$, отвечающих определенной толщине пенки $L(t)$, и скорости его изменения во времени dE_{ph}/dt , можно рассчитать кажущуюся константу роста коррозионного оксида. Объединив (3) и (4), получим:

$$k_{\text{cor}} = (dE_{\text{ph}}/dt \cdot 1/K)^{1/2} \quad (6)$$

В табл. 2 представлены основные параметры коррозионного роста оксида в зависимости от потенциала и продолжительности поляризации τ поликристаллической меди. В случае нелинейной экспериментальной зависимости фотопотенциала от времени ограничивались начальным линейным участком для определения dE_{ph}/dt .

Начальное значение фотопотенциала удается зарегистрировать в случае отсутствия предварительной поляризации, а также после отключения достаточно длительной (20-30 мин) поляризации в области потенциалов II. В области потенциалов I скорость роста фотопотенциала во времени dE_{ph}/dt достаточно велика; при переходе к области II, как и в отсутствие предварительной поляризации, она снижается на два-три порядка. Длительная поляризация (30 мин) при самом отрицательном из области II потенциале (-0.2 В) приводит к повышению

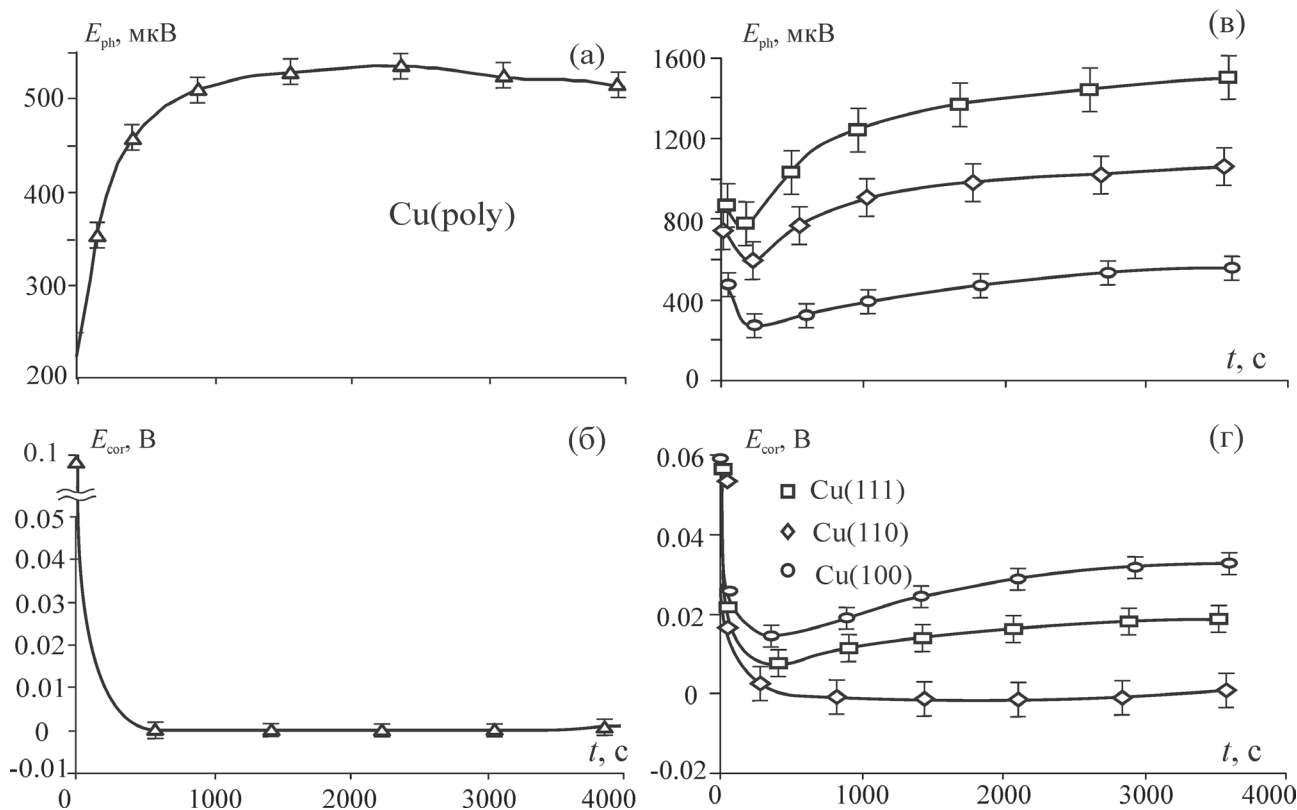


Рис. 5. Фотопотенциал (а, в) и потенциал коррозии (б, г) после поляризации Cu(poly) (а, б) и Cu(hkl)-электродов (в, г) в течение 10 минут при $E = 0.1$ В

наклона dE_{ph}/dt до значений, характерных для потенциалов области I.

Толщина L , измеренная по окончании регистрации фотопотенциала кулонометрически по восстановлению оксидной пленки в свежем растворе, не содержащем растворимые продукты окисления, остается примерно одинаковой для всех изученных потенциалов, составляя около 20 нм. Однако при 10-минутной поляризации в области потенциалов II, а также без предварительной поляризации ее значение примерно в два раза меньше.

Полученные по (6) константы коррозионного окисления меди k_{cor} представлены на рис. 6. Можно отметить, что в отсутствие предварительной поляризации $Cu(poly)$ константа скорости коррозионного роста пленки минимальна. В условиях предварительной катодной поляризации рост коррозионного оксида протекает наиболее интенсивно. При переходе к потенциалам области II константа этого процесса снижается, указывая на повышение коррозионной устойчивости, по-видимому, за счет покрытия поверхности анодно сформированной пленкой Cu_2O . Минимум на зависимости константы скорости наблюдается при потенциалах максимума на вольтамперограмме.

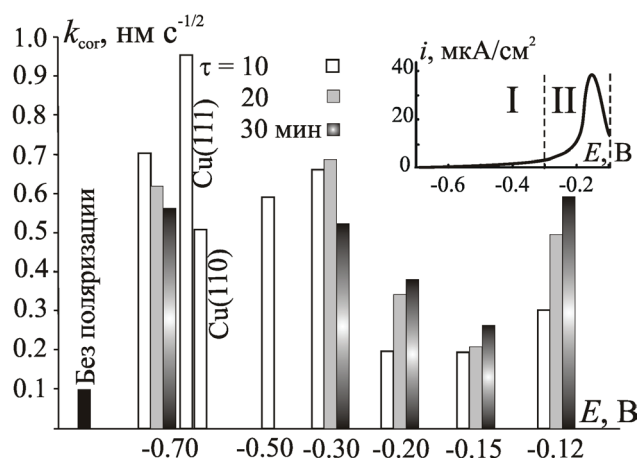


Рис. 6. Константы коррозионного роста оксидной пленки на меди при различных потенциалах предварительной поляризации E в течение времени τ ; врезка – анодный участок вольтамперограммы $Cu(poly)$

Вторичный рост константы скорости наблюдается при длительной поляризации в области наиболее положительных потенциалов из области II. Данное значение потенциала является переходным от области II к области III, где становится возможным уже формирование оксида $Cu(II)$. Причина повышения k_{cor} может заключаться в

Таблица 2

Начальные значения фотопотенциала $E_{ph}(0)$, скорость его увеличения dE_{ph}/dt , толщина L оксидной пленки к моменту окончания регистрирования фотопотенциала и константа скорости коррозионного роста k_{cor} оксида на $Cu(poly)$

E, V	Без поляризации	$\tau, \text{мин}$	-0,70	-0,50	-0,30	-0,20	-0,15	-0,12
$E_{ph}(0), \text{мкВ}$	18	10					0	0
		20	0	0	0	0	2	8
		30					7	20
$dE_{ph}/dt, \text{мкВ/с}$	$7 \cdot 10^{-3}$	10	0.2	0.17	0.3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
		20	0.17		0.38	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$
		30	0.2		0.38	0.26	$10 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$
$L, \text{нм}$	8	10	21.4	20.7	21.2	12.9	8,5	12.7
		20	20,4		21.3	27.2	17.7	19,0
		30	19.7		18.1	20.1	17.2	20.4
$K, \text{мкВ/нм}^2$	0.7	10	0.39	0.47	0.67	0.30	0.17	0.16
		20	0.43		1.20	0.06	0.22	0.08
		30	0.62		1.34	1.75	0.14	0.07
$k_{cor}, \text{нм/с}^{1/2}$	0.1	10	0.71	0.60	0.67	0.20	0.20	0.3
		20	0.63		0.70	0.35	0.21	0.5
		30	0.57		0.53	0.39	0.27	0.6

том, что анодно сформированная оксидная пленка Cu_2O начинает перестраиваться в CuO , теряя свои защитные свойства.

Замена поликристаллической меди на монокристаллы заметно меняет ситуацию. Теперь константа скорости коррозионного роста оксида в различных условиях предварительной поляризации практически равна нулю, что позволяет характеризовать имеющуюся на поверхности пленку как защитную, пассивирующую. Лишь в редких случаях, после поляризации в области потенциалов I, когда реализуется ситуация A (рис. 3в, г), константа коррозионного формирования оксида на монокристаллах принимает значения, сравнимые с наблюдаемыми на поликристалле, или даже выше. Однако, если учесть, что для монокристаллов более типична ситуация B (рис. 3д, е), то в целом можно говорить о значительном повышении коррозионной устойчивости при переходе от поли- к монокристаллической меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение фотопотенциала может служить простым и надежным *in situ* методом обнаружения наноразмерной оксидной фазы на поверхности меди в водной среде. Факт наличия оксидной пленки подтвержден синхронными измерениями коррозионного потенциала и кулонометрией.

По знаку фотопотенциала установлен р-тип проводимости, вызванный преобладанием акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) , анодно выращенных или сформированных в ходе коррозии на поли- и монокристаллических Cu -электродах.

По амплитуде фотопотенциала с привлечением данных кулонометрии рассчитана эффективная константа коррозионного окисления меди остаточным молекулярным кислородом в деаэрированном щелочном водном растворе. Оказалось, что эта величина существенно снижается при переходе от поли- к монокристаллической подложке. Кроме того, коррозионная устойчивость зависит и от режима предварительной поляризации электрода. Минимальные значения константы скорости коррозии наблюдаются в отсутствие предварительной поляризации, а максимальные – после катодной поляризации. Предварительное анодное формирование даже тонкой пленки Cu_2O существенно замедляет дальнейшее коррозионное окисление меди.

Результаты фотоэлектрохимических измерений указывают на наличие весьма непростой ситуации, связанной с возможностью саморас-

творения оксидной пленки и коррозионного доокисления меди даже в деаэрированной щелочной среде следами растворенного кислорода. Первый процесс ведет к утоньшению, а второй – к утолщению пленки. Преобладание одного из них в конечном счете определяет характер суммарного анодного процесса на меди. Особенно четко баланс этих факторов проявляется на монокристаллической меди после катодной поляризации.

Исследования выполнены при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект 675)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии / Ф. Тодт. — М.-Л.: Химия, 1966. — 847 с.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. — Л.: Химия, 1973. — 264 с.
3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. — М.: Металлургия, 1984. — 400 с.
4. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. — Минск: Современная школа, 2005. — 608 с.
5. Введенский А.В. Механизм и кинетика взаимодействия меди с разбавленными хлоридными растворами и обессоленной водой. Дисс. ... канд. Хим. наук. — Воронеж: Воронеж. Ун-т, 1979. — 168 с.
6. North R.F. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys / R.F. North, M.J. Pryor // Corrosion science. — 1970. — V.10, №5. — P. 297-311.
7. Vvedenskii A. The influence of the conditions of the anodic formation and the thickness of Ag(I) oxide nanofilm on its semiconductor properties / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov, S. Ganzha // J. Solid State Electrochem. — 2010. — V.14, №8. — P. 1401-1413.
8. Vvedenskii A. The Features of Copper Oxidation by the Data of Photocurrent and Photopotential Studies / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, S. Ganzha, S. Maksimova // Surface and Interface Analysis. — 2010. — V.42 — P. 941-945.
9. Survila A. Oxide layers developed on copper electrodes in Cu(II) solutions containing ligands / A. Survila [et al.] // J. Electroanal. Chem. — 2005. — V.582. — P. 221-229.
10. Введенский А.В. Определение серебра на поверхности анодно растворяющегося Ag, Au -сплава методом измерения фотопотенциала / А.В. Введенский, Ю.А. Стекольников, Г.Н. Бон-

даренко [и др.] // Защита металлов. — 1984. — Т.20, №2. — С.232–234.

11. Гуревич Ю.Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. — М.: Наука, 1983. — 312 с.

12. Kunze J. In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0,1 M NaOH / J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus // *Corr. Sci.* — 2004. — V.46, №2. — P. 245-264.

13. Kunze J. In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(001) in 0,1 M NaOH / J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus // *J. Electroanal. Chem.* — 2003. — V.554-555. — P. 113-125.

14. Нечаев И.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IB группы их водных растворов / И.В. Нечаев, А.В. Введенский // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* — 2009. — Т.45, №4. — С. 358-365.

15. Нечаев И.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции хлорид-иона и молекулы воды

на металлах IB группы / И.В. Нечаев, А.В. Введенский // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* — 2009. — Т.45, №2. — С. 150-159.

16. Kunze J. In situ STM study of the effect of chlorides on the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in alkaline solutions / J. Kunze V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus // *Electrochim. Acta.* — 2003. — V. 48, № 9. — P. 1157 - 1167.

17. Металлографическое травление металлов и сплавов: справочник / Под ред. Л. В. Баранова, Э. Л. Демина. — М.: Металлургия, 1986. — 256 с.

18. Лукьянчиков А.Н. Патент 66052 РФ / А.Н. Лукьянчиков, С.Н. Грушевская, Д.А. Кудряшов, А.В. Введенский // Б.И. — 2007. № 24. — С.3.

19. Burke L.D. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH / L.D. Burke, M.J.G. Ahern, T.G. Ryan // *J. Electrochem. Soc.* — 1990. — V.137, №2 — P. 553–561.

20. Chialvo M.R.G. The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions, M.R.G. Chialvo, S.L. Marchiano, A.J. Arvia // *J. Appl. Electrochem.* — 1984. — V.14, №2. — P. 165-175.

Елисеев Дмитрий Сергеевич — аспирант кафедры физической химии Воронежского государственного университета

Eliseev Dmitry S. — post-graduate student of physical chemistry department of Voronezh State University

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

Grushevskaya Svetlana N. — associate professor of physical chemistry department of Voronezh State University; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Абакумова Любовь Игоревна — студент кафедры физической химии Воронежского государственного университета

Abakumova Lyubov' I. — student of physical chemistry department of Voronezh State University