126

УДК 66.087:544.653.1:546.56

# О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

## Ульянкина А.А., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

В настоящей работе предложен механизм электрохимического формирования нанодисперсных оксидов меди под действием переменного импульсного тока; обоснованы причины ускорения этого процесса по сравнению с процессом на постоянном токе; установлены факторы, определяющие состав и морфологию продуктов; сформулированы основные принципы управления процессом электрохимического синтеза наноматериалов с заданными свойствами. Показано, что высокие значения плотности тока в импульсы, сопровождающиеся интенсивным газовыделением в результате разряда воды и изменением pH приэлектродного слоя, с одной стороны, и установление квазистационарного равновесия в паузах в отсутствие тока, с другой, интенсифицируют процесс анодного растворения меди с образованием нанодисперсных оксидов. Показано, что при низкой плотности и скважности тока формируются октаэдрические частицы Cu<sub>2</sub>O. При повышении плотности тока создаются условия для образования CuO на поверхности Cu<sub>2</sub>O и формирования двухслойных композитов Cu<sub>2</sub>O/CuO, Обсуждается роль величины потенциалов, устанавливающихся на электродах в импульсы и паузы тока, pH приэлектродного пространства и концентраций ионов электролита.

Ключевые слова: оксиды меди, переменный импульсный ток, механизм, электрохимический синтез

## ON MECHANISM OF NANODISPERSED COPPER OXIDES FORMATION UNDER PULSE ALTERNATING CURRENT

#### Ulyankina A.A., Smirnova N.V.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

This article is devoted the study on mechanism of electrochemical formation of nano-copper oxides under pulse alternating current. The reasons of intensification of this process in comparison to direct current synthesis were evaluated. The conditions which effect on copper oxides composition and morphology were defined. The main principles to control the electrochemical synthesis of nanomaterials with desirable properties were represented. It was shown that high current density values in pulses which accompanied with intensive gas evolution as a result of water discharge and changing of the near-electrode pH value and quasi-stationary equilibrium in pauses without current affect the intensification of the anodic dissolution of copper with a formation of nano-copper oxides. The octahedral Cu<sub>2</sub>O particles are formed at lower current densities. At higher values the Cu<sub>2</sub>O decorated with CuO and Cu<sub>2</sub>O/CuO bilayered composites formation is possible. The role of electrode potential values in pulses and pauses, near-electrode pH and ion concentration of electrolytes is discussed.

Keywords: copper oxides, pulse alternating current, mechanism, electrochemical synthesis

В настоящее время растет интерес исследователей к синтезу наноматериалов на основе оксидов металлов, в том числе оксидов меди, как в области фундаментальной, так и прикладной науки. Это обусловлено уникальными свойствами материалов в наноструктурированном состоянии и необходимостью разработки новых материалов с заданными свойствами. При этом наиболее важной задачей при разработке контролируемого метода синтеза таких материалов является понимание механизма образования частиц разных размеров и морфологии. На сегодняшний день предложены десятки способов синтеза наноразмерных оксидов меди (порошков и пленок), в том числе и электрохимических [1-3]. Ранее в наших работах [4, 5] был подробно изложен электрохимический способ получения наночастиц СиО,, основанный на окислении и диспергировании медных электродов в нейтральном растворе хлорида натрия под действием переменного импульсного тока (ПИТ-синтез). Особенностью способа является возможность управления составом и структурой наночастиц оксидов меди путем варьирования параметров тока, т.е. плотности тока и скважности импульсов. Так при плотности тока 0,5 A/см<sup>2</sup> и скважности ≤ 30 % образуются преимущественно полые октаэдрические частицы Cu<sub>2</sub>O (CuO<sub>2</sub>-0,5). При плотности тока 1,0 А/см<sup>2</sup> и скважности 40%, формируются полиэдрические частицы Cu<sub>2</sub>O, декорированные небольшими пластинчатыми частицами CuO (CuO -1,0), а при плотности тока 1,5 А/см<sup>2</sup> (скважность 50%) происходит формирование двухслойных композитов Ĉu,O/ĈuO (CuO,-1,5).

Характер тока		Постоянный ток			Переменный импульсный ток, 50 Гц							
					Положительный				Отрицательный			
					импульс			пауза	импульс			пауза
Плотность	средняя	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5	_	-0,5	-1,0	-1,5	_
тока, А/см <sup>2</sup>	истинная	0,5	1,0	1,5	4,5	5,0	6,0	_	-4,5	-5,0	-6,0	_
Потенциал, В		10	11,5	12	5,5	5,6	5,8	1,0-1,2	-4,0	-4,5	-4,8	0,2–0,4

Величины потенциалов, устанавливающиеся на электродах во время синтеза

В настоящей работе рассмотрены причины формирования частиц различной морфологии и представлен наиболее вероятный механизм процесса. Экспериментальные условия синтеза и анализа продуктов детально описаны в [4].

Процесс образования Cu<sub>2</sub>O в растворах, содержащих ионы Cl<sup>-</sup>, изучен достаточно подробно [6], что обусловлено в основном проблемой коррозионной стабильности меди в морской воде [7]. Электрохимическое растворение Cu при анодной поляризации в нейтральных и щелочных растворах сопровождается образованием растворимых хлоридных комплексов меди типа Cu-Cl<sub>0</sub><sup>n-1</sup>, при этом большинство исследователей считает, что n = 2 [7].

$$\operatorname{Cu} + \operatorname{Cl} \leftrightarrow \operatorname{Cu} \operatorname{Cl}_{\operatorname{surf}} + e^{-},$$
 (1)

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{surf}} + \operatorname{Cl} \leftrightarrow \operatorname{CuCl}_{2}^{-}$$
 (2)

 $Cu_2O$  образуется в результате реакции осаждения, а не прямого электрохимического образования из металла или хлорида меди.

$$2CuCl_{2}^{-} + 2OH \rightarrow Cu_{2}O + H_{2}O + 4Cl^{-}.$$
 (3)

Константа равновесия реакции (3)  $K = 10^{20}$ , т.е. образование Cu<sub>2</sub>O практически необратимый процесс [7]. При низких перенапряжениях, т.е. в области потенциалов -0,35÷-0,15 В, в 2 М NaCl при 60 °С образование CuCl-, и соответственно Cu<sub>2</sub>O лимитируется кинетикой процесса. При более анодных потенциалах скорость образования CuCl<sub>surf</sub> превышает скорость образования комплексов CuCl-, и, скорость, их диффузии от поверхности электрода в объем раствора. В дальнейшем лимитирующей становится диффузия ионов хлора из объема раствора к поверхности электрода [8]. При потенциалах выше 0,1 В уже возможно дальнейшее окисление меди до Cu (II), т.е. конкуренция реакций образования комплексов CuCl-2 (2) и свободных ионов  $Cu^{2+}$  из  $CuCl_{surf}$  (4), а общую скорость процесса определяет диффузия CuCl-, и Cu<sup>2+</sup> от поверхности электрода в объем раствора [9, 10].

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{surf}} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{2+} + \operatorname{Cl}^{-} + e^{-}.$$
 (4)

Таким образом, процесс электрохимического образования оксида меди (I) Cu<sub>2</sub>O на постоянном токе стадийный, при этом скорость процесса и природа лимитирующей стадии определяются потенциалом, устанавливающимся на электроде в процессе синтеза.

Электрохимическое растворение меди в различных растворах сопровождается периодическими колебательными процессами [11]. Колебательный процесс связан с концентрационной поляризацией и омическими потерями в нарастающей на поверхности электрода пленке CuCl<sub>surf</sub> или Си<sub>2</sub>О (в зависимости от рН электролита и его состава); ее пористой структурой и полупроводниковыми свойствами [12]. При наложении переменного тока периодически изменяющаяся полярность электродов делает процесс более сложным, но существенно ускоряет его. Симметричный переменный импульсный ток (ПИТ) с относительно невысоким коэффициентом заполнения 30-50% был использован нами по нескольким причинам:

• В паузы, которые составляют 50–70% времени синтеза, система находится в квазиравновесном состоянии и потенциалы электродов стремятся к равновесным для данных условий значениям.

• При относительно невысоких средних плотностях тока 0,5–1,5 А/см<sup>2</sup> реальные пиковые значения достигают 5–6 А/см<sup>2</sup> (таблица). Это обеспечивает резкое и кратковременное выведение системы из состояния квазиравновесия и таким образом интенсифицирует процесс.

Величины потенциалов, которые устанавливаются на электродах во время синтеза, приведены в таблице.

Высокие значения плотности тока в импульсах обусловливают установление высоких потенциалов на электродах, на первый взгляд не характерных для электрохимии водных растворов – выше 5 В в положительный импульс и ниже –4 В – в отрицательный. В эти величины вносит вклад омическая составляющая, обусловленная повышением сопротивления приэлектродной области электролита за счет газонапол-

нения при выделении газообразных продуктов разложения воды с одной стороны. С другой стороны, на электроде образуется пассивная пленка, состоящая из продуктов окисления меди полупроводникового характера. Так, потенциал медного электрода при поляризации постоянным током той же плотности, что и при ПИТ синтезе, достигает 10–12 В (таблица). В некоторой степени эти значения носят качественный характер, позволяющий, однако, оценить вероятность протекания термодинамически возможных процессов электрохимического растворения меди под действием переменного импульсного тока.

Но, пожалуй, более важную информацию можно получить, анализируя величины потенциалов, устанавливающихся на электродах в периоды пауз, поскольку именно эти периоды составляют большую часть времени ПИТ синтеза. В паузах потенциалы электродов лежат в области 0,2–0,4 и 1,0–1,2 В после отрицательного и положительного импульсов соответственно (таблица) [4]. Именно при этих потенциалах идет образование CuCl<sub>surf</sub> и CuO.

В хлорид-содержащих растворах потенциал коррозии меди составляет -0.3 В (Ag/ AgCl) [13]. Это означает, что даже при отсутствии тока в цепи на электродах могут идти реакции образования CuCl<sub>surf</sub> или комплексов меди CuCl<sub>2</sub>, которые при взаимодействии с водой, OH<sup>-</sup> или другими активными кислородсодержащими частицами образуют Cu<sub>2</sub>O. В положительный импульс создаются условия для прямого окисления меди до Cu<sub>2</sub>O (5) и CuO (6).

 $2Cu + O^* \leftrightarrow Cu_2O + e^-, \tag{5}$ 

$$Cu_2O + O^* \leftrightarrow CuO + e^-.$$
 (6)

Возможно также выделение газообразных хлора и кислорода, хотя в присутствии ионов хлора перенапряжение выделения кислорода возрастает. Однако мгновенные потенциалы достигают столь высоких значений, что следует учитывать вероятность и этого процесса. При этом локально изменяется рН приэлектродного слоя за счет образования катионов H<sup>+</sup> (8).

$$2\mathrm{Cl}^{-} \rightarrow \mathrm{Cl}_{2}\uparrow + 2e^{-}, \tag{7}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-.$$
 (8)

В отрицательный импульс возможна серия восстановительных процессов.

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{surf}} + e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Cu} + \operatorname{Cl}^{-},$$
 (9)

$$Cu_2O + H_2O + e^- \leftrightarrow 2Cu + 2OH^-,$$
 (10)

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu.$$
 (11)

Кроме того, потенциал вполне достаточен для протекания реакции восстановления кислорода (12).

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-.$$
 (12)

Выделение водорода (13) также возможно, поскольку потенциалы и локальные плотности тока в отрицательный импульс также очень высоки.

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^{-}.$$
 (13)

Реакции (12) и (13) сопровождаются повышением pH приэлектродного слоя, что благоприятно сказывается на процессе образования Cu<sub>2</sub>O по реакции (3).

Кроме перечисленных реакций, которые периодически чередуются, и, соответственно, вызывают изменения в приэлектродном слое, при наложении переменного тока следует учитывать также:

• изменение структуры ДЭС;

• изменение направления диффузии ионов;

• чередование процессов кристаллизации и растворения кристаллов;

• образование пассивной пленки CuCl и CuO на поверхности, которые обладают полупроводниковыми свойствами и соответственно, влияют на распределение заряда по поверхности электрода;

• в разные моменты синтеза оказывает влияние адсорбция и десорбция анионов например Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> или CuCl<sup>-</sup><sub>2</sub>. Потенциал нулевого заряда меди

Потенциал нулевого заряда меди (ПНЗ) иногда может отличаться более чем на 0,5 В [14]. Этот параметр зависит от типа электролита и метода подготовки поверхности электрода. ПНЗ меди в нейтральных растворах близок к –0,2 В (Ag/ AgCl). Однако это значение также может быть –0,1 В, что практически соответствует меди, покрытой поверхностными оксидами. Другими словами, во время синтеза поверхность меди заряжена положительно, что, в свою очередь, интенсифицирует процесс путем адсорбции на поверхности Cl<sup>-</sup>и OH<sup>-</sup>.

На рис. 1 показаны электрохимические и химические реакции на медном электроде, которые термодинамически и кинетически возможны в различные стадии процесса. Предлагаемая схема основана на литературных данных и измерении электродных потенциалов в процессе синтеза. В ней учтены только основные из возможных процессов, записаны они схематично в общем виде, поскольку детальный механизм любого процесса зависит от потенциала электрода, который в наших условиях циклично изменяется во времени. Однако эта схема дает представление о сложности процессов под действием ПИТ.



Рис. 1. Схема термодинамически и кинетически возможных электрохимических и химических реакций на медном электроде в процессе протекания переменного импульсного тока. Синие и красные пунктирные стрелки обозначают потенциалы, измеренные в положительный и отрицательный импульс соответственно. Фиолетовый прямоугольник – окно потенциалов в периоды пауз между импульсами

Во время положительного импульса, как и при наложении постоянного тока, возможно протекание следующих окислительных процессов [15, 16]:

• образование пленки CuCl<sub>surf</sub> (1) и комплекса CuCl<sup>2-</sup> (2), который осаждается из раствора в виде Cu<sub>2</sub>O (3) в приэлектродной области при E > -0,3 B;

• окисление CuCl<sub>suf</sub> вCu<sup>2+</sup> (4) при E > -0,3 B;

• прямое окисление Cu до CuO (5 и 6) при E > 0,5 B;

• разряд ионов хлора с выделением  $Cl_2$  (7), и молекул  $H_2O$  с выделением  $O_2$  (8) при пиковых потенциалах E > 2 B.

Во время отрицательного импульса, который начинается при E = 0,25 В, протекание реакций (1)–(4) все еще возможно, но также протекают процессы восстановления, так как электродный потенциал ниже, чем потенциал коррозии меди в нейтральном растворе NaCl при  $E \leq -0,3$  В [9, 10]. При этом возможны процессы:

• восстановление  $CuCl_{surf}$ ,  $Cu_2O$  и ионов  $Cu^{2+}$  до Cu (9), (10) и (11) соответственно;

• восстановление кислорода (12) [6];

• выделение водорода и образование ОН<sup>-</sup> (13) при Е < -2 В. Этот процесс играет ключевую роль в интенсификации образо-

вания CuO<sub>x</sub>, так как пузырьки H<sub>2</sub> обеспечивают удаление оксидных продуктов от поверхности электрода.

Для выяснения возможности контроля свойств получаемых продуктов путем изменения условий синтеза, было исследовано влияние средней плотности тока и скважности на свойства порошков оксидов меди (рис. 2).

При плотности тока 0,5 A/см<sup>2</sup> и скважности ≤30% образуются преимущественно полые октаэдрические частицы Си<sub>2</sub>О (CuO<sub>2</sub>-0,5). В таких условиях процесс роста частиц протекает медленно, а скорости образования  $CuCl_{surf}$  (2) и  $Cu_2O$  (3) соизмеримы. Под действием переменного импульсного тока пузырьки Н<sub>2</sub>, выделяющиеся во время отрицательного импульса, не успевают вырасти, так как рост таких пузырьков главным образом протекает из-за поверхностной диффузии по механизму коалесценции [17]. Таким образом, поверхность электрода покрыта маленькими пузырьками, которые служат центрами нуклеации для Си<sub>2</sub>О (3) в приэлектродной области в следующую паузу. В начале анодного импульса заряд поверхности электрода быстро меняется, и пузырьки водорода отрываются с образованием частиц Си, О (рис. 2, а).



Рис. 2. Схематическое изображение СиО<sub>х</sub> различного состава и морфологии, полученных под действием переменного импульсного тока

При плотности тока 1,0 А/см<sup>2</sup> и скважности 40% пузырьки Н, коалесцируют и отрываются от электрода во время более длинного отрицательного импульса. Cu<sub>2</sub>O кристаллизуется в растворе в приэлектродной области. Высокая истинная плотность тока обуславливает очень высокие скорости процессов и, следовательно, резкое локальное изменение концентраций реагентов в приэлектродном слое. Создаются экстремально нестационарные условия роста кристаллов. Так, в положительный импульс приэлектродный слой обедняется ионами хлора, создаются условия для прямого окисления меди до Cu<sub>2</sub>O и CuO. И чем выше плотность тока, тем больше дефицит ионов хлора и, следовательно, больше образуется кристаллитов CuO (рис. 2, б).

При плотности тока 1,5 А/см<sup>2</sup> происходит формирование двухслойных композитов Cu<sub>2</sub>O/CuO (рис. 2, в). В этом случае импульсы длиннее (скважность 50%), при этом могут протекать окислительные процессы, ведущие к образованию небольших пластинчатых кристаллов CuO на поверхности Cu<sub>2</sub>O благодаря резкому изменению концентрации и pH в приэлектродной области [1].

В настоящей работе предложен механизм формирования нанодисперсных ок-

сидов меди под действием переменного импульсного тока; обоснованы причины ускорения этого процесса по сравнению с процессом на постоянном токе; установлены факторы, определяющие состав и морфологию продуктов. Таким образом, сформулированы основные принципы управления процессом электрохимического синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-23-00078).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета имени М.И. Платова.

#### Список литературы

1. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications /Zhang Q. et.al. // Progress in Materials Science. -2014. - vol. 60. - P. 208–337.

2. The anodization synthesis of copper oxide nanosheet arrays and their photoelectrochemical properties / Shu X. et al. // Applied Surface Science. – 2017. – vol. 412. – Supplement C. – P. 505–516.

3. Wang S.L., Li P.G., Zhu H.W., Tang W.H. Controllable synthesis and photocatalytic property of uniform CuO/Cu2O composite hollow microspheres // Powder Technology. – 2012. – vol. 230. – Supplement C. – P. 48–53.

4. Copper oxides for energy storage application: Novel pulse alternating current synthesis/ Ulyankina A. et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. -2018. -vol. 73. -P. 111-116.

5. Ulyankina A., Leontyev I., Smirnova N. Electrochemical Synthesis and Photocatalytic Activity of Differently Shaped CuOx Particles // Nano Hybrids and Composites. – 2017. – vol. 13. – P. 330–333.

6. Kear G., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review // Corrosion Science. – 2004. – vol. 46. – no. 1. – P 109–135.

7. Ma A.L., Jiang S.L., Zheng Y.G., Ke W. Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism // Corrosion Science. – 2015. – vol. 91. – Supplement C. – P. 245–261.

8. Braun M., Nobe K. Electrodissolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions // Journal of The Electrochemical Society. – 1979. – vol. 126. – no. 10. – P. 1666–1671.

9. Yuan B., Wang C., Li L., Chen S. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography // Corrosion Science. – 2012. – vol. 58. – Supplement C. – P. 69–78.

10. Yuan B., Wang C., Li L., Chen S. Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography //Electrochemistry Communications. -2009. - vol. 11. - no. 7. - P. 1373 - 1376.

11. Potkonjak N.I., Nikolic Z., Anic S.R., Minic D.M. Electrochemical oscillations during copper electrodissolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method // Corrosion Science. – 2014. – vol. 83. – Supplement C. – P. 355–358.

12. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. Periodic Phenomena during Anodic Dissolution of Copper at High Current Densities // Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – vol. 127. – no. 8. – P. 1733–1744.

13. Betova I., Bojinov M., Lilja C. Influence of chloride on the long-term interaction of copper with deoxygenated neutral aqueous solutions // Corrosion Science. – 2013. – vol. 76. – Supplement C. – P. 192–205.

14. Lukomska A., Sobkowski J. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry. -2004. - vol. 567. - no. 1. - P. 95–102.

15. Marcus P., Maurice V., Strehblow H.H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure // Corrosion Science. – 2008. – vol. 50. – no. 9. – P. 2698–2704.

16. Lee H.P., Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodissolution in Chloride Media // Journal of The Electrochemical Society. – 1986. – vol. 133. – no. 10. – P. 2035–2043.

17. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications // Progress in Energy and Combustion Science. – 2010. – vol. 36. – no. 3. – P. 307–326.