

УДК 546.561-31

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА МЕДИ(I) НА МЕДНОЙ ФОЛЬГЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Д. С. Зимбовский^{1, 2}, А. Н. Баранов², *

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Московская область, Долгопрудный, 141701 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 09.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе рассмотрен процесс зарождения и роста слоя оксида меди(I) в ходе гидротермальной обработки медной фольги в щелочном растворе. На основании совокупности экспериментальных данных: результатов рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, а также расчетов свободной энергии Гиббса реакций, при использовании подхода Кабрера–Мотта был сделан вывод, что определяющими факторами в фазовом составе продукта и его морфологии оказываются концентрация гидроксид-анионов и содержание растворенного кислорода.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, оксид меди(I), *p*-полупроводник, роль кислорода, основные стадии роста

DOI: 10.31857/S0002337X23070163, **EDN:** QSGZDZ

ВВЕДЕНИЕ

Получение полупроводниковых материалов с *p*-типом проводимости является актуальной задачей при создании фотокатодов, используемых в составе фотоэлектрохимических ячеек. Для эффективной работы фотоэлектрода материал должен соответствовать большинству требований, предъявляемых к фотокатализаторам: оптимальная зонная структура, большая удельная поверхность, способность поглощать свет в широком диапазоне спектра солнечного света, стабильность в процессе использования и т.д. [1]. Среди полупроводников с *p*-типом проводимости большинству предъявляемых требований соответствует оксид меди (I). Он обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ~2.0 эВ, что позволяет поглощать солнечный свет не только в УФ-, но и в видимом диапазоне. Потенциалы окисления и восстановления воды находятся в пределах запрещенной зоны полупроводника, что дает принципиальную возможность вести процесс разложения воды без приложения внешнего потенциала [2]. Кроме того, простота химического состава Cu₂O позволяет для его получения использовать самые разнообразные методики, которые можно разделить на две группы исходя из основного источника меди для формирования оксидного слоя [3]:

1) осаждение слоя Cu₂O путем восстановления катионов Cu²⁺ из раствора (электроосаждение [4], золь–гель-синтез [5]);

2) формирование слоя Cu₂O путем окисления медной подложки, в т.ч. через реакцию сопропорционирования (химическое и анодное окисление с термическим восстановлением [6], химическое окисление [7], гидротермальный синтез [8]).

Ранее нами было проведено экспериментальное сравнение достоинств и недостатков 4 выбранных методов синтеза [3, 9–12]. Также была измерена фотокаталитическая активность материалов, полученных по соответствующим методикам [3]. Гидротермальный способ получения слоев оксида меди(I) отличается от других методов (анодного и химического окисления меди с термическим восстановлением, электроосаждения) возможностью формирования на поверхности меди сплошного слоя Cu₂O в одну стадию без использования сложного электрохимического оборудования и примеси сторонних компонентов [11]. Варьирование таких параметров, как температура, продолжительность процесса, состав и pH раствора, позволяет получать хорошо закристаллизованный оксид меди(I) с требуемой морфологией [8, 11, 12].

Поскольку экспериментальное изучение формирования оксида меди(I) было проведено ранее, в данной статье мы провели оценку термодинамических параметров и предложили описание основных стадий соответствующего процесса с позиций подхода Кабрера–Мотта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе рассмотрены образцы, полученные по методике, подробно описанной в [11, 12]. Суть данного метода заключается в гидротермальной обработке медной пластины в растворах NaOH (диапазон концентраций 0.1–1 моль/л) при 180°C в течение 1 ч. Морфологию полученных образцов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50 VP (LEO). Фазовый состав полученных материалов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии с помощью рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 на CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермальной обработки медной пластины в водных растворах NaOH на поверхности подложки формируются крупные частицы со средними размерами от 2.0 до 3.3 мкм (рис. 1). В зависимости от концентрации гидроксида натрия при гидротермальной обработке меди на поверхности протекает рост частиц в форме полиэдров (при концентрациях NaOH < 0.5 моль/л) и в форме октаэдров (при концентрациях NaOH > 0.5 моль/л). Согласно гистограммам распределения (вставки на рис. 1), с ростом концентрации щелочи наблюдается увеличение размеров образующихся частиц на поверхности, вызванное интенсификацией процесса рекристаллизации [11].

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленные в работах [11, 12], указывают на формирование слоя оксида меди(I) без примеси сторонних компонентов. Варьирование концентрации NaOH также влияет на сплошность формирующегося слоя: более равномерное покрытие наблюдается при концентрации щелочи 0.3 моль/л и является оптимальным при гидротермальном синтезе. Таким образом, рассмотрение протекающих процессов при гидротермальной обработке проводили для данной концентрации NaOH.

Кроме концентрации щелочи одним из ключевых параметров, влияющих на формирование Cu_2O , является количество кислорода в системе [11]. Для оценки влияния растворенного кислорода проведены два параллельных синтеза в 0.3 М

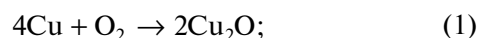
NaOH: первый раствор предварительно продували азотом, второй – кислородом в течение 15 мин. На рис. 2 представлены изображения поверхностей образцов, полученных в обедненном и обогащенном кислородом растворах.

При минимальном содержании кислорода в системе (рис. 2а) на поверхности подложки образуется слой, содержащий небольшое количество частиц Cu_2O . В случае образцов, полученного на воздухе и в обогащенной кислородом атмосфере (рис. 2б и 2в), на подложке образуется слой, состоящий из крупных кристаллов. Согласно данным РЭМ, синтез в условиях избытка кислорода приводит к формированию более плотного оксидного слоя с преимущественным формированием небольших частиц (~100–500 нм) по сравнению с образцом, полученным на воздухе. Такие отличия в морфологии слоя оксида меди(I), вероятно, связаны с ростом скорости зародышеобразования при увеличении содержания кислорода в системе.

Рентгенограмма образца (рис. 3), полученного в растворе, продутом азотом, содержит максимумы, относящиеся к меди (ICDD № 89-2838) и низкоинтенсивный рефлекс при $2\theta = 36.4^\circ$ фазы Cu_2O (ICDD № 78-2076). Рентгенограммы образцов, полученных в обогащенной кислородом среде, содержат четыре интенсивных максимума Cu_2O . Количество и интенсивность рефлексов, соответствующих оксидной фазе, ниже для образцов, полученных в обедненной кислородом атмосфере, что согласуется с изображениями РЭМ. Таким образом, кислород в системе выполняет ключевую роль в процессе роста слоя оксида меди(I).

На микрофотографиях полученных образцов (рис. 1 и 2) можно отметить присутствие шероховатого нижнего слоя и верхнего слоя, состоящего из полиэдрических частиц. Таким образом, на основании полученных данных РФА и РЭМ можно предположить две основные стадии формирования слоя Cu_2O :

1) взаимодействие растворенного кислорода с поверхностью медной подложки и образование оксидного слоя на поверхности, толщина которого зависит от концентрации кислорода над слоем раствора (рис. 2)



2) растворение–осаждение Cu_2O через стадию формирования в щелочной среде растворимых комплексов состава $\text{Cu}(\text{OH})_n^m$ как промежуточных соединений рекристаллизации оксидного слоя и постепенное изменение его морфологии (рис. 1).

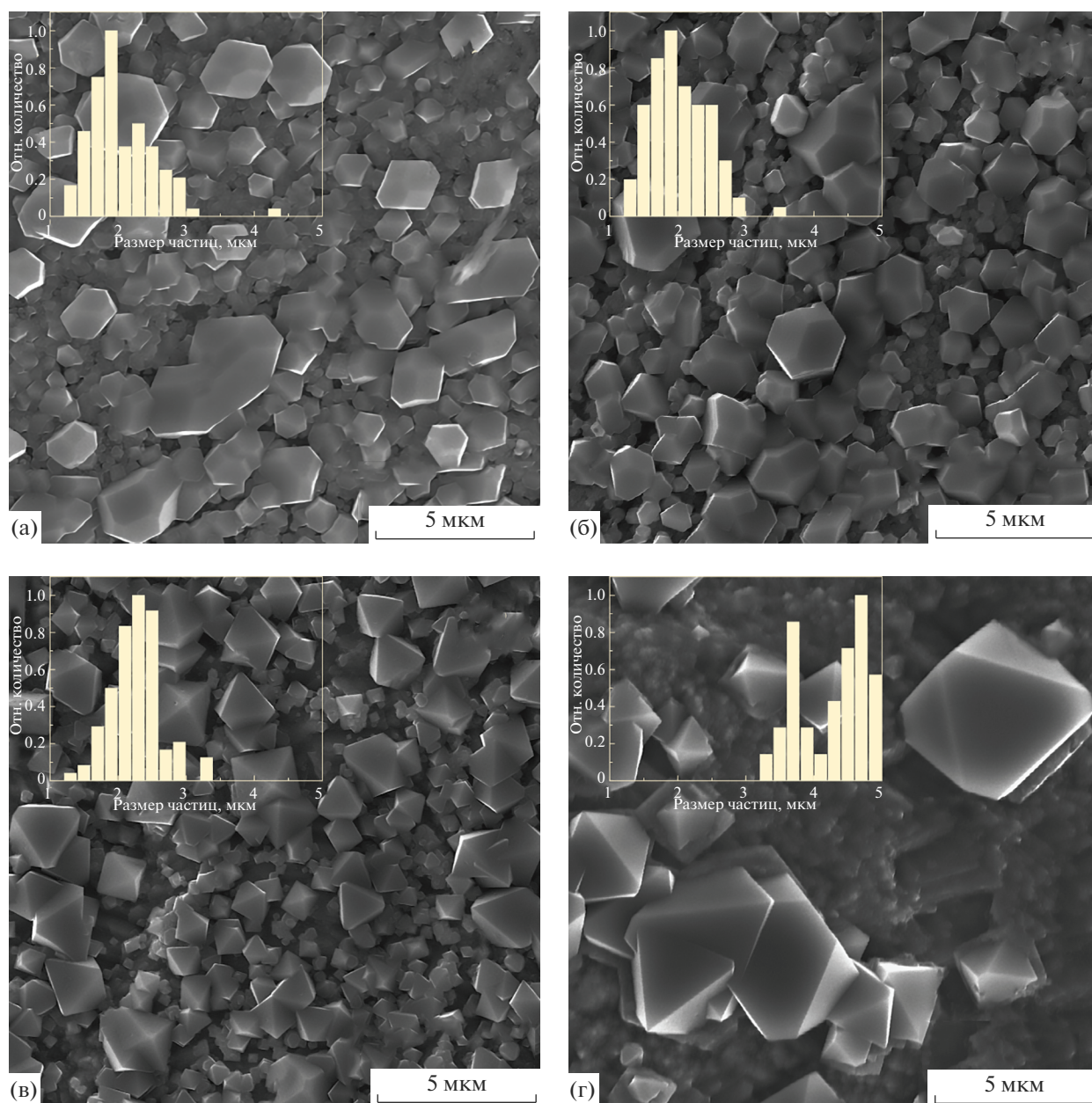


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в водном растворе NaOH с концентрациями: 0.1 (а), 0.3 (б), 0.5 (в), 1 моль/л (г); на вставках – распределение частиц по размерам.

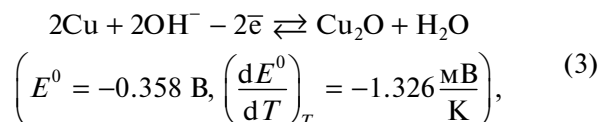
Для количественной оценки возможности протекания соответствующих окислительно-восстановительных реакций при гидротермальной обработке медной пластины был проведен расчет соответствующих значений свободной энергии Гиббса (ΔG) по уравнению

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (2)$$

где n – количество электронов, F – постоянная Фарадея, ΔE – ЭДС окислительно-восстановительной реакции.

Значение ΔE может быть рассчитано с использованием уравнения Нернста. В качестве стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных реакций использовали значения, представленные в работах [13, 14].

Окисление:



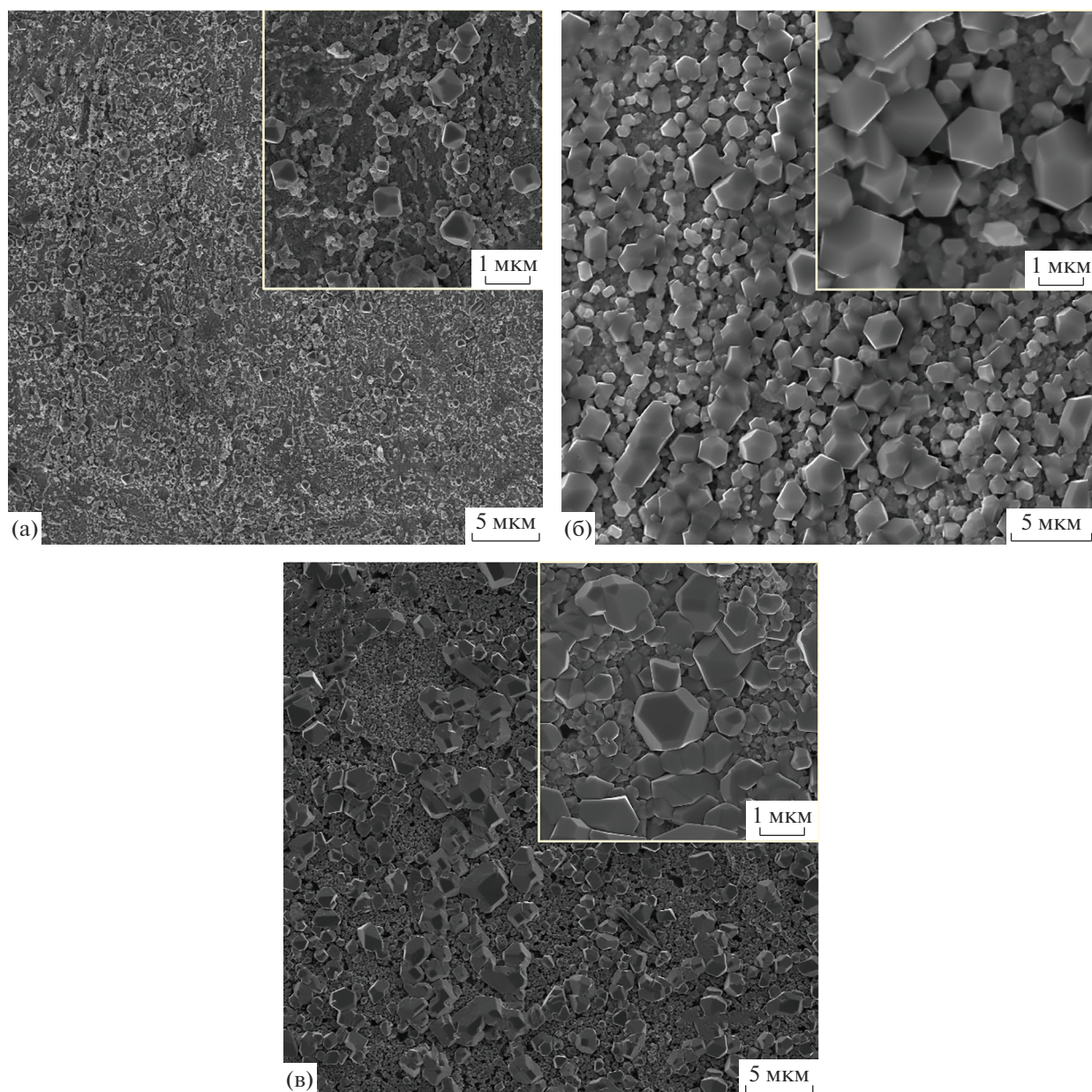
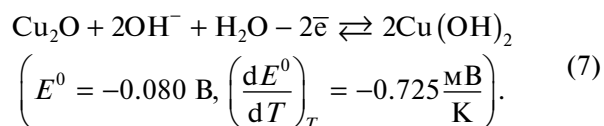
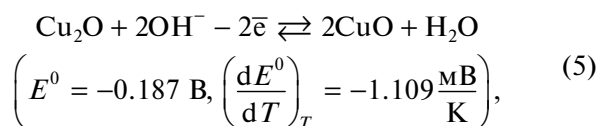
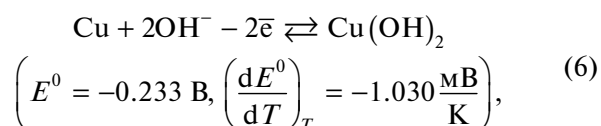
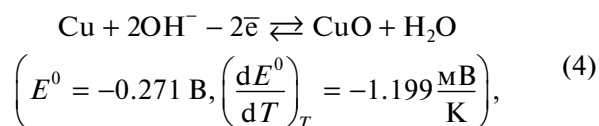


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в 0.3 М растворах NaOH: а – образец, продувший током азота, б – без предварительной продувки (на воздухе), в – продувший током кислорода.



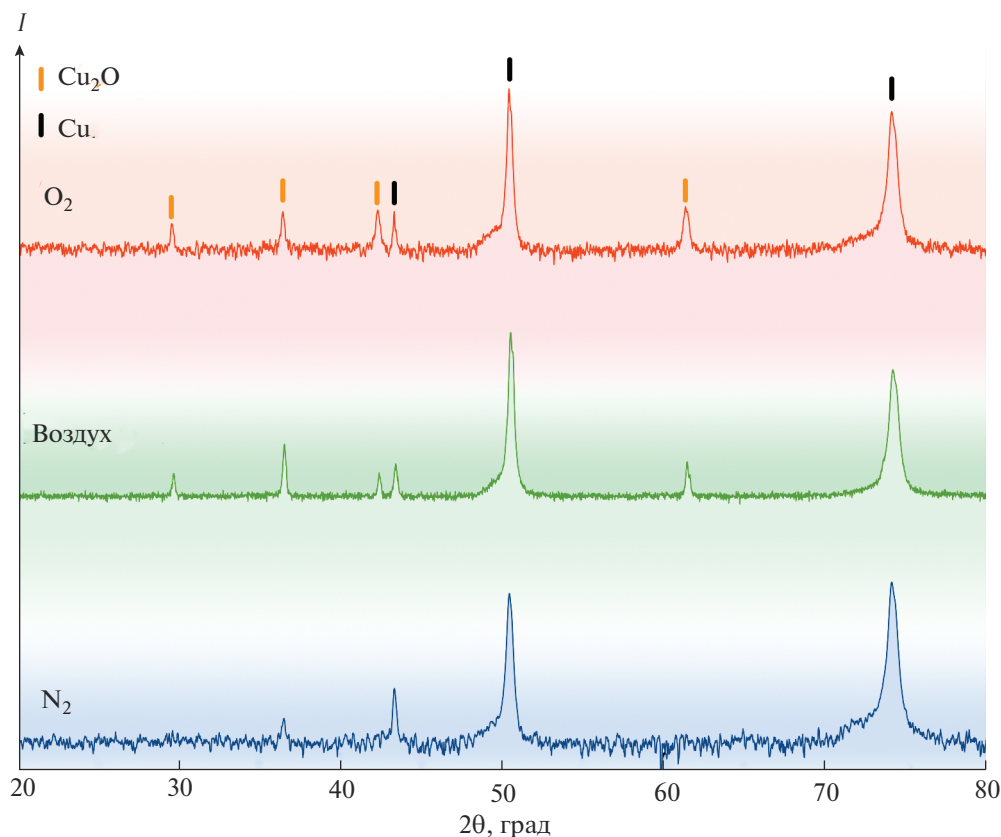
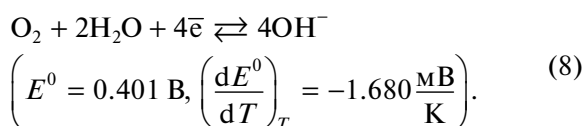


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в 0.3 М растворах NaOH: продутый ток азота, продутый ток кислорода и полученный на воздухе.

Восстановление:



С учетом того, что в левой части уравнений (3)–(7) содержится одинаковое количество электронов и гидроксид-анионов, общий вид уравнения Нернста для данных реакций будет иметь вид

$$E_x = -E_x^0 - (T - 298) \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^x + \frac{RT}{2F} \ln \left(\gamma_{\pm} [\text{OH}^-] \right)^2, \quad (9)$$

где E_x^0 – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, В; $\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^x$ – изотермический температурный коэффициент, В/К; $\gamma_{\pm} = 0.605$ – коэффициент активности NaOH при 453 К и концентрации 0.3 моль/л

[15]; $[\text{OH}^-] = 0.3$ моль/л – концентрация NaOH; R – универсальная газовая постоянная; T – температура синтеза (453 К).

В случае полуреакции восстановления (уравнение (8)) при расчете потенциала следует учитывать концентрацию кислорода, участвующего в процессе:

$$E_{\text{восст}} = E_{\text{восст}}^0 + (T - 298) \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{\text{восст}} - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{\gamma_{\pm} [\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2]} \right), \quad (10)$$

где $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода в системе, моль/л.

Концентрация растворенного в щелочи кислорода зависит от парциального давления кислорода в системе, температуры, концентрации электролита [16, 17]:

$$[\text{O}_2] = p_{\text{O}_2} \left(1 + 0.102 [\text{OH}^-]^{4.309} \right)^{-0.3} \text{ К}, \quad (11)$$

$$\text{где } K = \exp \left\{ \frac{0.046T^2 + 203.35T \ln \left(\frac{T}{298} \right) - (299.378 \times 0.092T)(T - 298) - 20591}{8.3144T} \right\};$$

$p_{O_2} = 0.322$ атм – парциальное давление кислорода при 453 К [16].

В соответствии с уравнениями (9)–(11) ЭДС соответствующих окислительно-восстановительных реакций равняется:

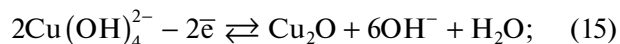
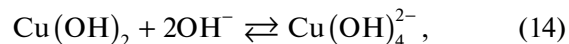
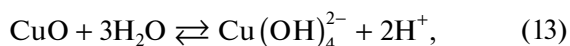
$$\Delta E = E_B + E_{ок} = E_B^0 - E_{ок}^0 + (T - 298) \times \left[\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_B - \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_{ок} \right] + \frac{RT}{4F} \ln ([O_2]), \quad (12)$$

где E_B и $E_{ок}$ – соответствующие потенциалы полу-реакций восстановления и окисления.

Значения доверительных интервалов для ЭДС и энергии Гиббса были рассчитаны с использованием регрессионного анализа линейной зависимости ЭДС от температуры и на основании уравнения (2). Значения параметров ΔG и ΔE , рассчитанные по уравнениям (2) и (12) для протекающих в системе реакций, представлены в табл. 1.

Согласно результатам, представленным в табл. 1, образование Cu_2O , CuO и $Cu(OH)_2$ является термодинамически выгодными процессами. Основываясь на данных РФА, единственным продуктом реакции в данной системе является Cu_2O (рис. 3). Отсутствие оксида и гидроксида меди(II) можно объяснить следующими процессами:

1) их растворением с образованием тетрагидроксокупрат-комплексов (уравнения (13) и (14)) и последующей рекристаллизацией в соответствии с уравнением (15) [18–20]:



2) протеканием процессов сопропорционирования, уравнения реакций которых представлены в табл. 1.

Рассмотренный термодинамический подход позволяет обосновать образование целевой фазы оксида меди(I), а также синтез и растворение побочных продуктов в процессе гидротермальной обработки меди при 180°C в растворе 0.3 М NaOH. В то же время формирование соответствующей морфологии оксидного слоя определяется кинетикой данного процесса.

Кинетические процессы формирования слоя оксида меди(I) могут быть объяснены в рамках механизма Кабрера–Мотта, который был разработан для процессов окисления металлов при относительно низких температурах [21]. В соответствии с данным подходом на начальной стадии предполагается процесс переноса заряженных частиц в первичной оксидной пленке, образовавшейся в результате хемосорбции кислорода, с последующей окислительно-восстановительной реакцией и образованием тонкого слоя оксида меди(I). На второй стадии происходит дальнейший перенос электронов из металла через слой оксида к сорбированным молекулам кислорода и их восстановление. Перенос электрона может происходить в результате термоионной эмиссии или туннельного эффекта, в результате чего на интерфейсе Cu/Cu_2O образуются катионы Cu^+ , а на

Таблица 1. Значения ΔE и ΔG реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки медной пластины при 453 К в 0.3 М NaOH

Уравнение реакции	ΔE , В	ΔG , кДж/моль
$4Cu + O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2O$	0.527 ± 0.008	-101 ± 2
$2Cu + O_2 \rightleftharpoons 2CuO$	0.420 ± 0.008	-81 ± 2
$2Cu_2O + O_2 \rightleftharpoons 4CuO$	0.322 ± 0.008	-62 ± 2
$2Cu + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(OH)_2$	0.356 ± 0.008	-68 ± 2
$4Cu_2O + O_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4Cu(OH)_2$	0.156 ± 0.008	-30 ± 2
$Cu + CuO \rightleftharpoons Cu_2O$	0.205 ± 0.005	-39 ± 1
$Cu + Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O$	0.371 ± 0.005	-72 ± 1

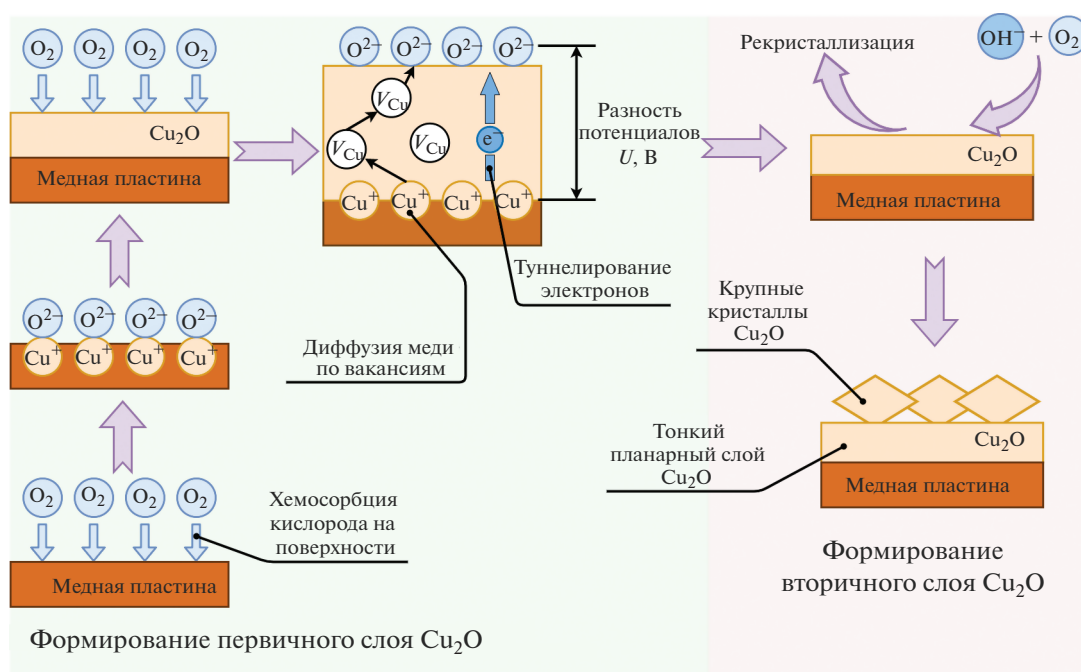


Рис. 4. Схема образования слоя Cu₂O в процессе гидротермального роста.

поверхности анионы O²⁻, что создает сильное электрическое поле внутри оксида и способствует миграции катионов через оксидный слой. Слой Cu₂O обогащается катионными вакансиями, что приводит к преимущественной диффузии меди через слой оксида к его поверхности [22].

Данный механизм описывает рост тонкого поликристаллического слоя Cu₂O, через который возможно туннелирование электронов. Формирование данного слоя можно наблюдать на всех изображениях РЭМ (рис. 1) в промежутках между крупными частицами. Параллельно с образованием оксидной фазы протекают процессы ее растворения на границе с электролитом и последующей рекристаллизации. Процесс рекристаллизации приводит к росту на поверхности подложки крупных частиц. В результате между процессами роста исходной пленки и рекристаллизации устанавливается равновесие, которое приводит к образованию двухслойной однофазной пленки Cu₂O на поверхности меди (рис. 4).

Сплошность образующегося слоя Cu₂O нелинейно зависит от содержания щелочи в системе, увеличиваясь с ростом концентрации NaOH до 0.3 моль/л (рис. 16). Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит к смещению равновесия реакции (15) в сторону растворимого комплекса Cu(OH)₄²⁻ и ускорению процесса рекристалли-

зации с образованием крупных, отдельно лежащих кристаллов (рис. 1г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчета свободной энергии Гиббса реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки меди в растворе NaOH, показано, что основным продуктом в данной системе является Cu₂O, что согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами. Рассмотрение процесса роста Cu₂O в рамках механизма Кабрера–Мотта позволяет обосновать формирование двухслойной пленки оксида меди(I), образующейся в результате роста тонкого планарного слоя Cu₂O с последующей поверхностной рекристаллизацией.

Представленные в работе термодинамический и кинетический подходы, а также экспериментальные данные указывают на то, что концентрации кислорода и гидроксид-анионов являются определяющими факторами при гидротермальном синтезе. Растворенный кислород выступает в качестве окислителя, а его сорбция на поверхности меди активизирует рост слоя Cu₂O в гидротермальных условиях. Анионы OH⁻ участвуют в процессах растворения и рекристаллизации, определяя конечный состав и морфологию оксидного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navarro R.M., del Valle F., Villoria de la Mano J.A., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G. Photocatalytic Water Splitting under Visible Light. Concept and Catalysts Development // *Adv. Chem. Eng.* 2009. V. 36. № 9. P. 111–143.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9)
2. Baran T., Visibile A., Busch M., He X., Wojtyła S., Rondini S., Minguzzi A., Vertova A. Copper Oxide-Based Photocatalysts and Photocathodes: Fundamentals and Recent Advances // *Molecules*. 2021. V. 26. № 23. P. 7271.
<https://doi.org/10.3390/molecules26237271>
3. Зимбовский Д.С., Баранов А.Н. Синтез гетероструктур на основе Cu_2O и их фотокаталитические свойства в реакции разложения воды // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 4. С. 385–392.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20040156>
4. Bijani S., Schrebler R., Dalchiele E.A., Gabás M., Martínez L., Ramos-Barrado J.R. Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured Cu_2O Thin Films // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 43. P. 21373–21382.
<https://doi.org/10.1021/jp208535e>
5. Halin D.S.C., Talib I.A., Daud A.R., Hamid M.A.A. Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell // *Int. J. Photoenergy*. 2014. V. 2014. P. 352156.
<https://doi.org/10.1155/2014/352156>
6. Deo M., Ogale S. Crystal Facet Control for the Stability of p- Cu_2O Nanoneedles as Photocathode for Photoelectrochemical Activity // *Mater. Today Proc.* 2018. V. 5. № 11. P. 23482–23489.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.092>
7. Jin Z., Hu Z., Yu J.C., Wang J. Room Temperature Synthesis of a Highly Active Cu/ Cu_2O Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 36. P. 13736–13741.
<https://doi.org/10.1039/C6TA05274F>
8. Pan L., Zou J.-J., Zhang T., Wang S., Li Z., Wang L., Zhang X. Cu_2O Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 30. P. 16335–16343.
<https://doi.org/10.1021/jp408056k>
9. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р. Пленки Cu_2O и CuO , полученные химическим и анодным окислением на поверхности медной фольги // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 694–702.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070072>
10. Zimbovskiy D.S., Gavrilov A.I., Churagulov B.R. Synthesis of Copper Oxides Films via Anodic Oxidation of Copper Foil Followed by Thermal Reduction // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 347. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012010>
11. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р., Баранов А.Н. Гидротермальный синтез пленок Cu_2O на поверхности металлической меди в растворе NaOH // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 6. С. 623–627.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19060174>
12. Zimbovskii D.S., Baranov A.N. One-Step Hydrothermal Surface Oxidation of Copper Foil for Photocatalytic Water Splitting // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012018.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012018>
13. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотиной А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.
14. Bratsch S.G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1989. V. 18. № 1. P. 1–21.
<https://doi.org/10.1063/1.555839>
15. Pabalan R.T., Pitzer K.S. Thermodynamics of $\text{NaOH}(\text{aq})$ in Hydrothermal Solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. № 4. P. 829–837.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90096-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90096-2)
16. Tromans D. Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. № 3. P. 805–812.
<https://doi.org/10.1021/ie990577t>
17. Tromans D. Oxygen Solubility Modeling in Inorganic Solutions: Concentration, Temperature and Pressure Effects // *Hydrometallurgy*. 1998. V. 50. № 3. P. 279–296.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00060-7)
18. Palmer D.A. Solubility Measurements of Crystalline Cu_2O in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH // *J. Solution Chem.* 2011. V. 40. № 6. P. 1067–1093.
<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9699-x>
19. Palmer D.A. The Solubility of Crystalline Cupric Oxide in Aqueous Solution from 25 to 400°C // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 114. P. 122–134.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.012>
20. Giri S.D., Sarkar A. Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. 11252–11259.
<https://doi.org/10.1149/2.0071605jes>
21. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the Oxidation of Metals // *Reports Prog. Phys.* 1949. V. 12. № 1. P. 163–184.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>
22. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.