

16. Конгрес на хемичарите и технолозите на Македонија, Скопје, 28-30 октомври, 1999

## ФОТОЕЛЕКТРОХЕМИСКИ ИСПИТУВАЊА НА ОКСИДНИТЕ СЛОЕВИ НА БАКАР ВО ДЕАЕРИРАНА СИНТЕТИЧКА МОРСКА ВОДА

Росе Смилески

Воена академија "Генерал Михаило Айостијоловски", Скопје

**Апстракт.** Вршени се фотоелектрохемиски испитувања на оксидните слоеви на бакар на собна температура создадени во деаерирана синтетичка морска вода и потенцијал од (-285, -305 и -325 mV, во однос на ЗКЕ). Осветлувањето беше вршено со спектрофотометар со промена на брановата должина на светлоста од 225-550 nm. Од облибот на линеарната зависност  $i_{ph}^2$  во однос на потенцијалот (E) констатирано е дека оксидниот слој има полупроводнички својства од p-тип. Определен е Флат Банд потенцијалот (-325 mV) и Band gap енергијата (од 1,6 - 2 eV), добиените резултати добро се совпаѓаат со резултатите кои се среќнуваат во литературата.

**Клучни зборови:** бакар, морска вода, оксидни филмови, фотоелектрохемиски мерења

### 1. Вовед

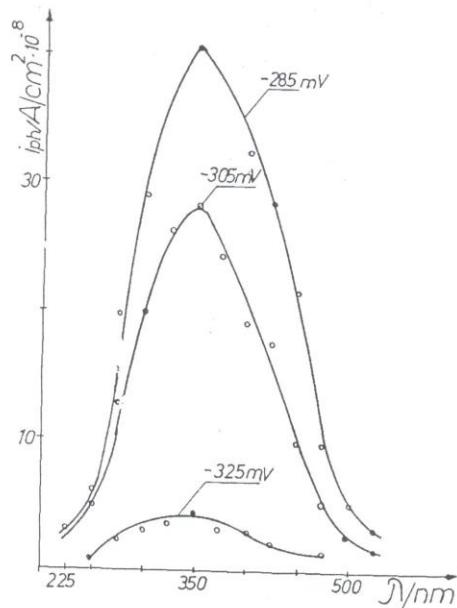
Бакарот и неговите легури како конструкциски материјали наоѓаат голема употреба во морски услови. Нивната потрошувачка се проценува над сто илијади тони годишно со тенденција на понатамошно зголемување [1]. Вака големата употреба се должи пред се на добрата корозивна стабилност. Првите испитувања на бакарот и неговите легури во морски услови датираат од 1761 година [2].

### 2. Експериментален дел

Испитувањата се вршени на оксидните слоеви врз бакар (дефиниран според JUS. C.D.3 120) создадени во деаерирана синтетичка морска вода, подготвена по DIN 50900 на собна температура и при константни вредности на потенцијал од -285, -305 и -325 mV (ЗКЕ). Сите мерења се извршени со помош на стационарна бакарна електрода, со цилиндричен облик и работна површина од 0,5 cm<sup>2</sup>. Испитувањата на оксидниот слој е извршено со помош на Perkin Elmer спектрофотометар модел 204, со промена на брановата должина на светлоста од 225-250 nm.

### 3. Резултати и дискусија

Од добиените криви определена е фотострујата, а потоа графички прикажана зависноста  $i_{ph}$ -λ, сл.1.



Слика 1. Дијаграм на меѓусебната зависност на  $i_{ph} - \lambda$

Од дадениот дијаграм може да се констатира дека максимална вредност на фотоструја е добиена при бранова должина од 350 nm кај сите испитувани потенцијали, додека минијмални се добиени при потенцијал од -325 mV, а со понатамошно зголемување на потенцијалот не се регистрирани фотоструи што укажува на можноста да дошло до разградување на слојот. На сл. 2 е прикажана зависноста  $i_{ph}^2 - E$  на користените бранови должини на светлоста според [3,4].

Од графичкиот приказ, на сл.2 очигледно е дека добиените прави имаат исто исходиште и тоа при потенцијал од 325 mV (ЗКЕ), што всушност претставува потенцијал на равни првпци (или т.н. Flat band потенцијал) истиот не зависи од брановата должина на светлоста. На слични системи работеле и авторите [5,6,7 и 8] кои добиле вредности за овој потенцијал од -250 до -400 mV (ЗКЕ), што споредено со овие вредности може да се констатира дека се реални и дека всушност се работи за оксиден слој со својства на полуспроводник од р-тип.

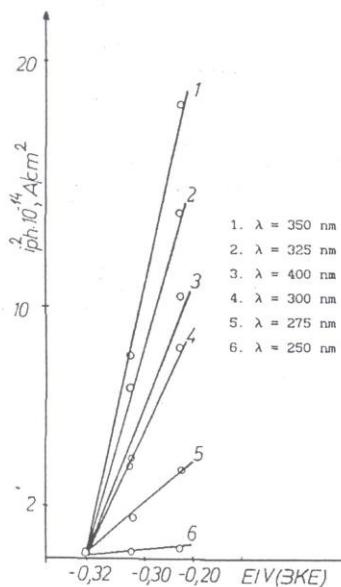
Понатамошната обработка на резултатите е вршена според следнава равенка:

$$i_{ph} \cdot h \cdot v = (h \cdot v - E_g)^n \quad (1)$$

каде што се:



$i_{ph}$  - фотоструја  
 $h$  - Планкова константа  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$   
 $\nu$  - фреквенција на фотон  
 $n$  - параметар, обичен 2 за аморфни материјали  
 $E_g$  - ширина на забранетата зона



Слика 2. Дијаграм на меѓусебната зависност на  $i_{ph}^2 - E_g$

Добиени се резултати за ширината на забранетата зона (т.е. band gap), чија вредност се движи од 1,6-2 eV. На слични системи работеле авторите [3, 5, 6, 7 и 8] добиле вредност за ширината на забранетата зона од 1.95-2.3 eV. Овие вредности ни даваат за право дека добиените резултати во овој труд се сосема реални.

#### 4. Заклучок

Анализирајќи ги добиените вредности може да се изведат неколку заклучоци:

1. Создадениот филм од оксиди врз бакарната електрода во дадените услови има полупроводнички својства од p-тип.
2. Максимална фотоструја е добиена при бранова должина од 250 nm.
3. Добиена е вредност на Флат банд потенцијалот од 325 mV (3KE) и

4. Вредностите за ширината на забранетата зона се движат од 1.6-2 eV. Вака добиените вредности се во добра корелација со податоците кои се сретнуваат во литературата.

#### Литература

1. B.B. Moreton, Corrosion Prevention and control, 32 (1985) 122
2. N. J. Watson, Corrosion Studies of 70/30 Copper-Nickel Alloys in Sea Water, Докторска дисертација, Лондон, (1991) 1
3. U. Collisi and H.H. Strehblow, J. Electroanal. Acta, 30 (1985) 315-323
4. L.M. Peter, J. D. Reid and B.R. Scharif, J. Electroanal. Chem., 119 (1987) 73
5. H. D. Speckmann, M.M. Lohrengel, J. W. Shultze, and H.H. Strehblow, Ber Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) 392
6. F. di Quarto, S. Piazza and C. Sunseri, Electroanal. Chem., 210 (1986) 213-227
7. L.M. Abrantes, L.M. Castillo, C. Norman, L.M. Peter, J. Elecrroanal. Chem 163 (1984) 209
8. R. Radeka, R. Babic, B. Lovrecek, XXII Jugoslovenski simpozium o elektrohemiji, Igman (1991), 34-40

**Abstract:** Photoelectrochemical properties of oxide films on copper formed in de-aireated synthetic seawater at ambient temperatures were studied. Copper electrodes with performed oxides were kept at constant potentials (-285; -305 and -325 mV vs. SCE). The current was also measured. Illumination was preformed by means of a spectrophotometer and a wavelengths region between 225 and 525 nm was covered. Maximal photocurrents were measured at 350 nm. A linear  $i_{ph}^2$  vs. E plot was determined. This was used as a basis for further analysis aimed to characterize the semiconductive properties of the formed oxide layers. A flat band potential of -325 mV SCE was calculated and the band gap energy of 1.06 -2 eV.

**Key words:** copper, seawater, oxide films, photoelectrochemical properties