

5. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal characteristics of microvoids of fluctuation free volume in polyethylene // Russian Polymer News, 2001. — V. 6. — № 4. — P. 39–42.
6. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The interrelation of fluctuation free volume and structure for polymer's amorphous state. In book: Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites. Ed. Kozlov G., Zaikov G., Novikov V. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2003. — P. 141–178.
7. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A, 1984. — V. 29. — № 12. — P. 1609–1611.
8. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальный анализ макромолекул // Успехи химии, 2000. — Т. 69. — № 4. — С. 378–399.
9. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rod like polymers // Macromolecules, 1983. — V. 16. — № 9. — P. 1722–1728.
10. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластиков. — Л.: Химия, 1983. — 288 с.
11. Lin D., Wang S.J. Structural transitions of polyethylene studied by positron annihilation // J. Phys.: Condensed Matter, 1992. — V. 4. — № 16. — P. 3331–3336.
12. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. — М.: Химия, 1980. — 232 с.
13. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. Изучение методом фннигиляции позитронов микроструктуры полимеров и ее связь с их диффузионными свойствами // Высокомолек. соед. А, 1987. — Т. 29. — № 1. — С. 192–197.

О Козлов Г.В., Буря А.И., Чайка Л.В., 2008

УДК 621.794.42:546.56

Егорова Л. М. *, Ларин В. И. **, Хоботова Э. Б. *, Даценко В. В. *,
Добрян М. А. **, Краснопёрова А. П. ** (*Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет; **Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина)

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ Fe^{3+} В СЛОЕ $CuCl$ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Изучен процесс граничной диффузии гетерокатионов в поверхностный слой $CuCl$ на меди. Показаны отличия свойств слоев $CuCl$ в зависимости от внедрения ионов меди(II) и железа(III).

Процесс размерного травления меди в хлоридсодержащих растворах сопровождается солевым и оксидным пассивированием поверхности металла. Преобладание определенных соединений зависит от состава травильного раствора. В работах [1–4] нами показано, что основными пассивирующими поверхность меди соединениями являются $CuCl$, Cu_2O в кислых растворах, $CuCl_2$ и $CuCl$, Cu_2O и $CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$ — в медноаммиачных растворах. Во времени и при анодной поляризации возможны изменения структуры поверхностных соединений: их уплотнение или разрыхление. Помимо этого, при образовании пленки $CuCl$ возможен захват присутствующих в растворе катионов (Fe^{3+} и Cu^{2+}), а так же их диффузия в твердофазный слой. Так, по свидетельству исследователей [5], в пленке Cu_2O всегда имеется некоторое количество ионов меди(II). Внедрившиеся катионы могут существенно изменить свойства поверхностных слоев, например, усилить полупроводниковые свойства $CuCl$ — полупроводника n -типа [6, 7]. Атомы примесей с валентностью на единицу больше валентности атомов основного вещества являются донорами, а с меньшей валентностью — акцепторами электронов. Данное правило [8] справедливо для катионов полупроводников с ионным характером

связи (CuCl). Таким образом, захват ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} может привести к изменению n -типа проводимости хлорида меди(I).

Согласно исследованиям Исаева В.В. с соавт. [7], возможно частичное протекание травления меди по твердофазному механизму, которое облегчается образованием катионных дефектов при внедрении в пленку CuCl ионов меди(II). Данное явление увеличивает ионную проводимость CuCl. Стехиометрический состав слоя CuCl при этом нарушается.

Мнения о том, каким образом посторонние катионы проникают в твердые слои CuCl, в литературе расходятся. Авторы упомянутых работ [6, 7] считают, что внедрение катионов происходит по твердофазному механизму непосредственно в кристаллическую решетку CuCl. Иными словами, происходит объемная диффузия. В работе [9] предполагается, что изменение проводимости анодно образованного слоя Cu_2O происходит с участием основных носителей заряда, захватываемых поверхностными группами OH^- , вплоть до образования комплекса $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$. В данном случае нет утверждения о замещении катионообразователя или о внедрении гетерокатиона в междоузлие кристаллической решетки. Однозначно, что для поликристаллических тел коэффициент диффузии по границам зерен будет намного превышать коэффициент диффузии в объеме зерна. Границы зерна обычно имеют однородную толщину, и концентрация продиффундировавшего вещества одинакова по этой толщине. Коэффициенты объемной и граничной диффузии не зависят от концентрации вещества [10]. В полупроводниках часто проявляется фасетирование границ, обусловленное сегрегацией примесей [11].

Роль границ зерен в случае само- и гетеродиффузии различна. При растворении атома, имеющего отличающийся радиус, вокруг него создается поле упругих напряжений и избыточная энергия. Поэтому разница между состоянием атома внутри и на границе зерна уменьшается, чего не наблюдается при самодиффузии [12]. С этой точки зрения эффект границ должен быть более четким в случае самодиффузии. Кроме того, примеси, находясь на границе зерна, могут «залечивать» дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [12].

Таким образом, внедренные по дефектам кристаллической решетки примеси могут оказывать влияние на свойства, в том числе, и проводимость поверхностных слоев на меди. Особенно это касается случаев так называемого «залечивания» дефектов кристаллической решетки, когда гетероионы прочно фиксируются в пленке. Образуется структура с нарушенной стехиометрией. Согласно работе [13] нестехиометрические поверхностные соединения меди имеют электрическую проводимость на два порядка выше, чем стехиометрические; значительно выше и скорость протекающих электрохимических процессов, величина плотности тока.

Целью работы являлось изучение граничной диффузии гетерокатионов железа(III) в поликристаллическом слое хлорида меди(I), образующемся при химическом растворении меди в смешанных растворах FeCl_3 и CuCl_2 с различным содержанием компонентов. Методом исследования был выбран метод радиоактивных индикаторов с меткой ^{59}Fe . Интенсивность радиоактивного излучения внутренних и поверхностных слоев определялась отдельно. Проводили два вида экспериментов, различающихся по условиям образования слоя CuCl. В одном из них CuCl формировался предварительно в растворе FeCl_3 , после чего электрод выдерживали в смешанном растворе, содержащем Fe^*Cl_3 и CuCl_2 (звездочкой обозначен радиоактивный изотоп). В другом — медный электрод сразу погружали в растворы, содержащие смесь Fe^*Cl_3 и CuCl_2 . При

обработке полученных результатов между собой сравнивали те, которые относятся к равному времени выдержки. Температура измерений равнялась 20°C.

Толщину слоев CuCl (*h*) определяли методом катодного восстановления по формуле

$$h = \frac{MQ}{zF\rho S}, \quad (1)$$

где *M* — молекулярная масса, 99 г·моль⁻¹; *z* — заряд металлоиона основного солевого слоя, 1; ρ — плотность, 3,53 г·см⁻³; *F* — постоянная Фарадея; *Q* — количество электричества, пошедшего на восстановление слоя CuCl; *S* — площадь электрода (см²).

Толщина осадков CuCl колебалась в зависимости от состава раствора и времени выдержки от 5 до 85 нм.

На рис. 1 представлены зависимости изменения толщины слоев CuCl во времени. Видно, что осадок CuCl в первые часы погружения имеет большую толщину

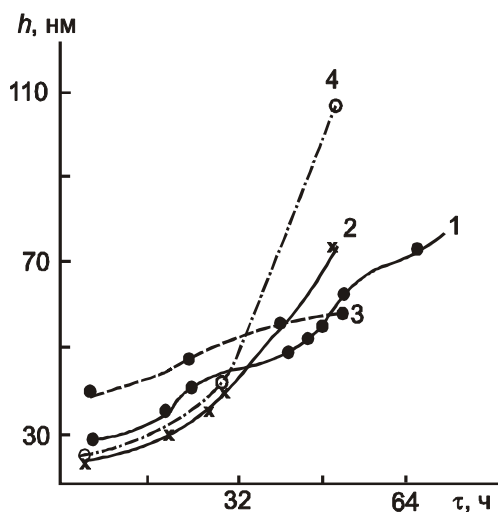


Рис 1. Зависимость толщины слоя CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л⁻¹: 1, 3 — 0,23 FeCl₃ + 0,74 CuCl₂; 2, 4 — 0,72 FeCl₃ + 0,25 CuCl₂; 3, 4 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в 0,71 моль·л⁻¹ растворе FeCl₃.

в растворах с преобладающим содержанием CuCl₂ (кривые 1, 3). По мере увеличения времени выдержки (приблизительно после 36 ч) происходит значительное утолщение осадков CuCl, которые сформировались в растворе, содержащем 0,72 моль·л⁻¹ FeCl₃ и 0,25 моль·л⁻¹ CuCl₂, то есть с преобладанием железа(III). Это наблюдение относится и к непосредственному наращиванию слоя CuCl в железо-медно-хлоридном растворе (кривые 1, 2), и к случаю, когда предварительно перед выдержкой в указанных растворах электрод на 20 ч погружали в 0,71 моль·л⁻¹ раствор FeCl₃ (кривые 3, 4). Так, при равном времени выдержки в растворе толщина пленки всегда больше в случае изначального погружения в железохлоридный раствор (рис. 1, кривые 1 и 3, 2 и 4).

Выше отмечалось, что для поликристаллических тел диффузия происходит главным образом по границам зерен. Коэффициент граничной диффузии на порядки превосходит коэффициент объемной диффузии в кристаллической решетке. Можно считать [14], что диффузия примесей в объем зерна кристалла осуществляется только по направлению нормали к элементам сетки, ограничивающим участок неискаженной решетки.

В условиях настоящего эксперимента объемной диффузией можно пренебречь в силу ниже перечисленных обстоятельств:

- низкой температуры. Как известно, объемная диффузия становится ощутимой лишь в условиях обжига. Так при 1000°C коэффициент объемной диффузии в Cu₂O был рассчитан по уравнению [8]

$$D_V = \frac{k_B T \sigma t}{e^2 N}, \quad (2)$$

где σ — проводимость ($4,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); t — число переноса ионов Cu^+ ($4 \cdot 10^{-4}$); $N^{3/4}$ концентрация ионов Cu^+ в оксиде ($5,05 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Значение D_v составляет $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что на несколько порядков больше, чем при обычных температурах;

- наличия множества микроискажений, разветвленной сетки границ между элементами макро- и микроструктуры, пор и микротрещин. Это характерно для осадков, кристаллизующихся из раствора по механизму растворения – осаждения. Вдоль таких границ диффузия происходит значительно быстрее, чем в объеме зерна. Оценить коэффициент граничной диффузии ($D_{\text{гр}}$) можно по формуле

$$D_{\text{гр}} = \frac{h^2}{\tau}, \quad (3)$$

где τ — время диффузии.

По толщине пленки CuCl , предварительно образованной в $0,71 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 за 20 ч (равной 18,7 нм), рассчитаны пределы изменения коэффициента граничной диффузии $(0,133\text{--}2,4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при изменении времени диффузии в экспериментах от 4 до 72 ч. За это время ионы Fe(III) проникали из раствора до металлического основания электрода, что подтверждалось последовательным снятием слоев CuCl и измерением радиоактивного излучения.

Используя связь между $D_{\text{гр}}$ и коэффициентом объемной диффузии D_v [10]

$$\frac{D_{\text{гр}} \cdot d}{D_v} = \frac{0,37}{\sqrt{D_v \cdot \tau \cdot (\text{tg}\alpha)^2}}, \quad (4)$$

можно рассчитать D_v по известной величине $D_{\text{гр}}$

$$D_v = \frac{D_{\text{гр}}^2 \cdot d^2 \cdot \tau \cdot (\text{tg}\alpha)^4}{0,37^2}, \quad (5)$$

где d — толщина границы зерна ($5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$); τ — время (4–72 ч); $\text{tg}\alpha$ — наклон зависимости $\lg C — h$, в нашем случае $\lg J — h$, где J — радиоактивность слоев ($\text{tg}\alpha = 12,71$).

Расчеты дают разброс значений D_v $0,121 \cdot 10^{-26} \div 0,711 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. По величине D_v определяется поток объемной диффузии Q_v из постоянного источника для полуограниченного тела

$$Q_v = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} 2\sqrt{D_v \tau}, \quad (6)$$

где N_0 — объемная плотность вакансий, принимается соответственно [15] равной минимально 10^{19} см^{-3} . Величина Q_v изменяется от $4,95 \cdot 10^{14}$ до $8,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

В дальнейшем обсуждении под диффузией подразумевается только граничная диффузия.

Изменение радиоактивности (J) внутренних и поверхностно-адсорбированных слоев CuCl представлено на рис. 2. Для предварительно сформированных слоев CuCl (кривые 1, 5) активность внутренних слоев увеличивается во времени. Для слоев, непосредственно образующихся в

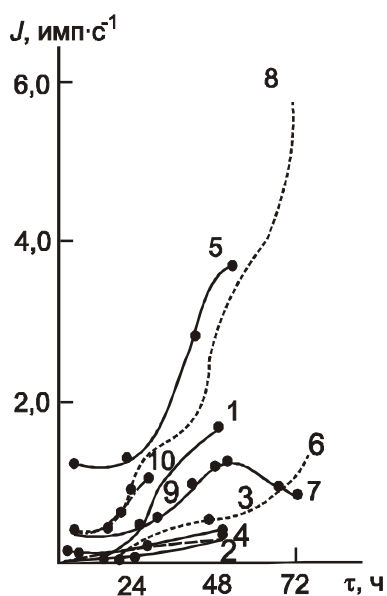


Рис. 2. Зависимость суммарной радиоактивности слоев CuCl от времени. 1, 2, 5, 6, 9 — внутренние слои CuCl; 3, 4, 7, 8, 10 — поверхностные слои CuCl. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л⁻¹: 1–4 — 0,72Fe⁺Cl₃ + 0,25 CuCl₂; 5–8 — 0,23 Fe⁺Cl₃+0,74 CuCl₂; 9, 10 — 0,71 Fe⁺Cl₃. 1, 3, 5, 7 — предварительная выдержка электрода течение 20 ч в 0,71 моль·л⁻¹ растворе FeCl₃

Для представленных кривых характерна одна особенность, сохраняющаяся и для суммарной, и для удельной радиоактивности J : радиоактивность внутренних слоев для предварительно сформированного слоя CuCl превышает радиоактивность внутренних слоев для CuCl, непосредственно образующегося из раствора (рис. 2, кривые 1, 2; 5, 6 и рис. 3, кривые 1, 2; 3, 4). Во втором случае слои CuCl формируются сразу с радиоактивными включениями ионов Fe(III) из раствора, которые, если судить по результатам, пренебрежимо малы. Уменьшение диффузии во внутренние слои происходит из-за встречной диффузии ионов Cu(I) и конкурентной диффузии ионов Cu(II). Для слоя CuCl, заранее сформированного в растворе FeCl₃, эти факторы отсутствуют, поэтому диффузия ионов Fe⁺(III) облегчена, повышается градиент диффузии.

Укажем также, что примеси, находясь на границе зерна, могут «залечивать» дефекты, уменьшая этим разветвленность сетки границ. Подобный эффект увеличивается при диффузии ионов с большим радиусом. Так как $r_{Cu^{2+}}, r_{Cu^+} > r_{Fe^{3+}}$, то

указанных растворах (кривые 2, 6), такое увеличение характерно только для раствора, содержащего 0,23 моль·л⁻¹ Fe⁺Cl₃ и 0,74 моль·л⁻¹ CuCl₂ (кривая 6). Однако в рассматриваемом случае суммарная радиоактивность (имп·с⁻¹) не дает объективной информации. Более правильно использовать удельную радиоактивность (имп·с⁻¹·м⁻³) с учетом толщины образующихся слоев CuCl (рис. 3). Данная величина будет уменьшаться при быстром наращивании слоя в растворах с преобладанием хлорида железа(III) (рис. 3, кривые 1, 2). Таким образом, наращивание слоя происходит столь быстро, что плотность распределения радиоактивных ионов в результате диффузии уменьшается во времени.

Для растворов, в которых больше доля компонента CuCl₂ (рис. 3, кривые 3, 4), удельная радиоактивность увеличивается во времени, так как осадки CuCl в подобных условиях растут медленнее, чем в растворах FeCl₃.

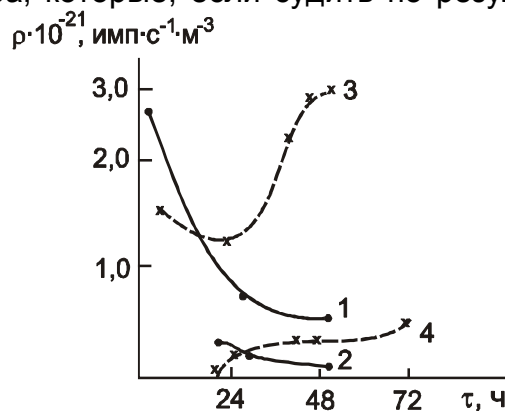


Рис. 3. Зависимость удельной радиоактивности внутренних слоев CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л⁻¹: 1, 2 — 0,72 Fe⁺Cl₃+0,25 CuCl₂; 3, 4 — 0,23 Fe⁺Cl₃+0,74 CuCl₂. 1, 3 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в 0,71 моль·л⁻¹ растворе FeCl₃

можно предположить более эффективное «залечивание» дефектов ионами меди обеих степеней окисления, что значительно снизит диффузию $Fe^{*}(III)$ во внутренние слои для пленок $CuCl$, кристаллизующихся непосредственно из растворов, содержащих смесь $Fe^{*}Cl_3$ и $CuCl_2$.

К подобным выводам можно прийти и на основании сравнения радиоактивности внутренних и поверхностных слоев $CuCl$ (рис. 2). Интенсивность излучения внешней поверхности $CuCl$ значительно выше для случая выдержки в смешанных растворах, содержащих $0,23 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} Fe^{*}Cl_3$ и $0,74 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} CuCl_2$ (рис. 2, кривые 7 и 8). Так как диффузия ионов $Fe^{*}(III)$ во внутренние слои $CuCl$ затруднена по вышеперечисленным причинам, то значительная их часть скапливается у поверхности. То же относится и к сравнению радиоактивности внутренних и внешних слоев $CuCl$, образованных предварительно или параллельно с диффузией меченых атомов. Так, интенсивность внутренних слоев выше, чем поверхностных, для растворов с преобладанием компонента $FeCl_3$ при предварительном формировании слоя (рис. 2, кривые 1 и 3). В случае наращивания слоев $CuCl$ без предварительной обработки, сразу в радиоактивном растворе, наблюдается обратная зависимость (рис. 2, кривые 6, 8; 4, 2). При этом для растворов со значительной долей $CuCl_2$ этот эффект более ярко выражен (кривые 6, 8).

Таким образом, диффузия ионов Fe^{3+} по границам зерен слоя $CuCl$ определяется условиями кристаллизации $CuCl$ в растворе. Установлено, что для пленки $CuCl$, полученной предварительным наращиванием в растворе $FeCl_3$, граничная диффузия облегчена, в то время как при непосредственном формировании слоя $CuCl$ в растворе, содержащем меченые атомы $Fe^{*}(III)$, диффузия ионов железа(III) затрудняется по мере увеличения доли компонента $CuCl_2$ в растворе в результате конкурентной диффузии ионов меди(II) и встречной диффузии ионов меди(I). Слои $CuCl$ имеют большую толщину при наращивании в растворах $FeCl_3$.

С целью разделения влияния ионов $Fe(III)$ и $Cu(II)$ на свойства пассивирующих осадков нами были проведены электрохимические измерения. На рис. 4 и 5

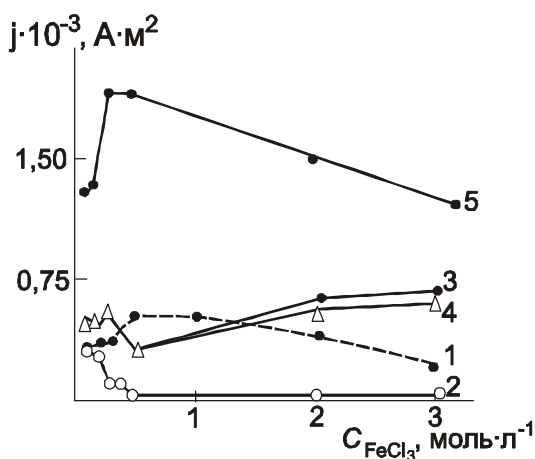


Рис. 4. Зависимость токов пассивации $j_{пAl}$ (1), $j_{пAlII}$ (3), $j_{пAlIII}$ (5) и полной пассивации $j_{ппAl}$ (2), $j_{ппAlII}$ (4) от концентрации растворов $FeCl_3$ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $6,66 \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

представлены зависимости токов пассивации (j_p) и полной пассивации ($j_{пп}$) от концентрации растворов $FeCl_3$ и $CuCl_2$, построенные по данным циклических вольтамперограмм. Ранее [3] нами было установлено наличие на анодной ветви j, E — кривой меди в кислых хлоридсодержащих растворах двух пиков Al и AlII, которым соответствует один пик катодного восстановления. Анодные пики отвечают формированию соединения $CuCl$ различной структуры и реакционной способности. Зависимости $j_{пAl}$ от концентрации растворов имеют различный вид для $FeCl_3$ и $CuCl_2$

(рис. 4 и 5; кривые 1). Для растворов $FeCl_3$ характерен рост $j_{пAl}$ и последующее его уменьшение, начиная с $C_{FeCl_3} = 0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. В растворах $CuCl_2$ зависимость $j_{пAl}$ — C_{CuCl_2} противоположная: до $C_{CuCl_2} = 0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ наблюдается снижение $j_{пAl}$, а затем

его подъем. Различные катионы раствора по-разному влияют на ход зависимости. Этот эффект объясняется тем, что диффузия гетерокатионов по границам зерен имеет два следствия: «залечивание» границ зерен и последующий рост проводимости пленки CuCl при достаточной концентрации включений ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в твердую фазу.

«Залечивание» границ граней на разделе раствор — пассивирующий слой происходит при любых значениях анодного потенциала, причем более эффективно

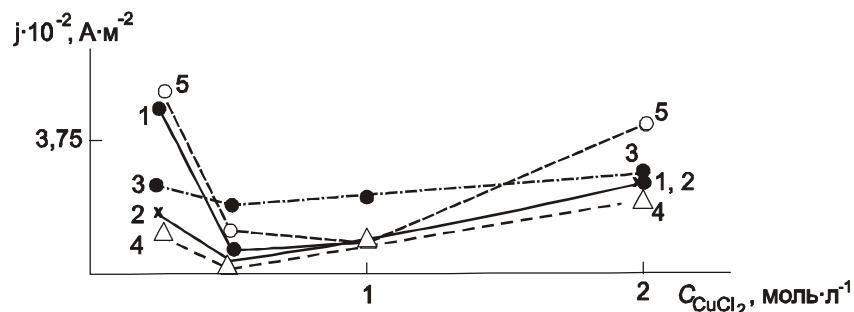


Рис. 5. Зависимость токов пассивации $j_{\text{ПАI}}$ (1), $j_{\text{ПАII}}$ (3), $j_{\text{ПАIII}}$ (5) и полной пассивации $j_{\text{ППAI}}$ (2), $j_{\text{ППAII}}$ (4) от концентрации растворов CuCl_2 по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

для ионов Cu^{2+} , радиус которых больше, чем $r_{\text{Fe}^{3+}}$. Встречная диффузия Cu^{2+} -ионов от границы раздела металл — пассивирующий слой вглубь фазы CuCl происходит только при

высоких анодных потенциалах, когда достигаются условия ионизации меди до

ионов Cu^{2+} . Исходя из этого, можно объяснить зависимости $j_{\text{ПАI}} — C_{\text{раствора}}$.

Более эффективное «залечивание» границ граней CuCl ионами меди(II) приводит к уменьшению $j_{\text{ПАI}}$ при $C_{\text{CuCl}_2} \leq 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то есть пассивация наступает быстрее. Для растворов FeCl_3 подобное уплотнение слоя CuCl характерно только для высоких концентраций FeCl_3 .

Рост $j_{\text{ПАI}}$ при $C_{\text{CuCl}_2} = 1,0\text{--}2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ объясняется повышением проводимости слоя CuCl в результате высокой концентрации включений Cu^{2+} -ионов. Слой CuCl при этом достаточно плотный, на цикловольтамперограммах доля заряда пика AI, отвечающего за формирование рыхлого первичного осадка CuCl , с ростом C_{CuCl_2} уменьшается по сравнению с долей пика AII, отражающего процесс уплотнения поверхностного слоя. С ростом C_{FeCl_3} отмечены противоположные изменения, а именно: первоначально растет заряд пика AI, при средних C_{FeCl_3} ($0,3\text{--}1,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) пик AII исчезает, но вновь появляется при $C_{\text{FeCl}_3} \geq 2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Ход зависимости $j_{\text{ПАIII}} — C_{\text{раствора}}$ однотипен зависимости $j_{\text{ПАI}} — C_{\text{раствора}}$ для растворов FeCl_3 и CuCl_2 .

Зависимости тока полной пассивации первого процесса $j_{\text{ППAI}}$ для растворов CuCl_2 и FeCl_3 также противоположны друг другу и для FeCl_3 — соответствующей предыдущей зависимости $j_{\text{ПАI}} — C_{\text{раствора}}$. Для растворов FeCl_3 с ростом концентрации $j_{\text{ППAI}}$ уменьшается и остается пренебрежимо малым, начиная с $C_{\text{FeCl}_3} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. $j_{\text{ПАI}}$, как отмечалось выше, проходит через максимум при этой же C_{FeCl_3} и затем немного снижается (рис. 4, кривые 1, 2). Иными словами, для железо-хлоридных растворов пассивирование CuCl тем глубже, чем позже оно наступает. Причиной является как уплотнение слоя CuCl в результате уменьшения количества дефектов структуры, так и лучшие условия для пассивирования. Последнее обстоятельство связано с тем, что по сравнению с растворами CuCl_2 в железо-хлоридных растворах той же концентрации количество свободных ионов хлора, не входящих в комплексы, больше.

Для токов пассивации меди в растворах CuCl_2 зависимости $j_{\text{ПАI}}$ и $j_{\text{ПАII}}$ имеют подобный ход до $C_{\text{CuCl}_2} = 0,5$ моль·л⁻¹ и полностью совпадают при более высоких концентрациях (рис. 5, кривые 1, 2). То есть, чем раньше наступает пассивирование, тем оно более выражено с самого начала, как результат эффективного «залечивания» границ граней осадка CuCl ионами Cu^{2+} .

Ток пассивации во втором процессе AlI мало зависит от C_{CuCl_2} (рис. 5, кривая 3), вероятно, из-за предварительного уплотнения слоя CuCl в процессе Al . Для растворов FeCl_3 заметно повышение проводимости слоя CuCl с ростом C_{FeCl_3} , $j_{\text{ПАII}}$ при этом увеличивается (рис. 4, кривая 3).

На зависимости $j_{\text{ПАII}} - C_{\text{раствора}}$ изменение концентрации растворов сказывается в повышении $j_{\text{ПАII}}$, причем наклоны зависимостей для FeCl_3 и CuCl_2 соответственно равны $1,2 \cdot 10^2$ и $1,3 \cdot 10^2$ А·л·моль⁻¹·м⁻² (рис. 4, 5, кривые 4). В растворах CuCl_2 идет более глубокое «залечивание», концентрация гетерокатионов в слое значительно выше, чем при формировании CuCl в растворе FeCl_3 . Потенциал процесса AlI лежит на границе с областью ионизации меди до Cu^{2+} , что создает благоприятные условия для встречной диффузии ионов Cu^{2+} от межфазной границы Cu/CuCl к раствору. Все это обуславливает существенное содержание Cu^{2+} -ионов в слое CuCl . Кроме того, удельная электропроводность растворов CuCl_2 выше, чем FeCl_3 той же концентрации, причем это различие растет с концентрированием [16].

Отсюда можно понять более резкий рост проводимости слоя CuCl в растворах CuCl_2 по сравнению с FeCl_3 .

Зависимости токов пассивации и полной пассивации для медноаммиачной системы одностипны соответствующим зависимостям для меднохлоридной системы, хотя в данном случае процесс Al относится к образованию CuCl , $\text{AlI} - \text{Cu}_2\text{O}$; $\text{AlII} - \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ [1–4].

Графические зависимости на рис. 4 и 5 построены по данным цикловольтамперограмм. Выдержка медных электродов более длительное время в растворах проявляет эффекты «залечивания» дефектов структуры и повышения проводимости полупроводникового слоя при меньших концентрациях солей.

На рис. 6 представлены j, E -кривые, полученные на медном электроде в растворе $0,30$ моль·л⁻¹ FeCl_3 . Выдержка электрода при стационарном потенциале в растворе и последующее снятие вольтамперограмм на запассивированном электроде приводит к снижению величин $j_{\text{ПАI}}$ и $j_{\text{ПАII}}$ и росту $j_{\text{ПАIII}}$. Полученные результаты как бы противоположны данным рис. 4 и 5. Однако это кажущееся несоответствие можно объяснить исходя из того, что длительное пребывание электрода в $0,30$ моль·л⁻¹ растворе FeCl_3 создает условия для уплотнения слоя CuCl . Пассивация наступает

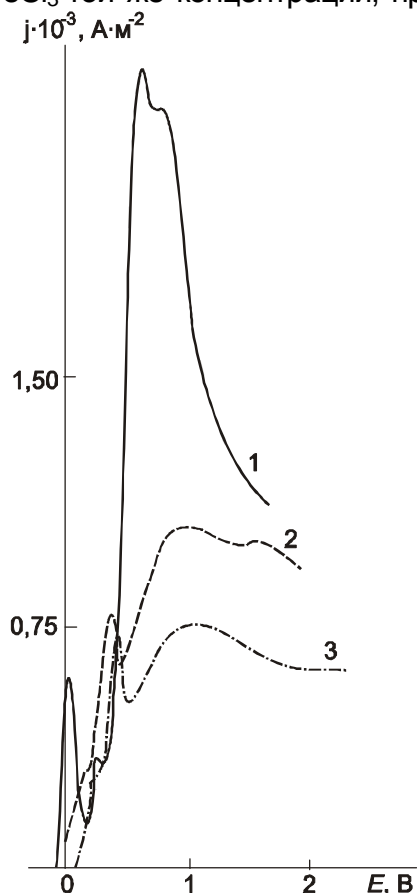


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые для меди в растворе $0,30$ моль·л⁻¹ FeCl_3 , снятые при скорости развертки потенциала $1,66 \cdot 10^{-2}$ В·с⁻¹ после предварительной выдержки при стационарном потенциале в течение, с: 1 — 0; 2 — 900; 3 — 2700

раньше — $j_{ПАI}$ уменьшается. Пик АII возрастает по сравнению с АI, то есть в общем процессе доля рыхлого осадка $CuCl$ снижается.

Не отрицая существенного вклада химической реакции в общий процесс, надо отметить, что наравне с ней действует такой фактор, как повышение проводимости поверхностных слоев. В противоположном случае были бы невозможны результаты, полученные в концентрированных

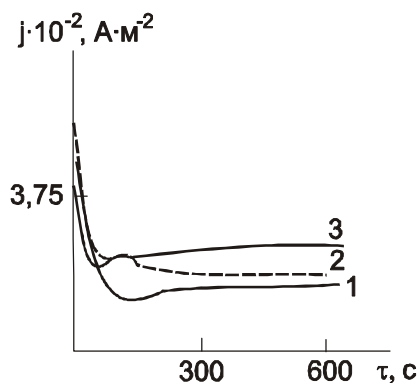


Рис. 7. Потенциостатические хроногальванограммы для меди, снятые при потенциале $E_{ПАI}$ в растворах $CuCl_2$ различной концентрации, моль·л⁻¹: 1 — 0,25; 2 — 0,50; 3 — 1,0

могут служить данные рис. 7, представляющие хроногальванограммы медного электрода при потенциале $E_{ПАI}$. В растворах $CuCl_2$ малой концентрации (кривая 1) ток в первый момент резко падает, а затем стабилизируется. С ростом C_{CuCl_2} это падение менее выражено, а стабильное значение $j_{ПАI}$ возрастает (кривые 2, 3). Резкое падение $j_{ПАI}$ в начальный момент — результат интенсивного уплотнения рыхлого слоя $CuCl$, образующегося в разбавленных растворах $CuCl_2$. В концентрированных растворах $CuCl_2$ слой $CuCl$ изначально образуется плотным. Для него характерно лишь увеличение стабильной величины $j_{ПАI}$ с ростом C_{CuCl_2} из-за роста проводимости слоя $CuCl$. Подобные наблюдения характерны и для хроногальванограмм, снятых при $E \geq E_{ППAI}$.

Хлорид-ион оказывает разрыхляющее действие на осадки $CuCl$. Токи полной пассивации $j_{ППAI}$ (рис. 8, кривые 1–3) и $j_{ППAII}$ (рис. 8, кривые 4, 5) увеличиваются с ростом концентрации свободных Cl^- -ионов. Характерен также и их рост во времени.

(2,0 моль·л⁻¹) растворах $FeCl_3$. Даже 15-минутная предварительная выдержка медного электрода в растворе приводит к росту общего тока j , E -кривой и отсутствию пиков пассивирования. Продление выдержки электрода при $E_{стац.}$ вызывает более резкое повышение тока, как следствие роста проводимости слоя. Отсутствие периодов пассивации не означает отсутствия самого поверхностного соединения. Растворение не является активным, о чем свидетельствует гораздо меньший наклон j , E -кривых соответствующих областей. В рассматриваемом случае ионизация меди протекает через более тонкую, плотную, но и более проводящую пленку $CuCl$.

Подтверждением вышесказанному

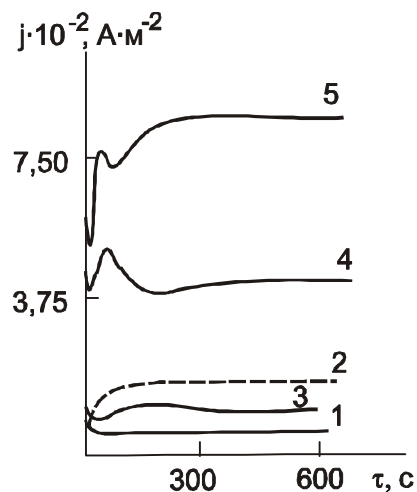


Рис. 8. Потенциостатические хроногальванограммы для меди, снятые при потенциалах $E_{ППAI}$ (1–3) и $E_{ППAII}$ (4, 5) в растворах различной концентрации, моль·л⁻¹: 1, 4 — 0,25 $CuCl_2$ +0,50 $NaCl$; 2, 5 — 0,25 $CuCl_2$ +1,5 $NaCl$; 3 — 0,5 $CuCl_2$ +1,0 $NaCl$

Литература

1. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н., Даценко В.В. Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах // Электрохимия, 1990. — Т. 26. — Вып.2. — С. 165.–170.
2. Хоботова Э.Б. Влияние режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди // Журн. прикл. химии, 1992. — Т. 65. — Вып.8. — С. 1761.–1768.
3. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II) // Укр. хим. журнал, 1996. — Т. 62. — № 10. — С. 107–112.
4. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Электрохимическое и химическое пассивирование поверхности меди в медноаммиачных растворах // Журн. прикл. химии, 2000. — Т. 73. — Вып. 11. — С. 1843–1849.
5. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. An ellipsometric study of the anodic oxidation of copper in pH 12 sodium carbonate // J. Electrochem. Soc., 1987. — Vol. 134. — № 4. — P. 826–832.
6. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. О механизме травления меди в растворах хлорного железа // Электрохимия, 1970. — Т. 6. — № 11. — С. 1694–1698.
7. Исследование импеданса медного электрода в растворах хлорной меди / В.В.Исаев, Ю.А. Шмелев, В.И. Кучеренко и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977. — Т. 20. — № 8. — С. 1247–1249.
8. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. — М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. — 464 с.
9. Фотоэлектрохимические свойства электрода медь/ оксиды меди при импульсном возбуждении / А.В. Городыский, В.С. Кублановский, Г.Я. Колбасов и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б, 1989. — № 1. — С. 35–38.
10. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960. — 564 с.
11. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. — М.: Наука, 1987. — 158 с.
12. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М.: Metallurgy, 1974. — 280 с.
13. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В. Влияние проводимости оксидов меди на их электровосстановление в апротонных электролитах // Укр. хим. журнал, 1990. — Т. 56. — № 8. — С. 841–843.
14. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. — М.: Metallurgizdat, 1962. — 252 с.
15. Model studies of passive metal electrodes / T. Hurlen, C. Simon, W. Wilhelmsen and al. // Electrochim. Acta., 1989. — Vol. 34. — № 4. — P. 519–524.
16. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.

*О Егорова Л. М. , Ларин В. И. , Хоботова Э. Б. , Даценко В. В. ,
Добряня М. А. , Красноперова А. П., 2008*

УДК 678.05+543.48

Мишуrow Д.А., Авраменко В.Л. (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

В работе абсорбционным и люминесцентным методами исследовано проявление водородной связи в растворах поливинилового спирта в зависимости от состава растворителя. Проявление водородной связи оценивали по величине стоковского сдвига. Минимум значения стоковского