

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ СЕРЕБРА НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Zn

И. А. Белянская, А. И. Таран, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

Аннотация. Оксиды серебра находят применение в современных полупроводниковых технологиях благодаря относительной простоте получения, нетоксичности и оптимальным значениям ширины запрещенной зоны. Возможно их использование в качестве сенсоров и катализаторов. Область применения оксидных фаз определяется набором их структурно-зависимых свойств, обусловленных способом получения. Анодное окисление гомогенных сплавов системы Ag-Zn открывает возможность получения оксидных пленок с контролируемым составом и прогнозируемыми свойствами.

Цель данной работы – анодное формирование и определение структурно-зависимых свойств оксидов Ag(I) и Ag(II) на гомогенных сплавах Ag-Zn с атомной долей цинка от 0.05 до 0.30 в деаэрированном водном растворе 0.1 М КОН.

Оксиды синтезированы потенциостатически с кулонометрическим контролем толщины. Структурно-зависимые свойства оксидов определены с применением фотоэлектрохимических методов. Положительные значения фототока и отрицательные значения фотопотенциала в оксидах Ag(I) и Ag(II) указывают на *n*-тип проводимости, связанный с преобладанием донорных дефектов в структуре оксидов.

Увеличение фототока со временем в ходе формирования оксидов Ag(I) и Ag(II) демонстрирует, что их толщина не превышает ширины области пространственного заряда. Понижение абсолютного значения фотопотенциала во времени после отключения потенциостатической поляризации и окончания формирования оксидов указывает на возможность их химического растворения.

Концентрация донорных дефектов в структуре оксида Ag(I) увеличивается при переходе от серебра к сплавам, а также с ростом концентрации цинка в сплаве; ширина области пространственного заряда при этом уменьшается. Зависимость параметров анодно растущей пленки оксида Ag(I) от химического состава электрода может свидетельствовать о преобладании прямого механизма электрохимического окисления над механизмом активного растворения с последующим осаждением.

Структурно-зависимые параметры оксида Ag(II) слабо меняются с концентрацией цинка в сплаве. Это может быть связано с формированием оксида AgO на подслое оксида Ag₂O, что уменьшает степень влияния химического состава сплава.

Ключевые слова: серебро, сплавы серебра с цинком, оксид серебра, анодное окисление, фототок, фотопотенциал.

Объектами исследования в данной работе являются сплавы серебра с цинком и анодно сформированные на них оксиды серебра. Известно, что серебро и цинк, а также различные гетероструктуры, составленные из этих металлов и их оксидов, проявляют каталитические свойства во многих реакциях [1, 2], могут служить сенсорами в отношении некоторых веществ, в первую оче-

редь, органических [3, 4], применяются в электрохимической энергетике [5, 6] и медицине [7, 8]. Область применения оксидных материалов определяется комплексом их структурных, морфологических, оптических и других свойств, которые, в свою очередь, зависят от условий получения.

Оксиды серебра возможно получать несколькими способами. Наиболее распространен в данное время метод химического осаждения. Так, в [9] методом совместного осаждения синтезированы наночастицы оксида серебра с равномерно

распределенной мелкозернистой структурой. В [10] наноструктурированные тонкие оксидные пленки с различными степенями окисления серебра получали путем реактивного магнетронного распыления.

Тем не менее, одним из наиболее четко контролируемых методов с количественной точки зрения является анодное формирование оксидов серебра. Осуществляя контролируемый по потенциалу и заряду синтез оксидов на сплавах с различным содержанием серебра, можно управлять толщиной и структурно-зависимыми свойствами получаемых пленок.

Основным устойчивым продуктом первой стадии окисления серебра в щелочной среде является Ag_2O , а в области более высоких потенциалов – AgO [11-17]. На серебре анодное формирование оксида Ag(I) характеризуется заметным перенапряжением, связанным с ограничениями стадии переноса заряда или кристаллизации, а после покрытия поверхности серебра слоем Ag_2O контроль переходит к массопереносу. Согласно [18], кинетика анодного процесса не меняется при переходе от серебра к сплавам системы серебро-цинк. Однако, толщина и свойства анодно формируемых оксидов способны заметно меняться в зависимости от химического состава подложки.

Цель работы – анодный синтез и определение свойств оксидов Ag(I) и Ag(II) на гомогенных сплавах Ag-Zn с атомной долей цинка от 0.05 до 0.30 в деаэрированном растворе 0.1 М КОН.

Для определения свойств полупроводниковых оксидов используются структурно-чувствительные *in situ* методы – измерение фототока i_{ph} в режиме потенциостатической поляризации электрода, а также измерение фотопотенциала E_{ph} после отключения поляризации. Теория фототока для тонких полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда (ОПЗ), развита в [19-21]. Согласно этой теории, выражение фототока можно представить в следующем виде:

$$i_{\text{ph}} = i_{\text{ph}}^{\text{max}} (1 - e^{-\alpha L}), \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения света; L – толщина оксидной пленки; $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$ – плотность максимального фототока, определяющаяся соотношением:

$$i_{\text{ph}}^{\text{max}} = e\Phi_0\eta f(1 - R). \quad (2)$$

Здесь e – заряд электрона; Φ_0 – интенсивность светового потока; η – внутренний квантовый выход; f – коэффициент, учитывающий различие в скоростях рекомбинации дырок и их потребления

в электрохимической реакции на границе оксид/раствор; R – коэффициент отражения светового потока от этой границы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на поликристаллических гомогенных сплавах системы Ag-Zn (объемная атомная доля цинка $X_{\text{Zn}} \leq 0.30$) с геометрической площадью S от 0.4 до 0.5 cm^2 .

Перед каждым опытом поверхность рабочих электродов подвергалась стандартной подготовительной процедуре, включающей механическую полировку на абразивной бумаге, затем – на замше. По окончании механической полировки рабочая поверхность обрабатывалась изопропиловым спиртом.

Рабочий раствор 0.1 М КОН готовили из реактива марки х.ч. на бидистиллированной воде и деаэрировали барботажом аргона (х.ч.) в течение двух часов.

Для электрохимических и фотоэлектрохимических экспериментов использовалась четырехэлектродная ячейка с совмещенными анодным и катодными пространствами, изготовленная из оргстекла и оснащенная металлическим экраном для защиты от электромагнитных помех. Помимо вспомогательного платинового электрода для поляризации в ячейке имеется дополнительный платиновый электрод для регистрации фототока и фотопотенциала. Электрод сравнения – оксидсеребряный, приготовленный путем электрохимического осаждения оксида AgO на серебре в аэрированном 0.1 М КОН в течение 20 мин при $I = 5$ мА.

В дно ячейки вклеена кварцевая пластина толщиной 1 мм, через которую проводилось импульсное УФ-облучение электрода квазимонохроматическим светодиодом фирмы «LIGITEK» с длиной волны $\lambda = 470$ нм. Длительность импульса 1 мс, частота 5 Гц. Плотность светового потока Φ_0 в расчете на единицу геометрической площади электрода всегда поддерживалась неизменной, ее величина составила $1.65 \cdot 10^{14}$ фотон cm^{-2} .

Каждый эксперимент начинали с этапа стандартизации состояния поверхности электрода путем катодной поляризации в 0.1 М КОН в течении 300 с при потенциале $E_c = -0.87$ В, находящемся вне области интенсивного выделения водорода, но отрицательнее равновесных потенциалов восстановления воздушно-окисных пленок на сплавах.

После процедуры стандартизации поверхности электрод подвергали анодной поляризации при потенциале $E = 0.56$ В, отвечающем, согласно

[17], росту Ag_2O на чистом серебре. Анодная поляризация с одновременной регистрацией тока поляризации и фототока проводилась в течение 1800 с. Фотопотенциал измеряли после отключения потенциостатической поляризации в течение 1800 с, применяя дополнительный вспомогательный платиновый электрод. Аналогичный комплекс экспериментов выполнен при потенциале $E = 0.83$ В, отвечающем, согласно [17], формированию Ag_2O .

Электрохимические и фотоэлектрохимические исследования выполнены с применением потенциостата Compact-2015 Photo Edition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Академического университета РАН. Диапазон измерений фототока составляет от 5 до 1200 нА, фотопотенциала – от 0.5 до 1500 мкВ. Плотности тока i и фототока i_{ph} представлены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода. Все потенциалы в работе приведены в шкале стандартного водородного электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анодное формирование оксидов серебра на сплавах Ag-Zn

Анодное формирование оксида Ag(I) проведено путем потенциостатической поляризации сплавов системы Ag-Zn при значении потенциала $E = 0.56$ В. Хроноамперограммы, полученные на всех сплавах, отражают снижение анодного тока во времени, вначале резкое, а затем более медленное (рис. 1а). Плотности тока при этом невелики. Систематической зависимости плотности токов от состава сплава выявить не удастся. На сплаве с наименьшим содержанием цинка

(Ag5Zn) регистрируется максимум, отвечающий, скорее всего, замедленным процессам зародышеобразования. Известно [22], что начальные стадии образования Ag_2O на серебре контролируются именно зародышеобразованием и его трехмерным ростом через промежуточное соединение Ag_2O .

Хроноамперограммы, полученные при потенциале $E = 0.83$ В, отвечающем образованию Ag(II) , характеризуются заметно более высокими значениями плотности тока (рис. 1б). Нуклеационный максимум теперь выявляется на сплавах с более высокой концентрацией цинка, равной 10 и 15 ат.%.

Фототок в оксидах серебра на сплавах Ag-Zn

Практически сразу после включения анодной поляризации Ag-Zn сплавов при импульсном освещении их поверхности генерируется положительный фототок. Сам факт появления фототока свидетельствует о наличии полупроводниковой фазы на поверхности металлической подложки. Положительный знак фототока указывает на n-тип проводимости, обусловленный преобладанием донорных дефектов в структуре данной фазы.

По мере накопления заряда и утолщения анодной пленки положительный фототок довольно быстро возрастает, проявляя тенденцию выхода на стационарный уровень (рис. 2а). Такая форма зависимости характерна для тонких оксидных пленок, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника. С увеличением концентрации цинка в сплавах абсолютное значение фототока в целом уменьшается.

Обратимся теперь к потенциалам формирования оксида Ag(II) . После включения поляризации при $E = 0.83$ В также удастся зарегистрировать

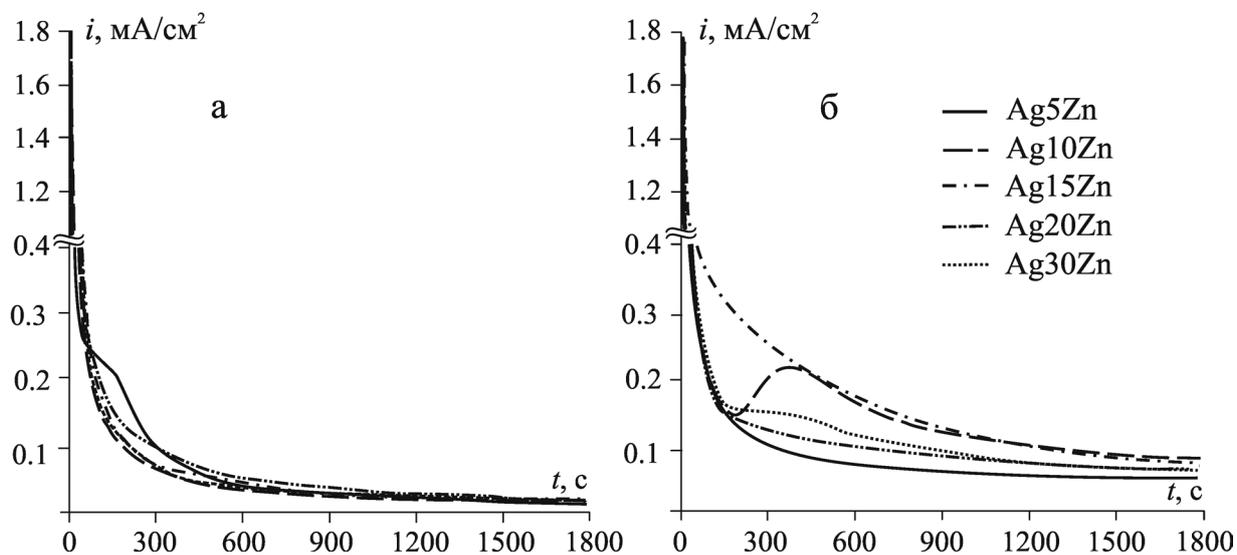


Рис. 1. Анодные хроноамперограммы сплавов Ag-Zn в 0.1 М КОН при $E = 0.56$ (а) и 0.83 В (б)

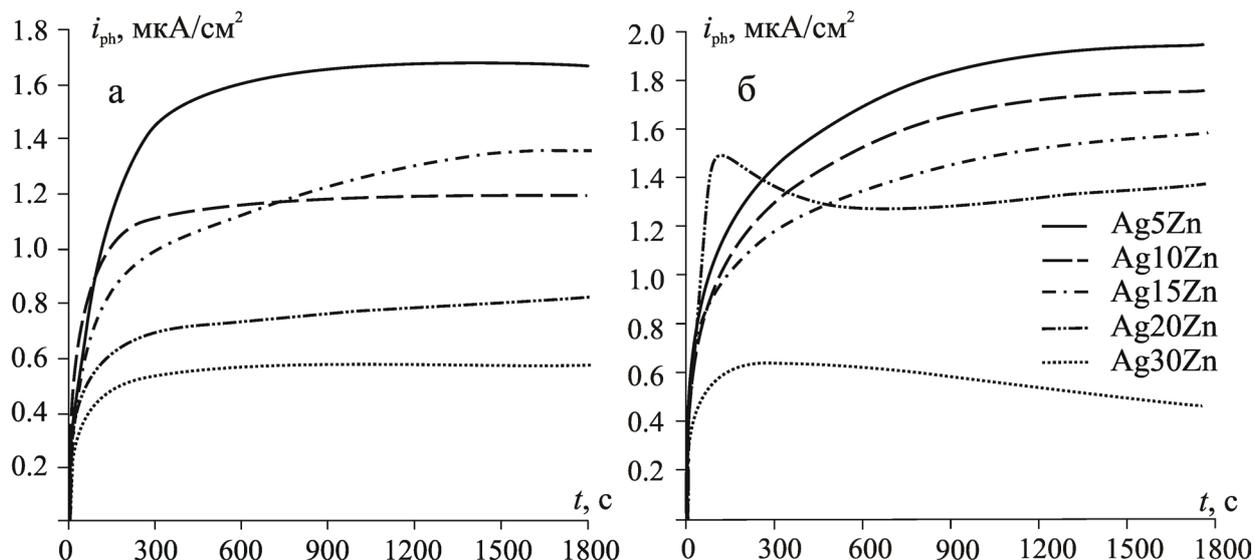


Рис. 2. Зависимость фототока от времени на сплавах Ag-Zn в 0.1 М КОН при $E = 0.56$ и 0.83 В (б)

положительные фототоки, нарастающие во времени (рис. 2б). Однако, наблюдается изменение характера зависимости фототока от времени при переходе от сплавов с низкой концентрацией цинка (5; 10; 15 ат.%) к сплавам с относительно высокой концентрацией (20; 30 ат.%): рост фототока с выходом на максимальную величину сменяется его спадом. Такая ситуация может быть связана с началом доминирования процесса химического растворения над процессом ее анодного формирования. Дополнительным подтверждением такому предположению служат результаты измерения фотопотенциала после отключения поляризации.

Фотопотенциал в оксидах серебра на сплавах Ag-Zn

После отключения поляризации в оксиде Ag(I), полученном на всех сплавах при $E = 0.56$ В, фик-

сируется отрицательный фотопотенциал (рис. 3а). Отрицательный знак фотопотенциала свидетельствует об n-типе проводимости оксидной фазы, что согласуется с результатами измерения фототока. С течением времени амплитуда фотопотенциала вначале резко уменьшается, а затем выходит на некоторое стационарное значение. Можно отметить некоторое увеличение абсолютного значения как начального фотопотенциала (в момент отключения поляризации), так и стационарного E_{ph} с ростом объемной концентрации цинка в сплаве.

Если толщина оксидной пленки не превышает ширину области пространственного заряда, то фотопотенциал, как и фототок, является размерно-зависимой величиной. Таким образом, уменьшение фотопотенциала со временем, скорее всего связанное с уменьшением ее толщины, косвенно указы-

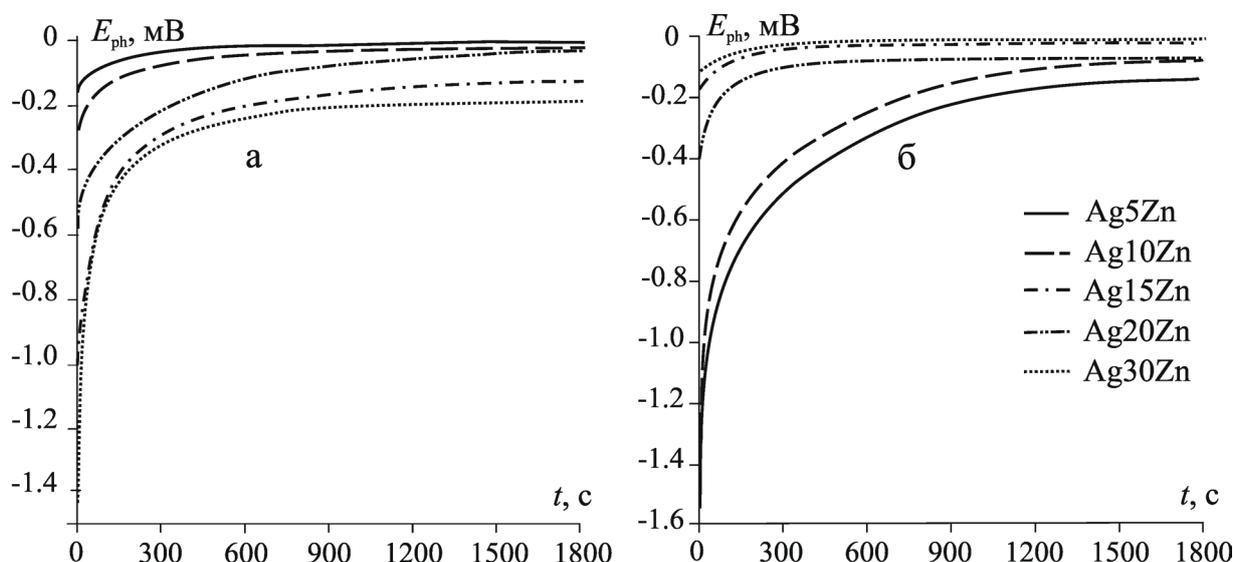


Рис. 3. Зависимость фотопотенциала от времени на сплавах Ag-Zn в 0.1 М КОН после отключения поляризации при $E = 0.56$ (а) и 0.83 В (б)

вает на химическое растворение оксидной пленки в щелочном растворе. Возможность реализации такого процесса показана, например в [23, 24].

После отключения поляризации в оксиде Ag(II), полученном на всех сплавах при $E = 0.83$ В, также фиксируется отрицательный фотопотенциал (рис. 3б). Чем больше концентрация цинка в сплаве, тем меньше абсолютное значение начального фотопотенциала. По мере увеличения продолжительности нахождения электрода в растворе в бестоковом режиме продолжается его химическое растворение, и абсолютное значение фотопотенциала снижается. При этом соотношение фотопотенциалов на разных сплавах сохраняется, и стационарные значения удовлетворяют той же последовательности, что и начальные значения: чем больше концентрация цинка в сплаве, тем меньше фотопотенциал.

Структурно-зависимые свойства оксидов

Для численной обработки результатов фотоэлектрохимических измерений необходимо получить зависимости фототока от толщины оксидной пленки. По этим зависимостям, в первую очередь, можно определить ширину области пространственного заряда W как толщину пленки, при которой достигается максимальный фототок i_{ph}^{max} .

Далее, по (1) рассчитывают коэффициент поглощения света α , а затем определяют концентрацию донорных дефектов N_D и дебаевскую длину экранирования L_D по уравнениям, связывающим эти величины с шириной ОПЗ:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0|E - E_{fb}|}{eN_D}}, \quad (3)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{e^2N_D}}. \quad (4)$$

Здесь ε_0 – диэлектрическая постоянная ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); $\varepsilon = 8.8$ [25] или 1.8 [26] – диэлектрическая проницаемость Ag_2O или AgO ; E – потенциал поляризации электрода; $E_{fb} = 0.33$ [27] или 0.62 В – потенциал плоских зон Ag_2O или AgO ; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – температура (298 К).

Перестроение зависимости фототока от времени в критериальных координатах плотность фототока – толщина показано на примере формирования оксида AgO на сплаве Ag_5Zn (рис. 4). Переход к толщине осуществляется на основе закона Фарадея путем интегрирования токовых транзитов.

Полученные зависимости отражают увеличение фототока с толщиной оксидной пленки.

Экспериментальные значения (маркеры) удовлетворительно совпадают с теоретической зависимостью (сплошная линия), рассчитанной по (1).

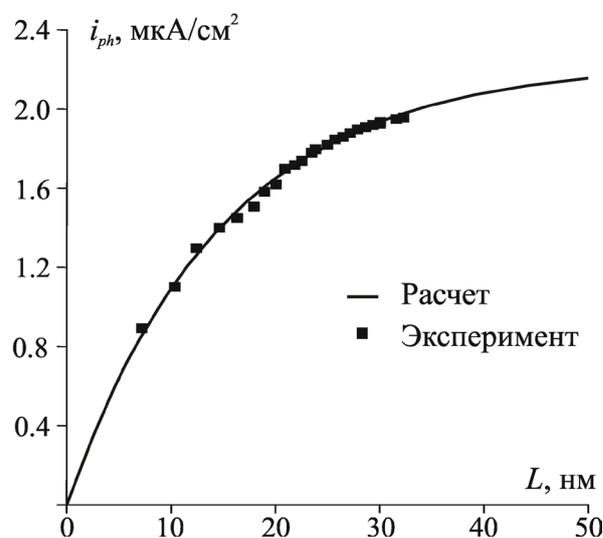


Рис. 4. Зависимость плотности фототока от толщины пленки AgO , формирующейся на сплаве Ag_5Zn при $E = 0.83$ В

Далеко не на всех экспериментальных зависимостях реально достижим максимальный фототок i_{ph}^{max} , отвечающий такой толщине пленки, которая совпадает с шириной ОПЗ. Как правило, данные о ширине этой зоны получают по аппроксимирующей кривой при условии $i_{ph} = 0.95i_{ph}^{max}$.

Комплекс параметров, полученных по (1), (3) и (4) для Ag_2O , представлен в табл. 1. Здесь подтверждается тенденция уменьшения максимального фототока i_{ph}^{max} с увеличением концентрации цинка в сплаве, экспериментально выявленная ранее по рис. 2а. В первую очередь, это уменьшение обусловлено снижением комплексного параметра $\eta f(1-R)$, объединяющего квантовую эффективность η , коэффициент отражения света от границы оксид/раствор R и коэффициент f , учитывающий различие в скоростях рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на этой границе.

Коэффициент поглощения света α и концентрация донорных дефектов N_D увеличиваются при переходе от серебра к сплавам, а также с ростом концентрации цинка в сплаве. При этом ширина ОПЗ W и дебаевская длина экранирования L_D уменьшаются. Таким образом, на сплавах с более высоким содержанием цинка формируются более разупорядоченные оксидные пленки.

Обратимся теперь к характеристикам оксида $Ag(II)$ (табл. 2). Максимальный фототок i_{ph}^{max} и комплексный параметр $\eta f(1-R)$ оказались немного

Таблица 1.

Параметры оксида Ag(I), сформированного при $E = 0.56$ В на сплавах Ag-Zn; $\lambda = 470$ нм; $\Phi_0 = 1.65 \cdot 10^{14}$ фотон $c^{-1} cm^{-2}$

Сплав	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\eta/(1-R) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	L_D , нм
Ag	2.9	994	0.1	2200	0.5	521
Ag5Zn	2.1	752	1.2	187	6.4	44
Ag10Zn	1.3	506	2.3	100	22.4	24
Ag15Zn	1.3	490	3.8	60	61.7	14
Ag20Zn	0.7	247	4.0	57	68.4	13
Ag30Zn	0.4	175	6.9	33	202.5	79

Таблица 2.

Параметры оксида Ag(II), сформированного при $E = 0.83$ В на сплавах Ag-Zn; $\lambda = 470$ нм; $\Phi_0 = 1.65 \cdot 10^{14}$ фотон $c^{-1} cm^{-2}$

Сплав	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\eta/(1-R) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	L_D , нм
Ag	3.0	1019	2.4	98	3.9	25
Ag5Zn	2.3	791	6.5	35	29	9
Ag10Zn	2.0	780	5.2	44	19	12
Ag15Zn	1.8	667	4.3	53	13	14
Ag20Zn	1.8	670	4.1	56	12	15
Ag30Zn	1.4	592	4.0	57	11	15

больше, чем для оксида Ag(I). Оба параметра уменьшаются с ростом концентрации цинка в сплаве. Коэффициент поглощения света остался величиной того же порядка, что и в оксиде Ag(I), но характер его зависимости от состава сплава иной: если для оксида Ag₂O наблюдается рост, то для оксида AgO – уменьшение α с ростом концентрации цинка.

Оксид Ag(II) на серебре характеризуется более высокими значениями концентрации донорных дефектов, но меньшими значениями ОПЗ, чем оксид Ag(I) на серебре. При переходе к сплавам наблюдается увеличение N_D в AgO, сменяющееся его уменьшением по мере роста содержания цинка. Значения W и L_D немного увеличиваются. В целом, влияние состава сплава на структурно-зависимые параметры оксида Ag(II) заметно слабее, чем на параметры оксида Ag(I). Такая ситуация может быть связана с тем, что в отличие от оксида Ag(I), формируемого непосредственно на поверхности электрода, оксид Ag(II) растет на подслое оксида Ag(I), а потому влияние поверхности электрода ослабевает.

Экспериментально выявленные зависимости параметров оксида Ag(I) от химического состава сплава позволяют сделать заключение о преобладании прямого маршрута электроокисления при формировании оксидной фазы над маршрутом растворения и последующего осаждения, по крайней мере, на начальных стадиях, пока пленка оксида не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника.

ВЫВОДЫ

1. В оксидах Ag(I) и Ag(II), анодно сформированных на серебре и сплавах Ag-Zn с кон-

центрацией цинка до 30 ат.%, регистрируется положительный фототок и отрицательный фотопотенциал, что указывает на n-тип проводимости и преобладание донорных дефектов в структуре оксидов.

2. Увеличение абсолютных значений фототока с ростом толщины оксидных пленок указывает на их малые толщины, не превышающие ширину области пространственного заряда. Уменьшение абсолютного значения фотопотенциала во времени после отключения поляризации свидетельствует о возможности химического растворения анодно сформированных оксидов Ag(I) и Ag(II).
3. При переходе от серебра к сплавам и с ростом атомной доли цинка в сплаве концентрация донорных дефектов в структуре оксида Ag(I) и коэффициент поглощения света повышаются, тогда как максимальный фототок и ширина области пространственного заряда снижаются. Зависимость параметров оксида Ag(I) от состава сплава может указывать на преобладание прямого маршрута электрохимического окисления.
4. В оксиде Ag(II) максимальный фототок, коэффициент поглощения света и концентрация донорных дефектов немного снижаются с ростом атомной доли цинка в сплаве. В целом, однако, влияние состава сплава на эти параметры для оксида Ag(II) не столь значительно, как для оксида Ag(I).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu Y.H., Xu M., Xu L.X., Zhang C.L., Xu X.N., Xu S., Ostrikov K. // J. Nanopart. Res. 2015. Vol. 17, № 9, p. 350.

2. Liu G.X.Y., Wang B., Yang W., Fan L., Liu Y. // *Sci. Total Environment*. 2019. Vol. 683, pp. 89-97.
3. Narang J., Singhal C., Mathur A., Sharma S., Singla V., Pundir C.S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 107, pp. 2559-2565.
4. Shahriary L., Athawale A.A. // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19, pp. 2255-2263.
5. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, № 29, pp. 11333-11338.
6. Garcia D., Pereira A., Almeida A., Roma U., Soler A., Ferreira I., Simao C. // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 16, pp. 16781-16788.
7. Li L., Li Q., Zhao M., Dong L., Wu J., Li D. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5, № 7, pp. 3303-3310.
8. Xie Y., Zhao L., Zhang Z., Wang X., Wang R., Cui C. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 219, pp. 433-443.
9. Iqbal S., Fakhar-e-Alam M., Akbar F., Shafiq M., Atif M., Amin N., Ismail M., Hanif A., W. Farooq A. // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1189, pp. 203-209.
10. Mirzaeian M., Ogwu A.A., Jirandehi H.F., Aidarova S., Ospanova Z., Tsendzughul N. // *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 519, pp. 223-230.
11. Mikhlin Y.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Saikova S.V., Likhatski M.N., Larichev Y.V., Tuzikov F.V., Zaikovskii V.I., Zharkov S.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 297, pp. 75-83.
12. Hafez M.E., Ma H., Peng Y.-Y., Ma W., Long Y.-T. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. Vol. 10, pp. 3276-3281.
13. Xia Q., Huicai W., Zhiying M., Junli L., Qiang C. // *Talanta*. 2015. Vol. 139, pp. 56-61.
14. Grdeń M. // *J. Solid State Electrochem.* 2017. Vol. 21, pp. 3333-3344.
15. Feng Y.Y., Liu Z.H., Kong W.Q., Yin Q.Y., Du L.X. // *Int. J. Hydr. Energy*. 2014. Vol. 39, pp. 2497-2504.
16. Singh P., Parent K. L., Buttry D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 12, pp. 5610-5617.
17. Муртазин М.М., Нестерова М.Ю., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 7. С. 873-884.
18. Грушевская С.Н., Введенский А.В., Зайцева В.О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. Т. 22, № 1. С. 48-57.
19. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Ганжа С.В., Введенский А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45, № 5. С. 451-460.
20. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9, № 1. С. 53-60.
21. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N., Kudryashov D.A., Ganzha S.V. // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, № 8, pp. 1401-1413.
22. Hur T., Chung W. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, pp. 996-1000.
23. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // *Защита металлов*. 2007. Т. 43, № 6. С. 652-661.
24. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Олалекан О., Кухарева Н.В., Введенский А.В. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46, № 1. С. 28-35.
25. Новый справочник химика и технолога справочное издание / Ред. А.В. Москвин. СПб., Професионал, 2006, 1464 с.
26. Amaechi I.C. // *Chemistry and Material Research*. 2015. Vol. 7, № 1, pp. 1-7.
27. Jiang Z.Y., Huang S.Y., Qian B. // *Electrochim. Acta*. 1994. Vol. 39, № 16, pp. 2465-2470.

*Воронежский государственный университет
Белянская И. А., студент химического ф-та
E-mail: belyanskaya_98@mail.ru*

*Таран А. И., студент химического ф-та
E-mail: linoka1@mail.ru*

**Грушевская С. Н., кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

*Введенский А. В., доктор химических наук,
профессор кафедры физической химии
E-mail: alvved@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University
Belyanskaya I. A., student, dept. of Chemistry
E-mail: belyanskaya_98@mail.ru*

*Taran A. I., student, dept. of Chemistry
E-mail: linoka1@mail.ru*

**Grushevskaya S. N., PhD., Associate Professor
of Physical Chemistry Department
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

*Vvedenskii A. V., PhD., DSci., Full Professor,
Department of Physical Chemistry,
E-mail: alvved@chem.vsu.ru*

ANODIC FORMATION AND CHARACTERISTICS OF SILVER OXIDES ON Ag-Zn ALLOYS

S. N. Grushevskaya, A. I. Taran, I. A. Belyanskaya, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University

Abstract. Silver oxides are used in modern semiconductor technologies due to the relative simplicity of their preparation, nontoxicity, and optimal values of band gap. It is possible to apply the oxides as sensors and catalysts. The application area of the oxide phases is determined by the set of their structurally dependent properties, resulted from the method of preparation. Anodic oxidation of homogeneous Ag-Zn alloys makes it possible to obtain the oxide phase with a controlled composition and desired properties.

The purpose of the work was the anodic formation and determination of the properties of the Ag(I) and Ag(II) oxides on homogeneous Ag-Zn alloys with an atomic fraction of zinc of 0.05 to 0.30 in a deaerated 0.1 M KOH.

The oxides were formed potentiostatically with coulometric control of the thickness. The structure-dependent properties of oxides were determined by photoelectrochemical methods. Positive photocurrent and negative photopotential indicated the n-type conductivity in the Ag(I) and Ag(II) oxides, anodically formed on Ag-Zn alloys with zinc concentration up to 30 at.%. It means a predominance of donor defects in the oxide structure. An increase in the photocurrent during the oxide formation allows us to conclude that its thickness doesn't exceed the width of the space charge region. A decrease in the absolute value of the photopotential after switching off the potentiostatic polarization indicated the possibility of chemical dissolution of the anodically formed oxide film.

In Ag(I) oxide the concentration of donor defects increased with the transition from silver to alloys and with increasing of zinc concentration in the alloy. The width of the space charge region decreases under the same conditions. The dependence of the parameters of the anodically growing oxide film on the electrode's chemical composition shows the predominance of the direct mechanism of electrochemical oxidation, rather than the formation of an oxide film by the mechanism of active dissolution with subsequent deposition.

The structure-dependent parameters of Ag(II) oxide change slightly with the concentration of zinc in the alloy. This may be due to the fact that AgO oxide grows on the sublayer of Ag₂O oxide, and therefore the influence of the chemical composition of the alloy is weakened.

Keywords: silver, silver-zinc alloys, silver oxide, anodic oxidation, photocurrent, photopotential.

REFERENCE

1. Lu Y.H., Xu M., Xu L.X., Zhang C.L., Xu X.N., Xu S., Ostrikov K., J. Nanopart. Res., 2015, Vol. 17, No. 9, 350. DOI: 10.1007/s11051-015-3150-y.
2. Liu G.X.Y., Wang B., Yang W., Fan L., Liu Y., Sci. Total Environment., 2019, Vol. 683, pp. 89-97. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.223.
3. Narang J., Singhal C., Mathur A., Sharma S., Singla V., Pundir C.S., Int. J. Biol. Macromol., 2018, Vol. 107, pp. 2559-2565. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.146.
4. Shahriary L., Athawale A.A., J. Solid State Electrochem, 2015, Vol. 19, pp. 2255-2263. DOI: 10.1007/s10008-015-2865-0.
5. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z., Dalton Trans., 2014, Vol. 43, No 29, pp. 11333-11338. DOI: 10.1039/C4DT00827H.
6. Garcia D., Pereira A., Almeida A., Roma U., Soler A., Ferreira I., Simao C., ACS Omega, 2019, Vol. 4, No. 16, pp. 16781-16788. DOI: 10.1021/acsomega.9b01545.
7. Li L., Li Q., Zhao M., Dong L., Wu J., Li D., ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5, No 7, pp. 3303-3310. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.9b00248.
8. Xie Y., Zhao L., Zhang Z., Wang X., Wang R., Cui C., Mater. Chem. Phys., 2018, Vol. 219, pp. 433-443. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.023.
9. Iqbal S., Fakhar-e-Alam M., Akbar F., Shafiq M., Atif M., Amin N., Ismail M., Hanif A., W. Farooq A., J Molecular Structure, 2019, Vol. 1189, pp. 203-209. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.04.041.
10. Mirzaeian M., Ogburn A.A., Jirandehi H.F., Aidarova S., Ospanova Z., Tsendzughul N., Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, Vol. 519, pp. 223-230. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.026.
11. Mikhlin Y. L., Vishnyakova E. A., Romanchenko A. S., Saikova S. V., Likhatski M. N., Larichev Y. V., Tuzikov F. V., Zaikovskii V. I., Zharkov S. M., Appl. Surf. Sci., 2014, Vol. 297, pp. 75-83. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.081.

12. Hafez M. E., Ma H., Peng Y.-Y., Ma W., Long Y.-T., *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, Vol. 10, pp. 3276-3281. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01369.
13. Xia Q., Huicai W., Zhiying M., Junli L., Qiang C., *Talanta*, 2015, Vol. 139, pp. 56-61. DOI:10.1016/j.talanta.2015.02.037.
14. Grdeń, M., *J. Solid State Electrochem*, 2017, Vol. 21, pp. 3333-3344. DOI: 10.1007/s10008-017-3684-2.
15. Feng Y. Y., Liu Z. H., Kong W. Q., Yin Q. Y., Du L. X., *Int. J. Hydr. Energy*, 2014, Vol. 39, pp. 2497-2504. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.004.
16. Singh P., Parent K. L., Buttry D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, Vol. 134. No. 12, pp. 5610-5617. DOI: 10.1021/ja2109536.
17. Murtazin M.M., Nesterova M.Y., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V., *Russ. J. Electrochem.*, 2019, Vol. 55, No. 7, pp. 680-689. DOI: 10.1134/S1023193519070085.
18. Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V., Zaitseva V.O., *Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy)*, 2020, Vol. 22, No 1, pp. 48-57. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2528.
19. Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Ganzha S.V., Vvedenskii A.V., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, Vol. 45, No 5, pp. 501-511. DOI: 10.1134/S2070205109050013.
20. Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V., *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2007, Vol. 9, No. 1, pp. 53-60.
21. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N., Kudryashov D.A., Ganzha S.V., *J. Solid State Electrochem.*, 2010, Vol. 14, No. 8, pp. 1401-1413. DOI: 10.1007/s10008-009-0952-9.
22. Hur T., Chung W., *J. Electrochem. Soc*, 2005, Vol. 152, pp. 996-1000. DOI: 10.1149/1.1891646.
23. Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V., *Protection of Metals*, 2007, Vol. 43, No. 6, pp. 591-599. DOI: 10.1134/S0033173207060124.
24. Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Olalekan O., Kukhareva N.V., Vvedenskii A.V., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, Vol. 46, No 1, pp. 32-39. DOI: 10.1134/S2070205110010041.
25. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa spravochnoe izdanie*, Ed. by A.V. Moskvina. SPb., Professional, 2006, 1464 p.
26. Amaechi I.C., *Chemistry and Material Research*, 2015, Vol. 7, № 1, pp. 1-7.
27. Jiang Z.Y., Huang S.Y., Qian B., *Electrochim. Acta*, 1994, Vol. 39, № 16, pp. 2465-2470. DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0149-I.