

NEW ASPECT OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE ANALYSE CONCERNING Co EFFECT ON LaNi₅ BASED INGOT ELECTRODES

© 2009 Le Xuan Que¹, Do Tra Huong², Uong Van Vy¹, Nguyen Anh Tien³

¹ Institute of Tropical Technology, Institute of Science and Technology 18 Hoang Quoc Viet road, Hanoi, Vietnam

² Thai Nguyen City University of Pedagogy, Thai Nguyen, Vietnam

³ Ho Chi Minh City University of Pedagogy, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received to editors 02.10.2009

Abstract. AB₅ type alloys of composition LaNi_{4.3-x}Co_xMn_{0.4}Al_{0.3} ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0) are prepared and annealed to make ingot electrodes which allow to measure the impedance on its well defined flat surface. From experimental data of the impedance, the real part Z_r and the capacitance C have been examined according to the applied corresponding frequencies and polarisation potentials. It is found that Z_r , and hence suitable Co ratios x , are affected in the same time by applied potentials and impedance signal frequencies. There are two suitable Co ratios $x = 0.5$ and $x = 0.75$ corresponding to two opposite processes, one of charging at $R = -1.2V$ and the other of discharging at $-0.9V$, respectively. It was found that there are transitional frequencies and potentials for the passage of the first suitable Co ratio to the second.

Keywords: LaNi₅ materials, ingot electrode, impedance, EIS, Co contents, transition.

INTRODUCTION

In Ni-MH batteries based on AB₅ type negative electrodes, Co is a thermodynamically and kinetically important substituting element [1, 2]. Fundamental knowledge of Co effect on batteries negative electrodes behaviours is necessary to research other substituting elements, which are with lower costs than Co. However, the mechanism of Co additives effect on electrochemical properties of LaNi₅ type materials has been not clearly understood [3]. Many recent researches have dealt with this question, almost basing on the electrochemical kinetics of hydrogen redox on LaNi₅ type electrodes [1—11].

Electrochemical impedance spectroscopy EIS is the most useful tool for the mechanistic investigation on the electrochemical charge-discharge process of Ni-MH batteries [2, 6, 12—21]. That is enabling to evaluate the charges transfer resistance R_{cr} , one of the most important kinetic parameters [12]. Using EIS technique, the Co contents effect has been studied. It was found that at $x = 0.75$ the space charges quantity at internal side of the interface solid/liquid decreases to minimum [22, 23], corresponding to a high reaction rate of hydrogen redox, and to a low R_{cr} . The Co ratio $x = 0.75$ seems optimal that decreases R_{cr} , increases the stability of charge-discharge process and prolongs the cyclic lifetime of the electrodes [24, 25].

The electrochemical kinetic and mechanistic researches using EIS technique have been carried out almost on the electrodes prepared from powder materials. That is unable to define electrodes surfaces geometry, exclusive of second effect of additives given in electrodes prepared from powder materials. An analysis of hydride electrodes impedance is an established technique [12], and has been exclusively developed with proposed equivalent circuits and mathematic simulations. These analysis techniques take into account certain entire range of applied frequencies hence the obtained results possess statistic characters. Par example, an equivalent circuit is usually valuable in certain range of frequencies, and two determined parameters R_{ci} and C_{di} get a statistic character accumulated from all frequencies taken in analysis.

Impedance Z of a system divides usually to real part Z_r and imaginary part Z_i . Z_r characterises the real resistance proportion contributing to the total impedance at given frequencies, and Z_i can be used for the capacitance C calculation, also at given frequencies. For the LaNi₅ based ingot electrodes, at given frequencies, the real part Z_r represents the possibility to transfer the charges throughout the interface of redox reaction of hydrogen, the capacitance characterises in general the charges quantity capable to pass the interface — capacitor such as a double layer [27]. For the

lowest frequencies, Zr approaches the intrinsically kinetic parameter R_{ct} (or R_p some times), and calculated C approaches a pseudo-capacitance with very high, according to the characteristics of electrochemical impedance.

The LaNi_5 ingot electrodes are helpful for the fundamental research on the electrochemical behaviours of the LaNi_5 based materials [21, 27, 28]. Especially the thickness of the surface-active layer has been for the first time discussed basing on the experimental data and the determined surface capacity Q_s values. The EIS studies on ingot electrodes have revealed the most suitable value $x = 0.75$ for the electrochemical hydrogenation / des-hydrogenation.

In order to understand better electrochemical behaviours of the materials with variable Co contents, in this paper we will analyse the impedance data of ingot electrodes of $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ materials ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.0), with considering the frequencies effect together with that of polarisation.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

The $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ materials were prepared using arc melting technique. After annealing at 1100°C during 7 days, the obtained materials was analysed to find out its chemical composition and crystalline structure. The prepared materials have stoichiometric chemical composition as $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ with $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.0 , and crystalline structure of CaCu_5 [28]. The annealing must minimise the mechanic and crystalline dislocation and defects. That is necessary to form perfect ingot electrodes, in particular without cracking, neither crevasse.

The sample ingot electrodes are prepared from $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ materials, formed as a cylinder with diameters $0.2\text{--}1$ cm, thickness $0.1\text{--}0.5$ cm. The electrodes are contacted and covered securely by epoxy resin, then subsequently polished using abrasive papers of grade 600, 800 and 1000. After polishing, the ingot

electrodes surface was several times cleaned, washed and dried.

Electrochemical cell is a standard system of three electrodes, working electrode (WE) is the above mentioned ingot electrodes, referent electrode (RE) is saturated calomel electrode (SCE), and counter electrode is platinum mesh. Working and counter electrodes are dipped in 6M KOH solution. The referent electrode is connected with solution by KCl-bridge and intermediate vessel containing KOH 6M solution, and second KOH-bridge.

All of electrochemical impedance measurements are carried out using AUTOLAB PGSTAT 30 system with FRA (Frequency Response Analyzer) 4.7 software. To control measurement process, a PC with special software is used for controlling the system, collecting and analysing information of electrochemical impedance measurement.

The impedance analyses base on the variation of Zr according to the frequencies in the interval 10 kHz to 0.01 Hz, and capacitance C calculated from imaginary part Zi . The effect of frequencies, applied potential and Co contents are taken into consideration at the same time.

RESULT AND DISCUSSION

The Nyquist plots of impedance of the ingot electrodes with the different Co ratios x and at given polarisation potentials are presented in figure 1.

It is clear that the impedances spectra are modified semicircles, meaning only one time constant RC with certain dephasing, lowering the centre of the impedance loops [21].

The variation of real part Zr as a function of frequency in log scale (figure 2) has been examined [27]. At middle and low frequencies, the Zr values are evidently dependent on the Co ratios. For the Co ratio $x = 0.5$ and 0.75 at $E = -0.9\text{V}$, Zr are very approximate and together reaches the smallest values for all applied

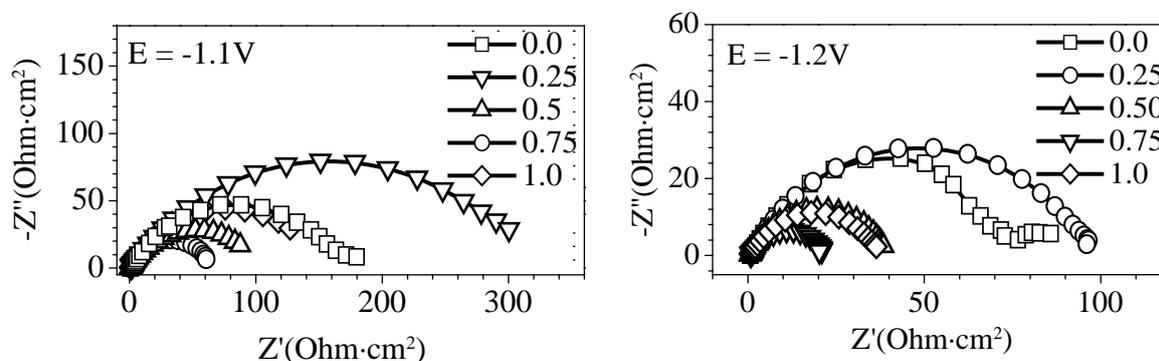


Fig. 1. Nyquist plots of electrochemical impedances of the LaNi_5 based ingot electrodes at different applied potentials and Co ratios x .

frequencies range. However, at $E = -1.2$ V variation of Z_r at $x = 0.5$ is different of that at $x = 0.75$. There is an alternative exchange of the smallest values between them. The real measured resistances at $x = 0, 0.25$ and 1 are always the highest for entire frequencies range.

The Co ratio $x = 0.75$ seems the most suitable for the electrochemical hydrogenation / des-hydrogenation on the ingot electrodes, corresponding to the previous results of space charges studies by EIS technique [22, 23], and the others [24–26]. At $x = 0.75$ the space charges quantity at internal side of the interface solid/liquid achieves minimal values [22, 23], corresponding to the high reaction rate of hydrogen redox, or to the low kinetic charge transfer resistance R_{ct} [27].

At each frequencies in range 10 kHz–10 Hz, for a simple equivalent RC parallel circuit, capacitance C can be calculated as $C = 1/\omega Zi$ [22]. Variations of capacitances C at applied frequencies f as a function of Co ratios x are presented in figures 3–5.

It is evident that at applied potentials $E = -0.9$ V, C achieves a maximum at Co ratio $x = 0.75$ for the

entire range of frequencies 10 Hz to 10 kHz. However, at $E = -1.0$ V the maximum is found at $x = 0.75$ only at high frequencies, and it changes to $x = 0.5$ at low frequencies (figure 4), the transition frequency is graphically 451 Hz. With $E = -1.1$ V (figure 5), the capacitance variation is the same, and transitional frequency is 1913 Hz. The transitional frequencies are tendentious to moves from low to high frequencies with increasing polarisation. At high polarisation, the maximum of the capacitance is completely displaced to Co ratio $x = 0.5$ (figure 6).

It is interesting that there are only two capacitances at Co ratio $x = 0.5$ and $x = 0.75$ which vary strongly with both frequency f and polarisation potential E . At the other Co ratios, the capacitance is found very stable, its variation is negligible in comparison with those at $x = 0.5$ and 0.75 (figures 3–6).

The displacement of the transitional frequencies can be manifested by ratio of capacitances $R = C_3/C_4$ of the samples M_3 and M_4 with $x = 0.5$ and 0.75 , respectively. If $R = 1$ there exists one transition fre-

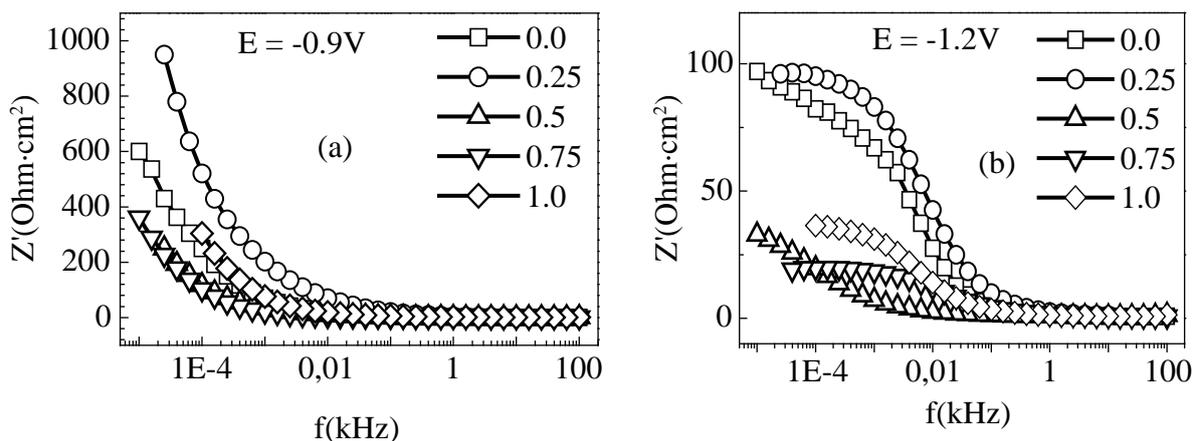


Fig. 2. Variation of Z_r as a function of log scale frequencies: at $E = -0.9$ V (a), and -1.2 V (b), inserted numbers are Co ratio x .

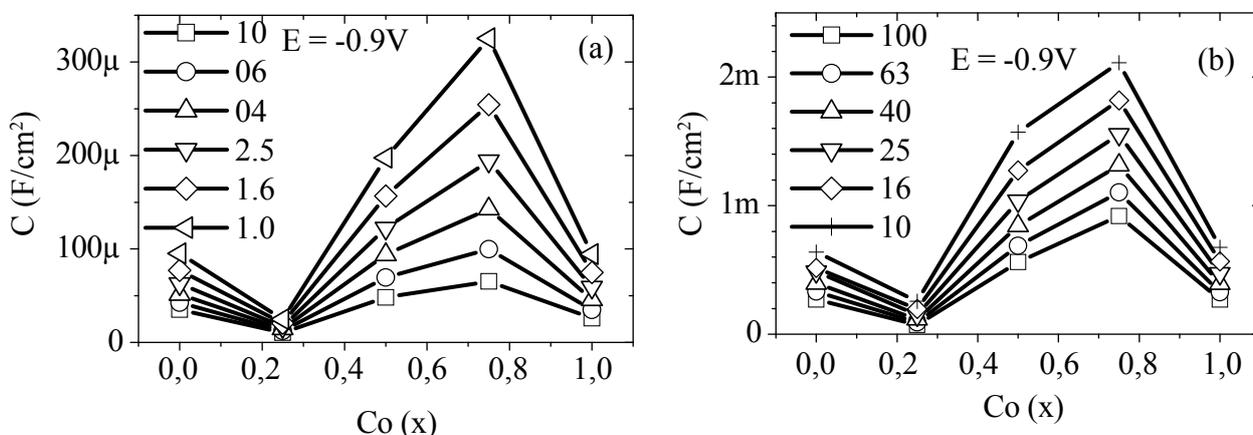


Fig. 3. Variation of capacitance C as a function of Co ratios x , $E = -900$ mV, $f = 1–10$ kHz (a), $f = 10–100$ Hz (b), inserted numbers are the applied frequencies.

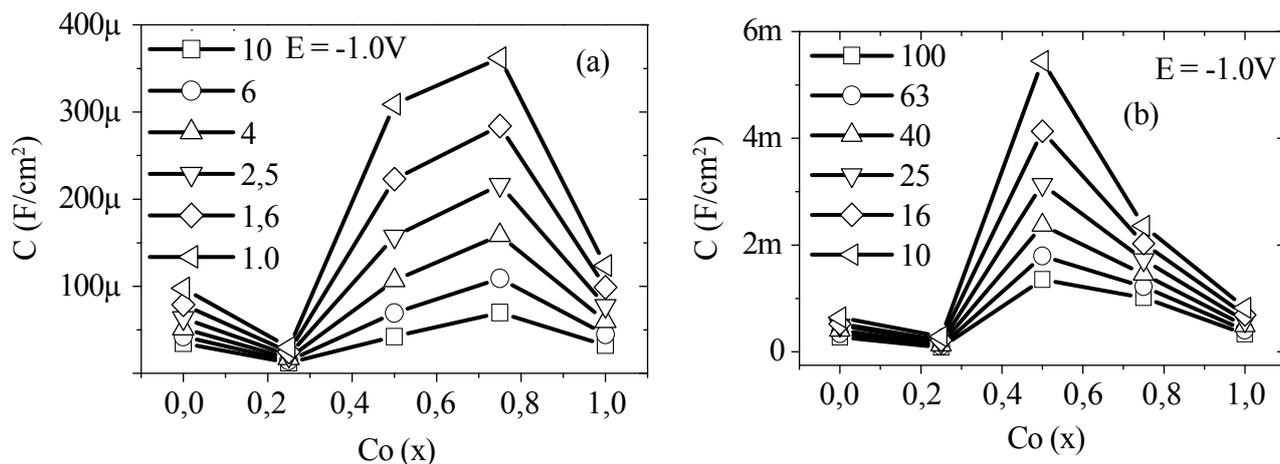


Fig. 4. Variation of capacitance C as a function of Co ratios x , $E = -1000\text{mV}$, $f = 0.1\text{--}10\text{ kHz}$ (a), $f = 10\text{--}100\text{ Hz}$ (b), inserted numbers are the applied frequencies.

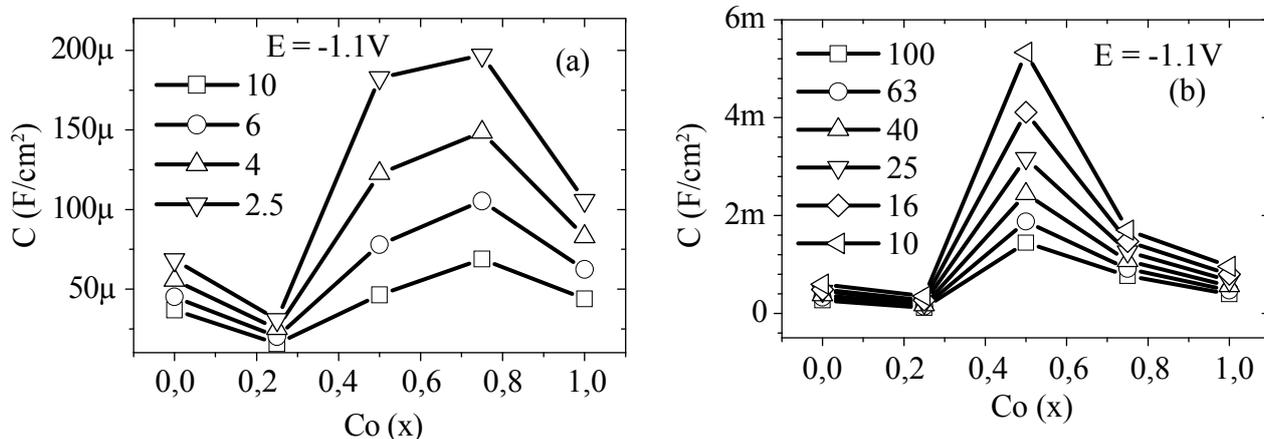


Fig. 5. Variation of capacitance C as a function of Co ratios x , $E = -1100\text{ mV}$, $f = 0.1\text{--}10\text{ kHz}$ (a), $f = 10\text{--}100\text{ Hz}$ (b), inserted numbers are the applied frequencies.

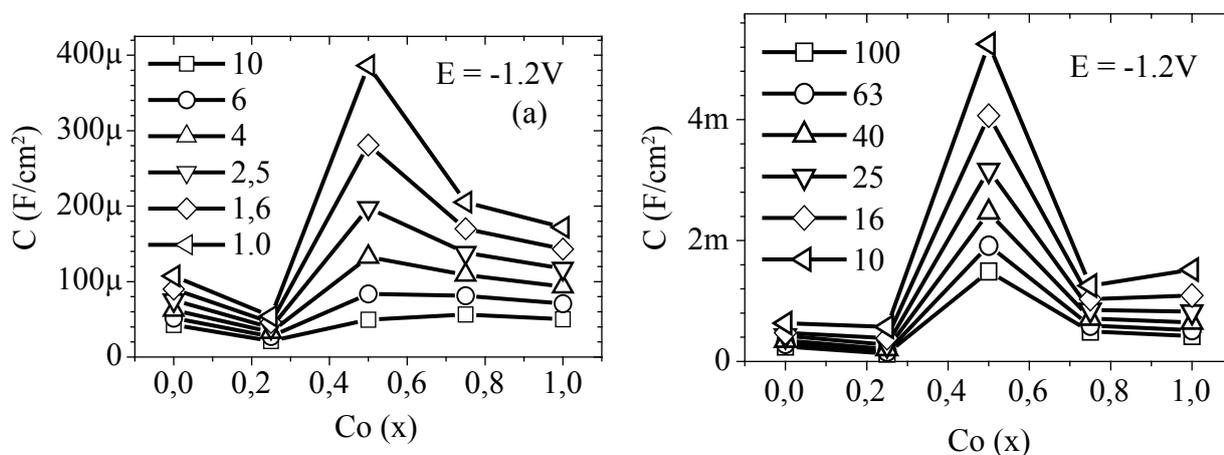


Fig. 6. Variation of capacitance C as a function of Co ratios x , $E = -1200\text{ mV}$, $f = 0.1\text{--}10\text{ kHz}$ (a), $f = 10\text{--}100\text{ Hz}$ (b), inserted numbers are the applied frequencies.

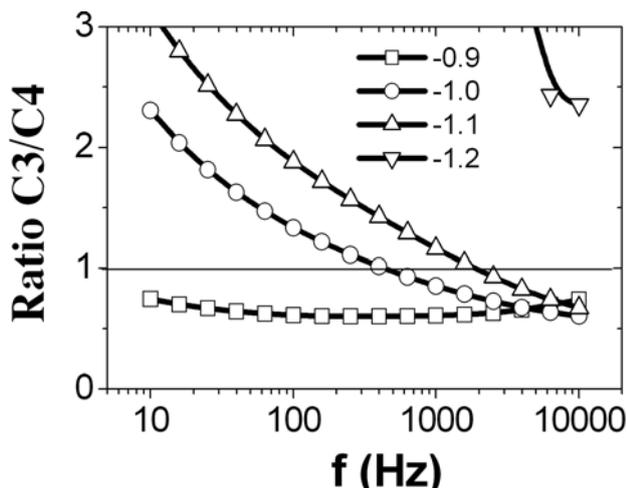


Fig. 7. Variation of ratio $R_C = C_3/C_4$ as a function of frequencies f (10 Hz—10 kHz): $R_C < 1$, $C_3 < C_4$, $x = 0.75$ is better; $R_C = 1$, $C_3 = C_4$ transition point; $R_C > 1$, $C_3 > C_4$, $x = 0.5$ is better.

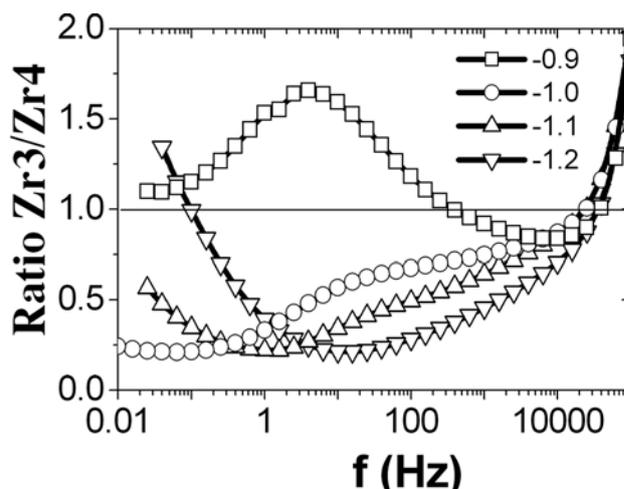


Fig. 8. Variation of ratio $R_{Zr} = Zr_3/Zr_4$ as a function of frequencies f (10 Hz—10 kHz): $R_{Zr} > 1$, $Zr_3 > Zr_4$, $x = 0.75$ is better; $R_{Zr} = 1$, $Zr_3 = Zr_4$ transition point; $R_{Zr} < 1$, $Zr_3 < Zr_4$, $x = 0.5$ is better.

quency. The variation of the ratio R is presented in figure 7. Analogously for Zr , the ratio $R_{Zr} = Zr_3/Zr_4$ represents relative reaction rate of the hydrogen redox (figure 8).

Criterion for the choosing the most suitable Co ratio is just the highest capacitance C and the lowest real part Zr of impedance. The results of the analysis are presented in table 1.

The frequencies effect seemly concerns also the suitable Co contents which is not too simple as it has been considered up to now [27]. Synthesising the results of analysis of C and Zr variation, it is evident that the suitable Co ratio is not unique as considered previously, but that depends on the polarisation and measurement signals frequencies.

At $E = -0.9V$ the most suitable Co ratio is $x = 0.75$, in spite of frequency range. At $E = -1.0$ and $-1.1V$ there exist so called transition region of frequency for

a displacement of Co ratio x from 0.75 to 0.5. This phenomenon suggests an existence of two electrically active matters. The first is ‘fast’ and the other ‘slow’, at the middle polarisation potentials. Both matters concern the Co content ratio x , seemly only appear evidently at $x = 0.5$ and $x = 0.75$. At high polarisation ($-0.9V$ or $-1.2V$), both fast and slow matters similarly respond to the impedance signals.

It is found here also a different manifestation between the capacitance and the real impedance part. The transition evidently manifests between C values at high and low frequencies, but not evident between Zr for which should exist at least a one transitional polarisation between $-0.9V$ and $-1.0V$. At $E = -1.2V$ the most suitable Co ratio is $x = 0.5$ for entire frequency range for capacitance C and Zr (table 1).

In practice, Ni-MH batteries can work under different regimes, including fast discharge or fast charge with high rate in order of some C . For the low rate process, the rate of charge-discharge can be $C/5$ or smaller. The working regime, in particular the rate of charge or discharge, affects evidently the lifetime of the batteries and their performance. It has been considered that the possibility to work at high rate ($> C$) could relate to a quick response to the impedance signals at high frequencies.

CONCLUSION

Electrochemical impedance studies of the Co contents effects have been carried out on the ingot electrodes of $LaNi_{4.3-x}Co_xMn_{0.4}Al_{0.3}$ materials, with $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.0 . The impedance data have been

Table 1. The most suitable Co ratios x at different frequencies ranges according to criterion ‘highest capacitance C and lowest real resistance Zr ’

Potentials E (V)	high f		1913 Hz		451 Hz		low f	
	C	Zr	C	Zr	C	Zr	C	Zr
-0.9	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
-1.0	0.75	0.5	0.75	0.5	trans	0.5	0.5	0.5
-1.1	0.75	0.5	trans	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
-1.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—

analysed according to the impedance signal frequencies and applied polarisation potentials.

The result shows that there are two suitable Co ratios, the first is $x = 0.75$ for discharge process at -0.9 V and the other is $x = 0.5$ for the charge process at -1.2 V.

There exists a transition polarisation region, as applied potential $E = -1.0$ and -1.1 V, and transitional frequencies region for the passage of suitable Co ratios from $x = 0.75$ to 0.5 . The transitional frequencies increase according to the polarisation. That transition suggests certainly an existence of fast and slow matters in the interface electrode/electrolyte. The existence of both matters could be correlated to the Co ratio x . At high polarisation on both sides of the open circuit potential E° , $E = -0.9$ V and -1.2 V, there is no more transition, either of polarisation, neither of frequencies.

This work has been realised under the support of the State Program on Fundamental Research of Vietnam, coding No. 1953 1804.

REFERENCES

1. Adzic G.D., Johnson J.R., Mukerjee S., [et all]. // J. All. Comps. 1997. V. 253—254. P. 579—582.
2. Hongge Pan, Jianxin Ma, Chungsheng Wang, [et all]. // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 648—652.
3. Züttel A., Chartouni D., Gross K., [et all]. // J. All. Comps. 1997. V. 253—254. P. 626—628.
4. Jianxin Ma, Hongge Pan, Yunfeng Zhu, [et all]. // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 2427—2434.
5. Cocciantelli J. M., Bernard P., Fernandez S., and Atkin J. // J. All. Comps. 1997. V. 253—254. P. 642—647.
6. Anbao Yuan and Naixin Xu // J. All. Comps. 2001. V. 322. P. 269—275.
7. Mani N. and Ramaprabhu S. // J. All. Comps. 2003. V. 359. P. 300—306.
8. Chiaki Iwakura, Takafumi Oura, Hiroshi Inoue and Masao Matsuoka // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. P. 117—121.
9. Hagström M.T., Klyamkin S.N., Lund P.D. // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 67—73.
10. Mani N. and Ramaprabhu S. // J. All. Comps. 2003. V. 359. P. 300—306.
11. Anand Durairajan, Bala S. Haran, Branko N. Popov, and Ralph E. White // J. Power Sources. 1999. V. 83. № 1—2. P. 114—120.
12. Valøen L. O. and Tunold R. // J. All. Comps. 2002. V. 330—332. P. 810—815.
13. Chungsheng Wang // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1801—1812.
14. Rodrigue S., Munichandraiah N., and Shukla A.K. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Soc.). 2001. V. 113. № 5&6. P. 527—537.
15. Chartouni D., Kuriyama N., Otto A., [et all]. // J. All. Comps. 1999. V. 285. P. 292—297.
16. Li S., Pan G. L., Gao X. P., [et all]. // J. All. Comps. 2004. V. 364. P. 250—256.
17. Guenne L. L., Bernard P. // J. Power Sources. 2002. V. 105. P. 134—138.
18. Yan-hui Xu, Guo-rong He, Xiao-lin Wang // Inter. J. Hydr. Ener. 2003. V. 28. P. 961—965.
19. Lars Ole Valøen, Andrzej Lasia, Jens Oluf Jensen and Reidar Tunold // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. № 18. P. 2871—2884.
20. Chiaki Iwakura, Takafumi Oura, Hiroshi Inoue and Masao Matsuoka // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. № 1. P. 117—121.
21. Zhang W. L., Kumar M. P. S., Srinivasan S. and Ploehn H. J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 2935—2943.
22. Le Xuan Que // 15e forum Imp. Electrochim., 2003. Paris 9. Dec. 2002. P. 176—183.
23. Le Xuan Que, Nguyen Phu Thuy // Solid State Ionics Trend in New Millennium, Ed. B.V.R. Chowdari et al, Word Sci. Publ. 2003. P. 73—83.
24. Mao, Licai; Tong, Junyu; Shan, Zhongqiang, [et all]. // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 829—832.
25. Latroche M., Chabre Y.; Percheron-Guegan A. [et all]. // J. All. Comps. 2002. V. 330—332. P. 787—791.
26. Licai M., Zhongqiang S., Shuhai Y., [et all]. // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 825—828.
27. Le Xuan Que, Do Tra Huong, Uong Van Vy, [et all]. // submitted to the 5th ASEAN scientific conference, HUT, HANOI, Dec. 2005.
28. Le Xuan Que, Do Tra Huong, Uong Van Vy, Dang Vu Minh // submitted to J. Chem. (VAST).

Le Xuan Que — the doctor of Chemical sciences, Correspondence, associate professor, Institute for Tropical Technology, Institute of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet road, Hanoi, Vietnam; e-mail: lexuanque@yahoo.com

Do Tra Huong — the doctor of Chemical sciences, Thai Nguyen City University of Pedagogy, Thai Nguyen, Vietnam; e-mail: dotrahuong@gmail.com

Ле Суан Кве — доцент Института тропической технологии Вьетнамской Академии наук и технологий, ул. Hoang Quoc Viet, 18, Ханой, Вьетнам; e-mail: lexuanque@yahoo.com

До Ча Хьонг — преподаватель химического факультета Тхайнгуенского государственного педагогического университета, Тхайнгуен, Вьетнам; e-mail: dotrahuong@gmail.com

Uong Van Vy — Master of Chemical sciences, Institute for Tropical Technology, Institute of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet road, Hanoi, Vietnam.

Nguyen Anh Tien — doctor of Chemical sciences, Ho Chi Minh City University of Pedagogy, Ho Chi Minh City, Vietnam; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

Уонг Ван Ву — маг.х.н. Института тропической технологии Вьетнамской Академии наук и технологий, ул. Hoang Quoc Viet, 18, Ханой, Вьетнам

Нгуен Ань Тьен — преподаватель химического факультета Хошиминского государственного педагогического университета, Хошиминь, Вьетнам; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

UDK 541.6

STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MULTIPHASE Ge—Co—Te SYSTEM

© 2009 Iman A. Mahdy^{1,2}, E. P. Domashevskaya¹, P. V. Seredin¹, O. B. Yathenko¹, G. O. Vladimirov¹

¹ Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394006 Voronezh, Russia

² Department of physics, Faculty of Science(Girls), Al-Azhar University, 11884 Nasr City, Cairo, Egypt

Received to editors 02.09.2009

Abstract. Structural and optical properties of $\text{Ge}_{35}\text{Co}_x\text{Te}_{65}$ alloys where $x = 10, 15$ and 25 at % in the bulk state investigated using XRD, SEM and FIR spectroscopy. Replacement of Te by Co leads to appearance of cubic $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ phase at higher Co values. All obtained samples have multiphase structure. The final composition of the prepared material was significantly influenced by the preparation method. SEM shows that all samples have different types of grains corresponding to the multiphase structure, their size in the range $5\text{--}10\ \mu\text{m}$. IR spectra of the Ge-Co-Te alloy shows that have a phonon absorption in the spectral range $1000\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$.

Keyword: GeTe doped with transition metal “cobalt”, structural investigation, IR absorption, surface morphology.

INTRODUCTION

Compounds with the skutterudite structure (CoAs_3) have attracted the attention of thermoelectric research for new generation of thermoelectric materials. N-type $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ compound for the first time was studied as a potential thermoelectric material [1]. Due to the specific way of preparation, the samples of $\text{CoGe}_{1.7}\text{Te}_{1.47}$ composition have high overstoichiometry of Ge and some substoichiometry of Te. Compound has cubic structure, but some of lower symmetry (space groups No. 195 — $P23$, No. 200 — $P2/m3$ or No. 201 — $P2/n3$) unlike the most of other skutterudite compounds (space group $Im3$).

$\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ is an n-type semiconductor as like as $\text{CoGe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ except that, the temperature at which the Seebeck coefficient reaches a minimum value is 115 K for $\text{CoGe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ and 150 K for $\text{CoGe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ [2, 3]. CoGeTe alloys are very perspective compounds for thermoelectric applications. Thermoelectric devices can be used for cooling applications or for power generation from a heat source. CoGe_3Te_3 adopts orthorhombic symmetry, space group $Pbca$ with unit cell parameters $a = 6.1892(4)\ \text{\AA}$, $b = 6.2285(4)\ \text{\AA}$, $c = 11.1240(6)\ \text{\AA}$, $V = 428.8(1)\ \text{\AA}^3$ and $Z = 8$. CoGeTe represents as a ternary ordered variant of NiAs_2 type structure. CoGeTe has short Co—Co distance across the shared edge of $[\text{CoGe}_3\text{Te}_3]$ octahedra. CoGeTe melts incongruently at about $725\ \text{°C}$; decomposes into GeTe, CoGe and CoTe_2 [4]. Magnetic properties of GeTe

based diluted magnetic semiconductors with transition metals from Ti to Ni shows paramagnetic order for GeTe doped films with Co [5].

Investigation of triangular ternary system revealed the ternary compound $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ has $\rho = 60\ \Omega \cdot \text{cm}$ and $\text{TEP} = -590\ \mu\text{V}/\text{°C}$. GeTe is in equilibrium with CoTe_2 , CoGe_2 and Co_5Ge_7 . GeTe- Co_2Te cross-section and has a complex structure crossing at the two-phase region; Co_2Ge is not in equilibrium with GeTe [6—10].

SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL METHODS

In our work $\text{Ge}_{35}\text{Co}_x\text{Te}_{65}$ where $x = 10, 15$ and 25 were prepared from a single crystal Ge, weakly doped at the level 10^{-17} at.%, Te of 99.997 % and Co of 98.799% purity. Starting Ge, Te and Co were mixed together with their direct reaction at $950 \pm 30\ \text{°C}$ for 24 hr in evacuated quartz ampoules. The obtained ingots were ground manually in agate mortar in the presence of acetone of purity 95% to prevent oxidation. The obtained powder was loaded in a steel press mold and pressed 30 min at pressure $150\ \text{kF}/\text{cm}^2$ into cylindrical pellets with diameter 13 mm. Pellets were stacked in columns in the ampoules and then sealed into evacuated quartz ampoules. The ampoules were placed in vertical furnace to reduce the temperature gradient and heat treated at $600 \pm 20\ \text{°C}$ for 3 days. The resulted material was once more grounded under acetone and the above mentioned process was repeated.

Table 1. EDX Results of the obtained ingot

Weighted composition	$\text{Ge}_{35}\text{Co}_{10}\text{Te}_{55}$	$\text{Ge}_{35}\text{Co}_{15}\text{Te}_{50}$	$\text{Ge}_{35}\text{Co}_{25}\text{Te}_{40}$
Obtained composition	$\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$	$\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$	$\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$

Crystalline nature and structural properties investigated using X-ray diffractometer DRON 4-07 with $\text{Co}_{K\alpha}$ -radiation in the angular range from 20° to 90° (2θ) after every preparation step, all measurements carried out at room temperature.

Surface morphology and contents of cobalt, germanium and tellurium were determined by an electron scanning microscope JEOL JSM-6380LV and energy-dispersive X-ray microanalyzer Oxford Instruments. The accelerating voltage of the primary electron beam was 20 kV.

Infrared absorption for fine powder was carried out using FIT-spectrometer Vertex 70 (Bruker) at room temperature in the spectral range from 4000 to 500 cm^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

The final composition of the prepared material was significantly influenced by the preparation method as shown in Table 1. As mentioned in the experimental part we have used cold-pressed pellets which were loaded into evacuated quartz ampoules ($p \sim 10^{-4}$ Pa). We would like to remark that all the samples were multi-phased, as we will discuss below. Figure 1 shows SEM for the obtained ingots, in every picture appeared a different grain size. Grain size ranged between 5–10 μm in accordance with multiphase structure of the samples. The difference appeared not only in grain size but also in their type. That change in grain type corresponding to the difference in the crystal structure for each phase involved in each sample.

XRD patterns of $\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$, $\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$ and $\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$ are shown in Figure 2. Comparison between the calculated interplanar spacing $d_{(hkl)}$ for each sample and those of standards JCPDS cards shows, that the main phase in $\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$ alloy is GeTe and the most of other diffraction peaks related to CoTe_2 and Te with unknown peaks as shown in Figure (2a). As shown in Figure (2b), Te disappeared with increasing Co content in $\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$ sample. The main phase is GeTe in addition to CoTe_2 and some unknown diffraction peaks. But with another ternary system $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$, which appeared corresponding to increasing Co content. Figure (2c) shows that main phase in $\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$ sample became $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ in addition to GeTe, CoTe_2 and few numbers of unknown beaks. From the above description of the XRD pattern

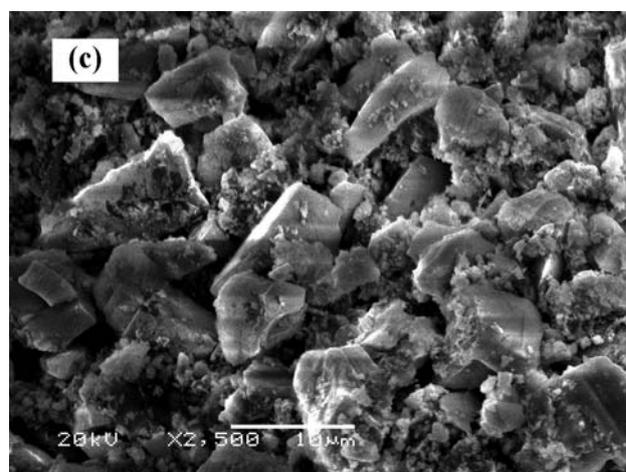
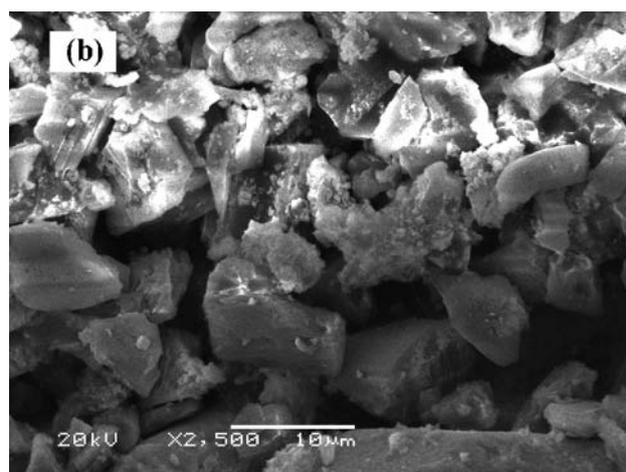
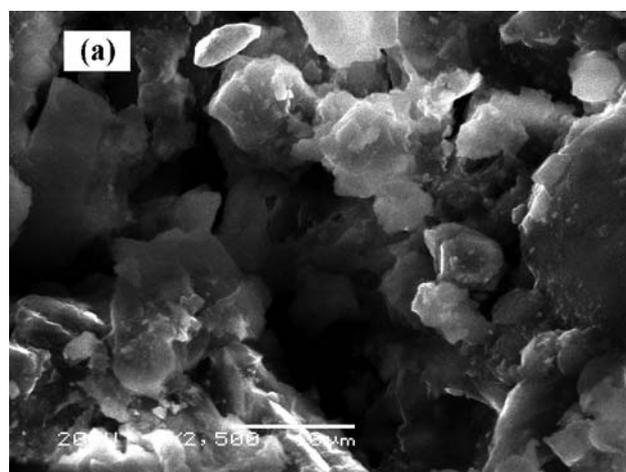


Fig. 1. SEM image for: $\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$ (a), $\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$ (b), $\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$ (c).

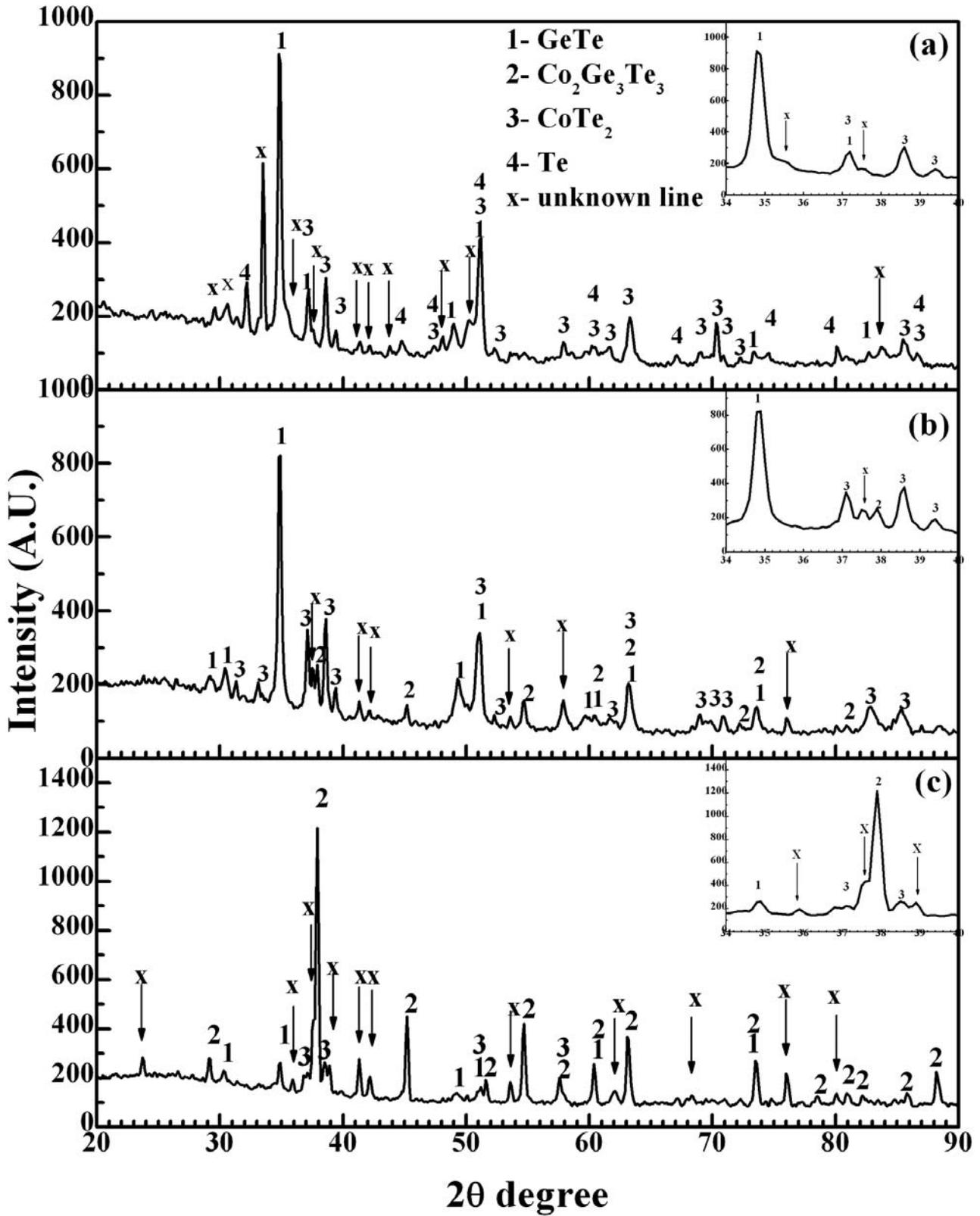


Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of: $\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$ (a), $\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$ (b), $\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$ (c).

of $\text{Ge}_{35}\text{Co}_x\text{Te}_{65-x}$ system where $x \leq 15$ at.% the main phase in the obtained alloy is GeTe a combined with CoTe_2 and another phases changed with changing the Co content as shown in Table 2.

Structural and microstructure results shows, that GeTe in equilibrium with CoTe_2 and ternary compound $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$. This result confirmed with the result mentioned before in [7], GeTe in equilibrium with CoTe_2 , CoGe_2 , Co_5Ge_7 and ternary system.

Infrared absorption investigated for a fine powder in the spectral range from 4000 to 500 cm^{-1} using Attenuation Total Reflection method (ATR). As shown in Figure 3, IR absorption spectrum for investigated

Table 2. Phases appeared in the Ge—Co—Te system

Sample	Phases
$\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$	Rhombohedral GeTe + Orthorhombic CoTe_2 + Te + unknown peaks
$\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$	Cubic $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ + Rhombohedral GeTe + Orthorhombic CoTe_2 + unknown peaks
$\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$	Orthorhombic CoTe_2 + unknown peaks

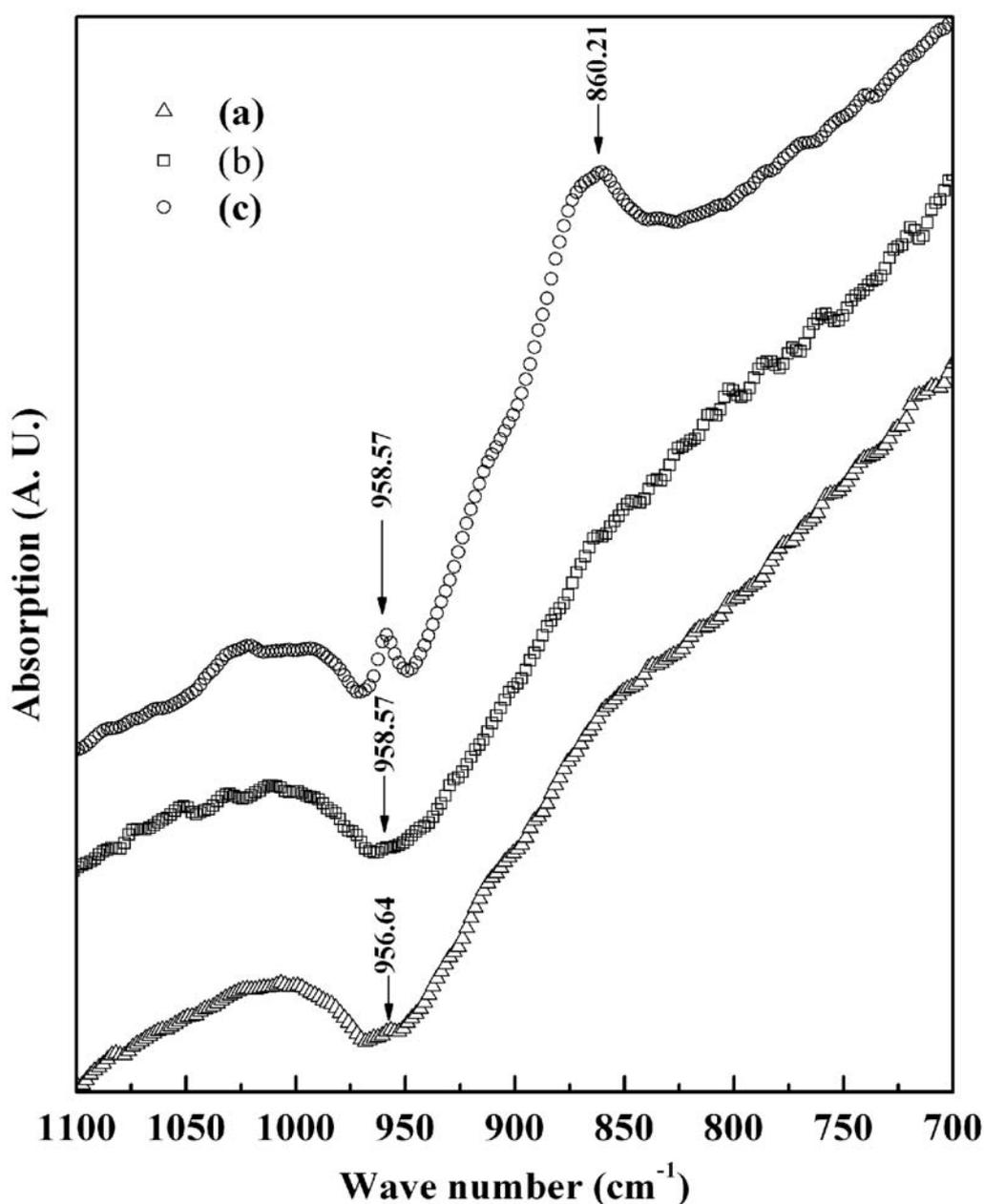


Fig. 3. Infrared absorption Spectra for: $\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$ (a), $\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$ (b), $\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$ (c).

Table 3. IR Absorption for Ge—Co—Te alloys

Sample	Peak position (ω) cm^{-1}	
	Band 1	Band 2
$\text{Ge}_{38.17}\text{Co}_{8.17}\text{Te}_{53.66}$	956.57	—
$\text{Ge}_{36.82}\text{Co}_{14.02}\text{Te}_{49.16}$	956.57	—
$\text{Ge}_{37.77}\text{Co}_{26.74}\text{Te}_{35.49}$	958.57	860.21

Ge—Co—Te materials have characteristic for degenerate semiconductors at the spectral range 1000—800 cm^{-1} , Figure 3 shows the Ge—Co—Te has a two phonon absorption peaks appeared at 958.57 cm^{-1} and 860.21 cm^{-1} [11]. Absorption peaks appeared at higher values of cobalt content. Appearance of absorption peaks matches with the appearance of ternary compound which appeared at higher cobalt values.

CONCLUSION

Structural studies of $\text{Ge}_{35}\text{Co}_x\text{Te}_{65-x}$ alloys where $x = 10, 15$ and 25 at% shows, that the appearance of ternary phase at higher values of cobalt. Where $x \leq 15$ at.% the main phase in the obtained alloy is GeTe a combined with CoTe_2 and another phases changed with changing the Co content and appearance of unknown beaks that my be related to a new ternary phase. The SEM result confirms the multiphase structure according to the appearance of different types of grains.

The IR absorption measurements shows, the investigated GeCoTe samples have a phonon absorption

in the spectral range 1000—800 cm^{-1} at higher values of cobalt content.

REFERENCES

1. Navrátil J., Plecháček T., Beneš L. and Vlček M. // Chalcogenide letters. 2004. V. 1. № 6. P. 73—77.
2. Vaqueiro Paz, Sobany Gerard G., Powell A.V., [et all] // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 2047—2053.
3. Nolas G. S., Yang J., Ertenberg R. W. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 193206-1—1293206-4.
4. Laufek F., Navrátil J., Plášil J., Plecháček T. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 46. № 1—2. P. 155—159.
5. Fukuma Y., Asada H., Miyashita J., [et all] // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93. № 10. P. 7667—7669 and references their in.
6. Ставрианидис С. А., Маркелия Р. А., Моисеенко С. С., и др. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1979. Т. 15. № 3. С. 431—433.
7. Абрикосов Н. Х., Петрова Л. И., Дудкин Л. Д., и др. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 376—384.
8. Абрикосов Н. Х., Петрова Л. И. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1981. Т. 17. № 1. С. 39—42.
9. Кахраманов К. Ш., Заргарова М. И., Магеражов А. А. // АН СССР. Неорган. Материалы. 1981. Т. 17. № 1. С. 43—47.
10. Абрикосов Н. Х., Петрова Л. И. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1978. Т. 14. № 10. С. 1834—1836.
11. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Hand book of infrared spectroscopy of ultrathin films. John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey. 2003. P. 11.

Iman A. Mahdy — the associate lecturer, Physics Department, Faculty of Science for Girls, Al-Azhar University; Cairo, Egypt & PHD student, Faculty of physics; Department of solid state physics, Voronezh State University; tel: (951) 547-5196; e-mail: imanmahdy@gmail.com

Seredin Paul V. — the senior scientific employee of Department of solid stat physics, Voronezh State University; tel: (4732) 208-363; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — professor, chief of Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Yathenko Oleg B. — professor Department of inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Vladimirov German O. — the engineer, Department of solid state physics, Faculty of Physics, Voronezh State University

Иман Абдель-Монейм Махди — аспирант кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета, преподаватель, кафедра ФТТ факультета естественных наук Аль-Ашареского университета, Каир, Египет; тел.: (951) 547-5196; e-mail: imanmahdy@gmail.com

Середин Павел Владимирович — с.н.с., кафедра ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТ и НС; тел.: (4732) 208-363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Яценко Олег Борисович — проф. кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Владимиров Герман О. — инженер кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04}$ <Ag> И Bi_2Te_3 <Ni>

© 2009 Ф. К. Алескеров¹, С. Ш. Кахраманов¹, М. М. Асадов², К. Ш. Кахраманов¹

¹ Научно-производственное объединение «Селен» Национальной АН Азербайджана

² Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана,
пр. Г. Джавида 29, AZ 1143 Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию 15.09.2009 г.

Аннотация. С учетом данных атомно-силовой микроскопии и рентгенографического анализа установлено, что в процессе роста кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04}$ <0.1 масс. % Ag> и Bi_2Te_3 <0.01 масс. % Ni> в результате диффузии примесей вдоль поверхности (0001) кристалла между слоями теллуридных квинтетов $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ происходит образование нанокристаллов.

Ключевые слова: Слоистые кристаллы на основе Bi_2Te_3 , легированные нанокристаллы Bi_2Te_3 —примесь (металл).

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря широкому диапазону термоэлектрических свойств и электропроводности, которые обеспечиваются дефектностью структуры кристаллов Bi_2Te_3 , в настоящее время они применяются в качестве активных термоэлектрических материалов. Возрастание интереса к исследованиям наноструктурированных материалов на основе Bi_2Te_3 [1] обусловлено особенностями их фазового и структурного состояния, а также практически важными физико-химическими свойствами, которые не свойственны макроскопическим объектам. Поэтому получение новых наноматериалов на основе легированных монокристаллов Bi_2Te_3 и исследование их свойств является актуальной задачей. Процессы образования наноразмерных структур на Ван-дер-Ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов Bi_2Te_3 —металл [2, 3] до настоящего времени подробно не изучены. В полупроводниковых кристаллах на основе Bi_2Te_3 характеры связи между атомами в одном слое и между слоями различны. Связи между теллуридными квинтетами $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ осуществляются силами типа Ван-дер-Ваальса, внутри квинтетов $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ преобладают ионно-ковалентные силы. Основными причинами, приводящими к скалыванию слоистых кристаллов на основе Bi_2Te_3 при механических нагрузках, являются слабость межслоевых связей. Сформированные в межслоевом пространстве теллуридных квинтетов $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ кристаллов на основе Bi_2Te_3 наночастицы имеют

признаки фрактальности. В связи с формированием наноструктур в кристаллах, фрактальные наноструктуры больших размеров могут представлять собой практический интерес и влиять на полупроводниковые свойства кристаллов.

Ниже приведены результаты изучения процесса формирования «ансамбля» нанофракталов в кристаллических образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04}$ <0.1 масс. % Ag> и Bi_2Te_3 <0.01 масс. % Ni>.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез поликристаллов на основе Bi_2Te_3 проводили в две стадии в вакуумированных кварцевых ампулах. Компоненты, взятые в стехиометрическом количестве, нагревали со скоростью 10 К/мин до температуры 870 К и выдерживали в течение 2 ч. Затем производили медленное охлаждение полученных образцов до комнатной температуры. Монокристаллы на основе Bi_2Te_3 выращивали методом направленной кристаллизации в графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1000 К с градиентом температуры ~200 К/см; скорость перемещения зоны кристаллизации составляла 1,2 см/ч [3]. Приготовление поверхности образцов осуществлялось путем скола кристаллов по плоскости (0001) на воздухе непосредственно перед исследованием. Изучение поверхностей образцов проводилось рентгенографическим методом и на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM. Рентгенографический анализ образцов осуществляли на установке Philips Panalytical XRD

в режиме общей дифракции в диапазоне углов $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружен экспериментальный факт, характеризующийся перпендикулярным ростом наночастиц на плоскости (0001) кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$. Результаты АСМ исследования рельефа поверхности (0001) образцов в трехмерном масштабе (3D) представлены на рис. 1 и 2.

Из анализа АСМ-изображений следует что, поверхность (0001) образцов состоит из двух сортов нанофракталов. Эти нанофрагменты состоят из халькогенидов серебра и из серебряных частиц. Размеры нанофракталов колеблются в пределах 138—69 нм. Межслоевые примесные поверхности между $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$ [4] подобны поверхностям, полученным в системе Bi_2Te_3 -примесь (металл) [3].

Фрактальная структура этих кристаллов проявляется в свойствах распределения примесных слоев между теллуридными квинтетами.

Рентгеновские снимки свидетельствуют о том, что на поверхности (0001) кристалла на основе Bi_2Te_3 имеются следы разных нанофрагментов. Для примера на рис. 3 представлен рентгендифрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$.

Анализ интенсивности линий дифрактограмм образцов показал, что кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$, как и Bi_2Te_3 , кристаллизуются в дефектной ромбоэдрической структуре с пр. гр. $R\bar{3}m$. В такой структуре элементарная ячейка в

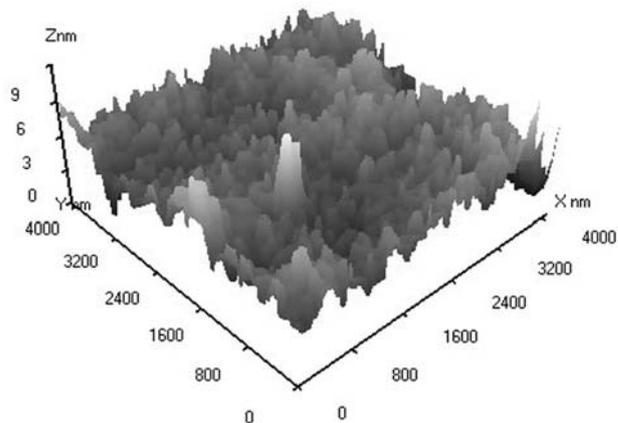


Рис 1. АСМ-изображение поверхности (0001) кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle 0.1 \text{ масс. \% Ag} \rangle$.

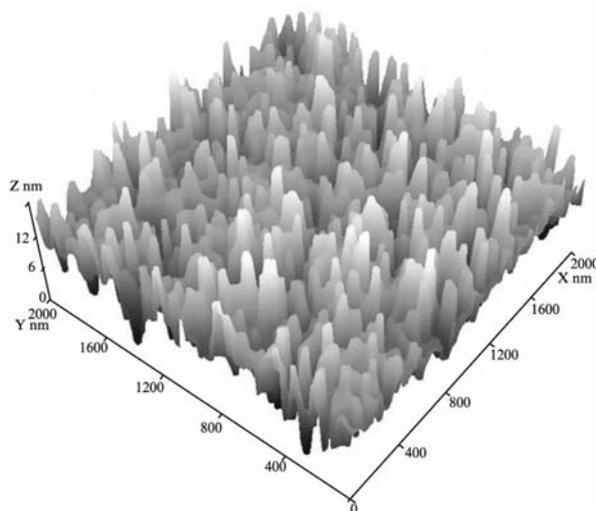


Рис 2. АСМ-изображение поверхности (0001) кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle 0.01 \text{ масс. \% Ni} \rangle$.

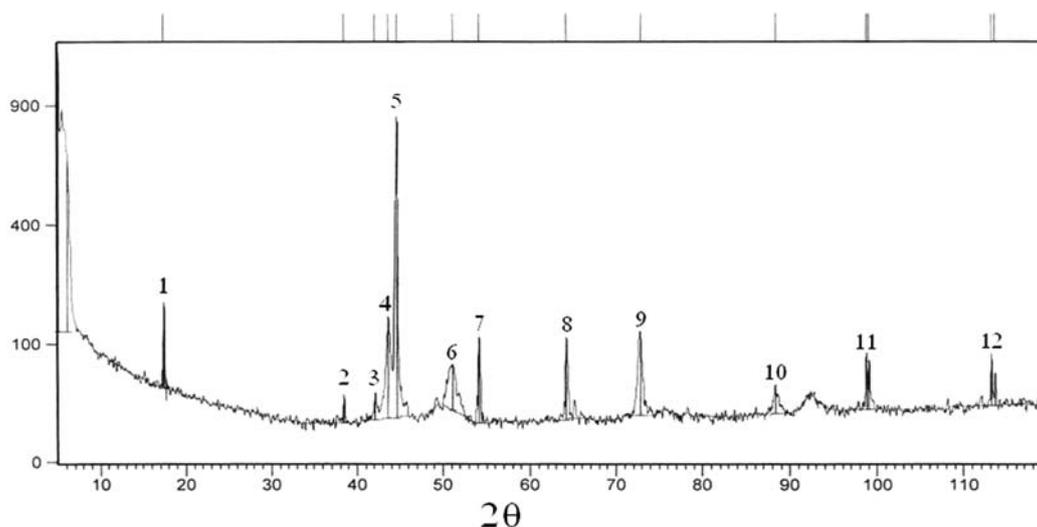


Рис 3. Рентгендифрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$. 1 — Bi_2Te_3 ; 2 — Ag ; Bi_2Te_3 ; Ag_2Te ; BiTe ; 3 — Bi_2Te_3 ; Ag_2Te ; 4 — Ag ; Bi_2Te_3 ; Ag_2Te ; BiTe ; 5 — Bi_2Te_3 ; Ag_2Te ; 6 — Ag_2Te ; 7 — Ag ; 8 — Bi_2Te_3 ; BiTe ; 9 — Bi_2Te_3 ; Ag_2Te ; 10 — Ag_2Te ; BiTe ; 11 — Ag_2Te ; BiTe .

гексагональной упаковке состоит из трех $\text{Te}^{(1)}\text{—Bi—Te}^{(2)}\text{—Bi—Te}^{(1)}$ пятислойных групп [1]. Плоскости, упакованные атомами одного сорта, параллельны плоскости скола (0001) монокристаллов Bi_2Te_3 .

На поверхностях плоскостей (0001) кристаллов на основе Bi_2Te_3 при их изучении можно заметить присутствие образующихся нанослоев и следы островков на них разных размеров. Образование нанослоев в кристаллах на основе Bi_2Te_3 можно связать со стеканием диффундируемых примесных атомов (серебро) из теллуридных квинтетов $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ в межслоях. Из анализа опытных данных следует, что периоды стеканий примесных атомов в кристаллах на основе Bi_2Te_3 происходят поэтапно: на первом этапе число перешедших атомов мало и они занимают малую долю поверхности межслоя. Т.е. примесные атомы концентрируются в малом количестве. Со временем их концентрация достигает насыщения и объединяясь в наночастицы они образуют nanoостровки. Процесс сопровождается образованием сплошных слоев, на которых скапливаются укрупненные островки. Общее количество островков существенно уменьшается вследствие дискретного диффузионного смещения примесных атомов на короткие дистанции, которое приводит к тому, что островки сливаются в один сплошной большой островок.

В результате роста размеров частиц между слоями $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} <\text{Ag}>$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 <\text{Ni}>$ образуются фрактальные структуры, заполнение которых приводит к формированию фрактальных поверхностей на базисной плоскости (0001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в процессе роста кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} <0.1 \text{ масс. \% Ag}>$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 <0.01 \text{ масс. \% Ni}>$ в вдоль поверхности (0001) кристалла на основе Bi_2Te_3 между слоями теллуридных квинтетов $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ происходит образование нанокристаллов Ag и Ni, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. С.110.
2. Aleskerov F.K., Kahramanov K.Sh., Asadov M.M. // Abstracts The Sixth Inter. Conf. on Inorganic Materials. Dresden, Germany. 28—30 Sept. 2008. P. 3—25.
3. Алескеров Ф.К., Кахраманов К.Ш., Асадов М.М., Кахраманов С.К., Рамазанов М.А. // Аз. хим. журнал. 2008. № 1. С. 69—75.
4. Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Асадов М.М. // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы): 7 Всерос. конф.-школа, Воронеж, 28 сент.— 2 окт. 2009 г.: материалы конф. Воронеж, 2009. С. 11—14.

Асадов Мирсалим Миралам оглы — зав. сектором Института химических проблем НАН Азербайджана; AZ 1143 Баку пр. Г.Джавида 29, ИХП НАНА; e-mail: mirasadov@gmail.com, тел: (+994) 12-510-0413

Алескеров Фаик Кязимович — директор Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Азербайджана

Кахраманов Самир Шамилович — ст. науч. сотр. Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Азербайджана

Кахраманов Камиль Шамилович — зам. директора Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Азербайджана

Asadov Mirsalim M. — managing sector, Institute of chemical problems NAS Azerbaijan; e-mail: mirasadov@gmail.com; tel: (+994) 12-510-0413

Aleskerov Faik K. — Director of Research and production association “Selen” NAS Azernaijan

Kahramanov Samir Sh. — Scientific worker of Research and production association “Selen” NAS Azernaijan

Kahramanov Kamil Sh. — Deputy Director of Research and production association «Selen” NAS Azernaijan

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2009 А. С. Ванецев, В. А. Кецко, Ю. Д. Третьяков

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т 31, 119991 Москва, ГСП-1, Россия*

Поступила в редакцию 17.09.2009 г.

Аннотация. В работе был осуществлен синтез Mn_3O_4 , Co_3O_4 , CuO путем микроволновой обработки нитратов марганца (II), кобальта (II) и меди (II). Было установлено наличие двух основных факторов, определяющих воздействие микроволнового излучения на эволюцию микроструктуры порошков, заключающихся, во-первых, в равномерности нагревания, приводящей к формированию порошков, характеризующихся более мелкими размерами частиц, на первом этапе обработки и во-вторых, в интенсификации процессов массопереноса, приводящей при более продолжительных воздействиях к увеличению скорости процессов рекристаллизации и припекания частиц порошка.

Ключевые слова: микроволновое воздействие, оксиды металлов, микроструктура, реакционная способность, кинетика твердофазных реакций

ВВЕДЕНИЕ

Использование микроволнового излучения для синтеза и термической обработки различных веществ и материалов во многих случаях позволяет значительно сократить продолжительность процесса по сравнению с традиционными методами нагревания, а также добиться формирования контролируемой микроструктуры и функциональных свойств синтезируемых материалов [1]. В большинстве работ [2, 3], посвященных исследованию влияния микроволнового воздействия на протекание твердофазных и жидкофазных процессов, отмечается, что данные эффекты невозможно объяснить, рассматривая исключительно особенности теплового воздействия микроволнового излучения на вещество (выделение теплоты во всем объеме нагреваемого тела, «обратный» градиент температур, высокая скорость нагревания). Ряд авторов [4—6] считают, что в процессах, происходящих при микроволновой обработке, существенную роль играет уже упоминавшееся выше «нетермическое» воздействие микроволнового поля на обрабатываемое вещество (формирование ионных токов, циркулирующих по поверхности вновь образующихся первичных кристаллитов оксидных фаз). В ряде работ были предложены и другие теоретические модели механизма этого воздействия на протекание диффузионных процессов в твердом теле.

К сожалению, данные модели с трудом поддаются экспериментальной проверке, что связано в первую очередь со сложностью проведения *in situ* измерений температуры и распределения электромагнитного поля в обрабатываемом образце. В связи с этим особый интерес представляют исследования, позволяющие выявить существование специфических процессов, протекающих при микроволновой обработке веществ и материалов.

В настоящей работе был осуществлен синтез Mn_3O_4 , Co_3O_4 , CuO путем микроволновой обработки нитратов марганца (II), кобальта (II), меди (II) и предпринята попытка изучения влияния продолжительности микроволновой обработки на морфологию и реакционную способность формирующихся при этом оксидных порошков с целью выявления влияния специфических «нетермических» факторов микроволнового воздействия на вещество.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовали следующие реагенты: $Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), $Mn(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (ч.д.а.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $LiCO_3$ (ч.д.а.). По три навески каждого из трех нитратов (1 г) помещали в алундовые тигли и подвергали микроволновой обработке в лабораторной микроволновой печи LinnTherm 2.5 (выходная мощность 650 Вт,

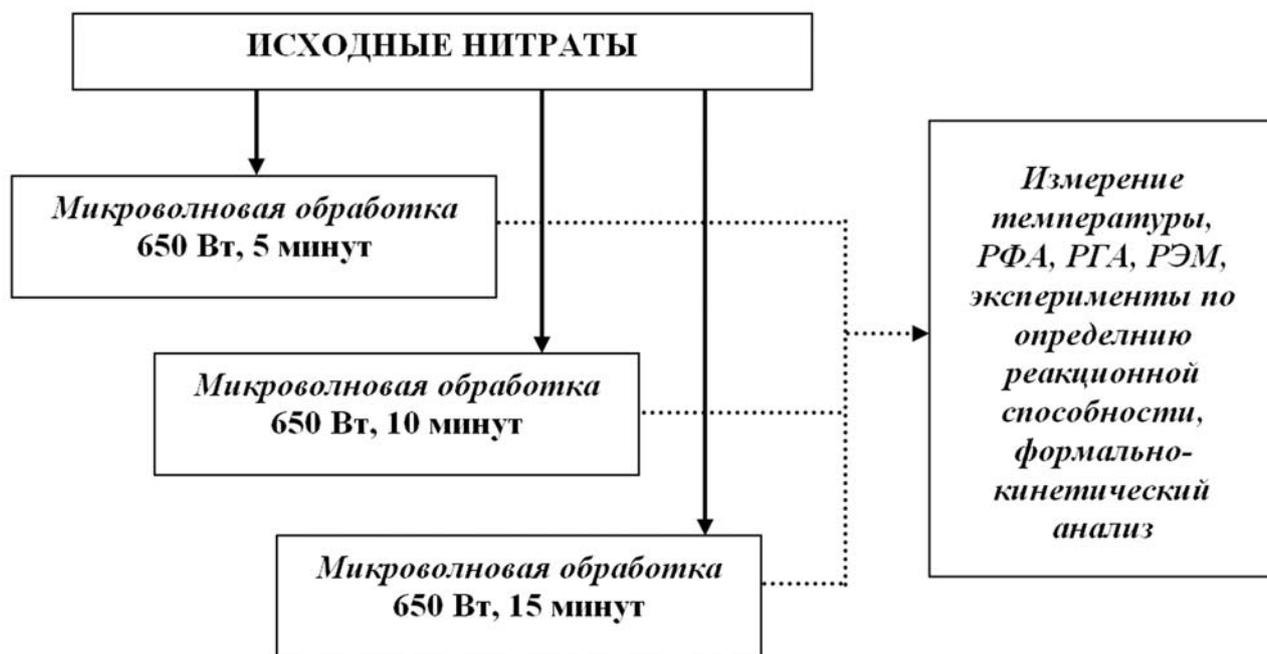


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по разложению нитратов металлов при микроволновом воздействии.

частота излучения 2,45 ГГц, пирометрический контроль температуры обрабатываемого образца). При микроволновой обработке смеси наблюдалось быстрое плавление нитратов, а затем их кипение в собственной кристаллизационной воде, которое завершалось после 4—5 минут. После испарения воды из плава нитратов происходило их разложение с выделением газообразных продуктов (NO_2). После окончания газовой выделенной образцы выдерживали в микроволновом поле 5, 10 и 15 минут (рис. 1). Таким образом, были приготовлены три серии образцов с различным временем микроволновой обработки.

Контрольные эксперименты по термическому разложению нитратов проводили следующим образом: брали навески нитратов такой же массы, помещали в алундовые тигли и подвергали термическому разложению в муфельной печи при температуре, достигнутой в ходе микроволнового разложения соответствующего нитрата.

Фазовый состав и кристалличность полученных образцов оксидов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку дифрактограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Определение среднего размера областей когерент-

ного рассеяния (ОКР) D проводили рентгенографическим методом, основанном на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Для учета инструментального уширения линий использовали образец α -кварца.

Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова-Шерера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения (нм), β — физическое уширение (рад).

Погрешность оценки величины ОКР D составляла 8—10%.

Морфологию и параметры распределения частиц по размерам изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JEM-2000FX (ускоряющее напряжение 200 кВ). Для обеспечения стока заряда порошкообразные образцы наклеивали на медную пластину проводящим (серебряным) клеем.

Термогравиметрический анализ и эксперименты по определению реакционной способности синтезированных образцов проводили на воздухе с использованием термоанализатора Differential Thermo-Gravimetric Analyzer TGD 7000 фирмы ULVAC Sinku-Riko (Япония). Навески образцов массой 0.02—0.06 г помещали в платиновые тигли и нагревали в политермическом режиме (скорость

нагревания β составляла 5 и 10 град/мин, максимальная температура — 1000° С).

Кинетику взаимодействия Co_3O_4 с карбонатом лития исследовали с использованием следующей методики: механически гомогенизированные реакционные смеси (перетирание в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 15 минут или помол в течение 10 минут в агатовой шаровой мельнице планетарного типа Fritsch Pulverisette (Германия) под слоем ацетона) нагревали со скоростью 20 град/мин до температуры изотермической выдержки (480° С). Температура изотермической выдержки соответствовала температуре начала реакции, определенной на основании результатов термогравиметрического анализа реакционных смесей в политермическом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости температуры образцов подвергнутых микроволновой обработке от продолжительности обработки. Как видно из графика, в течение первых 4—5 минут происходит быстрое нагревание образца, после чего температурная кривая выходит в стационарный режим. Несмотря на низкую инерционность микроволнового нагревания, на рисунке отчетливо наблюдается «переброс» температуры выше значения, достигаемого на стационарном участке. Ранее аналогичное поведение зависимостей температуры от продолжительности обработки наблюдались и для образцов других составов [7]. По всей видимости, характер кривых обусловлен процессом уравнивания потоков тепла, подво-

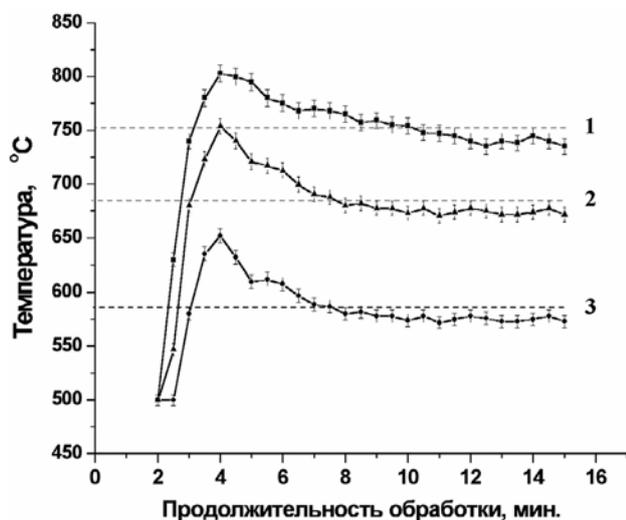


Рис. 2. Зависимость температуры образцов от продолжительности микроволновой обработки: 1 — Mn_3O_4 , 2 — Co_3O_4 , 3 — CuO .

Таблица 1. Результаты РФА продуктов разложения нитратов

Нитрат	Микроволновая обработка	Термическая обработка
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co_3O_4	Co_3O_4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CuO	CuO
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mn_3O_4	Mn_3O_4

димого к образцу и отводимого от образца в окружающую среду. Следует отметить, что увеличение мощности микроволнового излучения не приводит к заметному увеличению температуры образца и, таким образом, можно предположить, что температура образца определяется в основном его поглощательной способностью.

По данным РФА в результате микроволновой обработки образуются соответствующие оксидные продукты (см. табл. 1). При этом оксиды характеризуются высокой дефектностью и, соответственно, сильно поглощают микроволновое излучение, разогреваются и интенсифицируют дальнейший процесс разложения. Ранее в литературе отмечалось, что окислительно-восстановительные процессы способствуют разложению солей [3], поскольку дополнительная теплота, выделяющаяся при окислении, с избытком компенсирует энергозатраты на разложение соли. По всей видимости, именно в связи с этим температура, достигаемая в ходе микроволнового разложения нитрата меди, существенно ниже, чем при обработки остальных нитратов.

Дисперсные порошкообразные системы являются неустойчивыми с термодинамической точки зрения и эволюционируют в процессе термической обработки. Наиболее заметные изменения при этом претерпевает реальная структура порошков и их агрегатная структура. Анализ экспериментальных данных проводили на основании трехуровневой модели организации структуры порошков. Образующиеся в процессе разложения соли зародыши новой фазы, как правило, называют первичными кристаллитами ($d \approx 0,01—0,1$ мкм). Частицы, формирующиеся в результате когерентного срастания первичных кристаллитов (происходящего за счет стремления системы к минимизации свободной энергии), называют агрегатами первичных кристаллитов ($d \approx 0,1—1$ мкм), а частицы, образующиеся в ходе взаимодействия агрегатов — агломератами ($d \approx 1—100$ мкм).

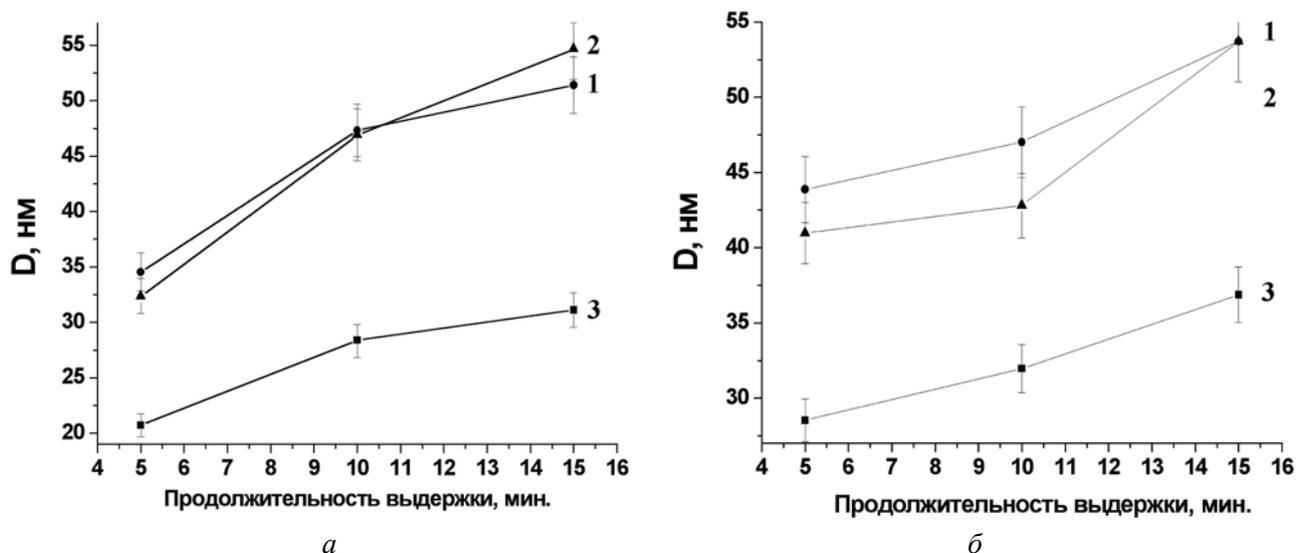


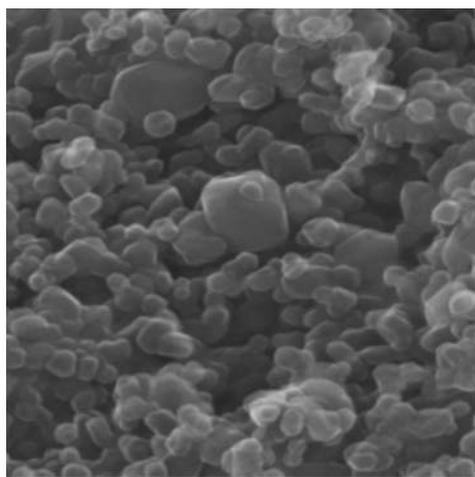
Рис. 3. Зависимости размеров ОКР (D) от продолжительности эксперимента для образцов, синтезированных микроволновой (а) и термической (б) обработками: 1 — Mn₃O₄, 2 — Co₃O₄, 3 — CuO.

Исследование влияния микроволновой обработки на процессы образования и роста первичных кристаллитов Co₃O₄, Mn₃O₄ и CuO проводили с использованием метода РГА. Если сопоставить кинетику изменения среднего размера ОКР (рис. 3) веществ, синтезированных двумя использованными в работе методами, то можно отметить, что применение микроволновой обработки приводит к образованию оксидных порошков, характеризующихся в 1,2—1,5 раза меньшими размерами ОКР, чем порошки, полученные термической обработкой в тех же условиях. По-видимому, это обусловлено высокой равномерностью подвода тепла, обеспечиваемой в ходе микроволнового разложения солей. С увеличением продолжительности синтеза средние размеры кристаллитов закономерно растут как в случае микроволновой, так и в случае термической обработок. Тем не менее, следует отметить, что рост кристаллитов в микроволновом поле происходит со значительно более высокой скоростью, чем при термической обработке. Данный эффект можно связать с интенсификацией диффузионных процессов при наложении микроволнового поля [5, 6]. После выдержки в течение 15 минут значения ОКР для «микроволновых» и соответствующих им «термических» образцов становятся приблизительно равными.

Таким образом, можно сделать вывод, что специфическое влияние, оказываемое микроволновым излучением на морфологию образующихся оксидных порошков, сильнее всего проявляется на ранних этапах синтеза и ослабевает по мере уве-

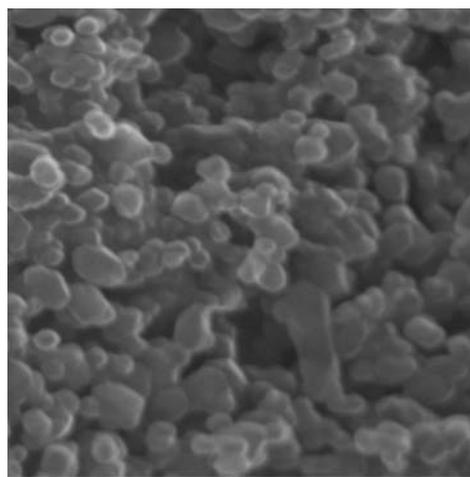
личения продолжительности микроволновой обработки. Этот результат хорошо подтверждает существование «нетермического» воздействия на процессы массопереноса в твердом теле. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на твердое тело вызывает образование (согласно теоретической модели [6]) дополнительных квазистационарных потоков вещества, циркулирующих по поверхности отдельных кристаллитов, и приводит к интенсификации процессов массопереноса. Авторы [6] приводят выражение, из которого следует, что для высокодисперсных порошков величина вклада «нетермических» эффектов в процесс массопереноса будет максимальной, а по мере увеличения характеристического размера кристаллитов порошка роль специфического воздействия микроволнового излучения на процессы массопереноса в твердом теле должна уменьшаться.

Из данных растровой электронной микроскопии, полученных при большом увеличении (рис. 4), можно отметить, что на начальном этапе обработки способ подвода теплоты не оказывает существенного влияния на агрегатную структуру синтезируемых оксидных порошков. Уже после пятиминутной обработки, как в микроволновой, так и в обычной печи формируется структура, характеризующаяся наличием плотных агрегатов, которые между собой, по-видимому, связаны относительно слабо. При увеличении продолжительности термической обработки агрегатная структура порошков оксида кобальта остается практически неизменной (рис. 4 з, е). В то же время у образцов, синтезиро-



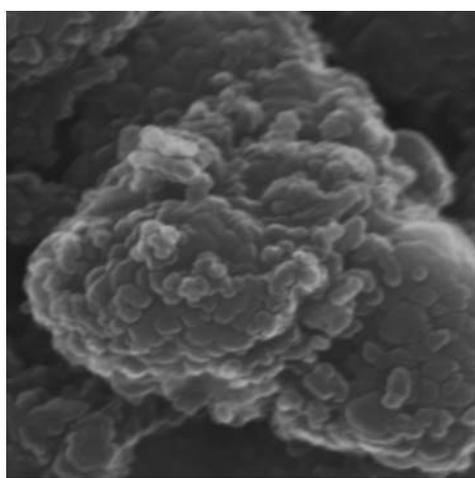
200kV x50000 0,1u

a



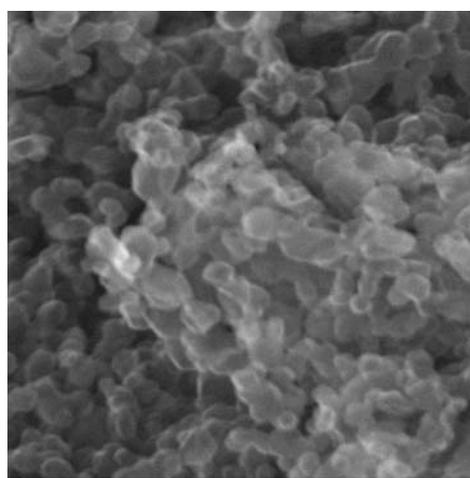
200kV x50000 0,1u

б



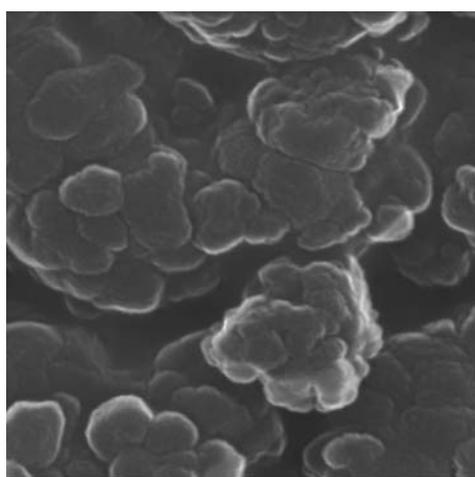
200kV x50000 0,1u

в



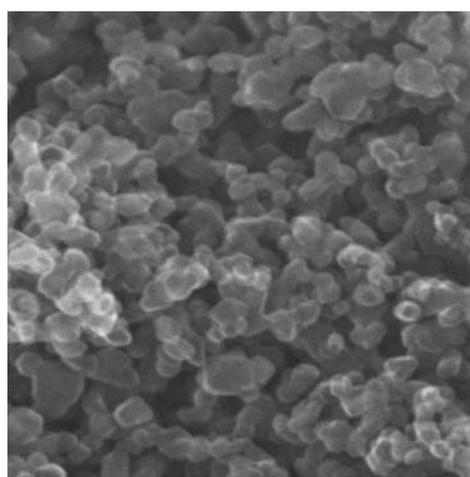
200kV x50000 0,1u

з



200kV x50000 0,1u

д



200kV x50000 0,1u

е

Рис. 4. Микрофотографии РЭМ агрегатов частиц Co_3O_4 , полученных микроволновой (слева) и термической (справа) обработкой нитрата кобальта (II) в течение 5 (*a, б*), 10 (*в, з*) и 15 (*д, е*) мин.

ванных с использованием микроволновой обработки, наблюдается значительное укрупнение кристаллитов и образование существенно более плотной агрегатной структуры, что дополнительно свидетельствует о высокой скорости процессов массопереноса (рекристаллизации и, возможно, припекания кристаллитов (рис. 4 в, д)). В предыдущем разделе было установлено, что порошки, синтезированные при микроволновом воздействии, характеризуются значительно меньшими размерами ОКР (см. рис. 3). Следовательно, синтезируемые порошки характеризуются высокими значениями избыточной свободной энергии и склонны к процессам когерентного срастания и агрегации первичных кристаллитов, что, при одновременном проявлении эффекта «нетермического» воздействия, по-видимому, и приводит к наблюдаемым результатам.

Таким образом, эволюция агрегатной структуры синтезируемых оксидных порошков в первую очередь определяется величиной и динамикой изменения средних размеров ОКР. Эффект микроволнового воздействия в данном случае заключается в том, что за счет равномерного распределения теплоты по объему образца при разложении солевого прекурсора происходит образование весьма большого количества малых зародышей синтезируемой оксидной фазы. Интенсивность процессов рекристаллизации и припекания первичных кристаллитов по мере увеличения продолжительности обработки определяется в первую очередь их начальным размером и, соответственно, склонностью к когерентному срастанию.

При рассмотрении более высокого уровня организации реальной структуры видно (рис. 5), что независимо от способа подвода тепла, на начальном этапе синтеза индивидуальных оксидов образуются порошки, состоящие из агломератов большого размера (10—100 мкм). Данный результат объясняется высокой склонностью к агрегации мелких кристаллитов оксидной фазы, образующихся после разложения соли и обладающих избыточной поверхностной энергией. Тем не менее, как было показано ранее, данные агломераты не являются однородными по плотности, а состоят из довольно слабо связанных между собой плотных агрегатов.

По мере увеличения продолжительности обработки эволюцию агломератной структуры определяют два процесса: уплотнение агрегатов за счет рекристаллизации и припекания первичных кристаллитов и разрушение связей между агрега-

тами внутри агломерата вследствие уменьшения их размера. Как видно из микрофотографий, способ подвода теплоты слабо влияет на процесс разрушения агломератов по мере увеличения продолжительности обработки.

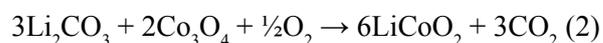
Для количественного описания микроструктуры полученных образцов были определены основные параметры распределения агломератов образующихся оксидных частиц по размерам, а именно, средний размер агломератов и его среднеквадратичное отклонение. В табл. 2 приведены результаты расчетов параметров распределения агломератов частиц, полученных оксидных порошков по размерам. Приведенные результаты свидетельствуют в пользу выдвинутого предположения о высокой склонности к агрегации порошков, полученных при малой продолжительности обработки и характеризующихся малыми размерами ОКР. Эта закономерность проявляется не только при сравнении образцов каждой серии с разной продолжительностью выдержки, но и при сопоставлении результатов микроволновой и термической обработки: как видно из табл. 2, во всех трех случаях при продолжительности обработки 5 минут образцы, подвергавшиеся микроволновой обработке, характеризуются существенно большим значением среднего размера агломератов, а при увеличении продолжительности обработки эта разница постепенно исчезает.

Таким образом, можно утверждать, что микроволновая обработка в различной степени влияет на эволюцию разных уровней структуры порошков. В связи с этим, естественно, возникает вопрос: чем определяется реакционная способность синтезированных оксидных порошков, то есть где локализована реакционная зона твердофазного взаимодействия, протекающего в порошкообразной смеси реагентов?

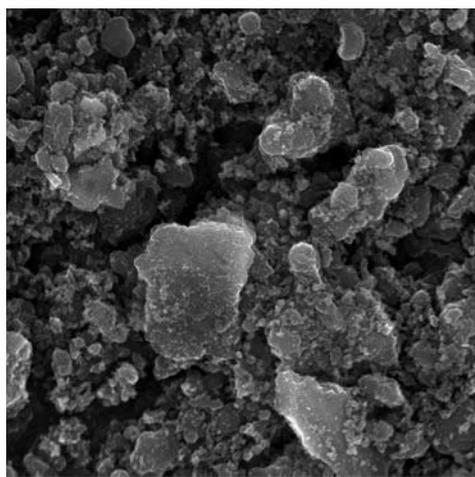
Для решения этого вопроса была рассмотрена реакционная способность синтезированных порошков оксида кобальта в модельных реакциях с карбонатом лития (LiCO_3).

Следовало бы ожидать, что из-за роста ОКР оксидных продуктов (см. рис. 3), наблюдаемого с увеличением продолжительности обработки, их реакционная способность будет монотонно понижаться.

В действительности же в ходе взаимодействия по реакции:

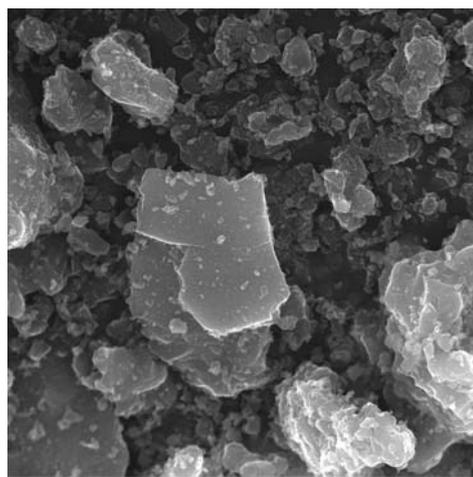


порошки Co_3O_4 с продолжительностью микроволновой и термической обработки 5 мин являются



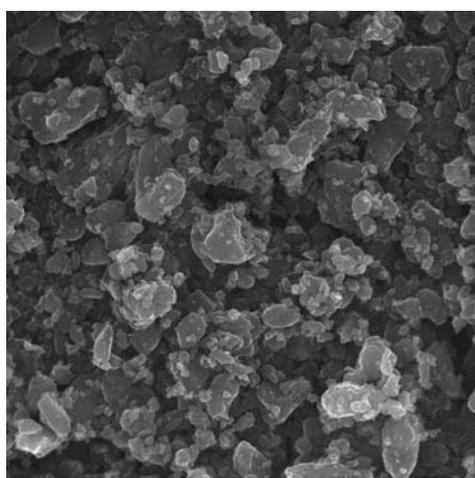
200kV x1000 $\overline{10\mu}$

a



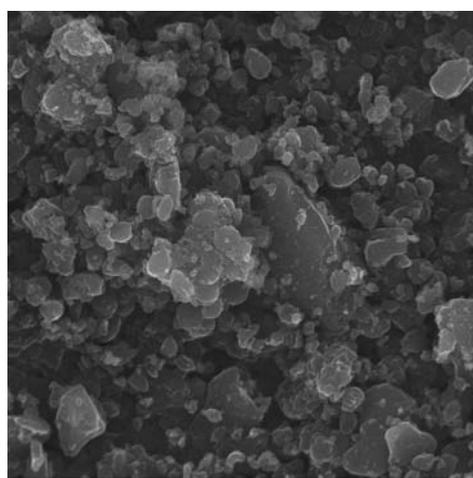
200kV x1000 $\overline{10\mu}$

б



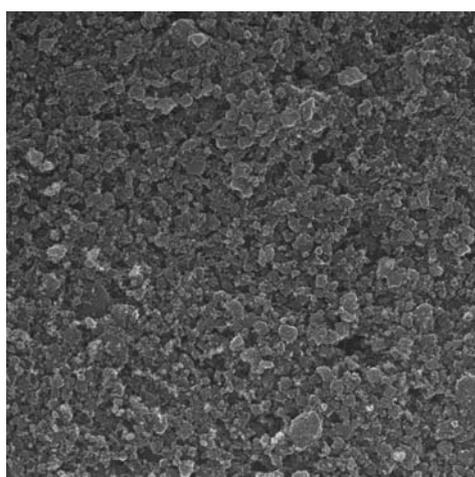
200kV x1000 $\overline{10\mu}$

в



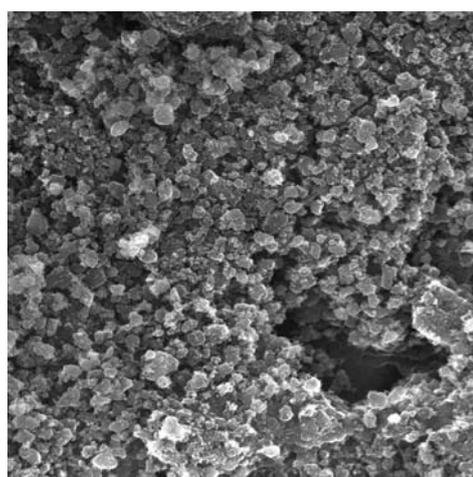
200kV x1000 $\overline{10\mu}$

з



200kV x1000 $\overline{10\mu}$

д



200kV x1000 $\overline{10\mu}$

е

Рис. 5. Микрофотографии РЭМ агломератов (агрегатов агрегатов) частиц Co_3O_4 , полученных микроволновой (слева) и термической (справа) обработкой нитрата кобальта (II) в течение 5 (*a*, *б*), 10 (*в*, *з*) и 15 (*д*, *е*) мин.

Таблица 2. Параметры распределения агрегатов частиц полученных оксидных порошков по размерам

Оксид	Продолжительность обработки, мин.	Среднее значение $\ln(D)$	Дисперсия (σ) значений $\ln(D)$	Средний размер агрегатов (D), мкм
Co ₃ O ₄ (микроволн.)	5	0,19	0,9	1,2
	10	0,62	0,7	1,9
	15	1,27	0,5	3,6
Co ₃ O ₄ (терм.)	5	0,75	0,4	2,1
	10	0,61	0,4	1,8
	15	0,48	0,4	1,6
CuO (микроволн.)	5	4,46	0,5	31,7
	10	3,42	0,8	30,5
	15	3,46	0,7	86,5
CuO (терм.)	5	2,49	0,8	12,0
	10	3,85	0,7	47,4
	15	4,31	0,7	74,8
Mn ₃ O ₄ (микроволн.)	5	2,32	0,5	10,1
	10	2,37	0,4	32,2
	15	3,31	0,5	27,3
Mn ₃ O ₄ (терм.)	5	2,37	0,6	10,6
	10	3,47	0,5	10,7
	15	3,31	0,5	27,3

наименее активными, в то время как образцы, обработанные в течение 10 и 15 мин, демонстрируют более высокую реакционную способность (см. рис. 6). Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии карбоната лития с другими синтезированными в работе оксидами.

Полученный результат позволил высказать предположение, что реакционная зона локализуется на границах агломератов (рис. 5), а их внутренняя поверхность (поверхность первичных кристаллитов и агрегатов, формирующих агломераты) в реакции не участвует. В связи с этим, наблюдается закономерное увеличение реакционной способности порошков с уменьшением среднего размера агломератов.

Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены эксперименты по модификации агломератной структуры синтезированных порошков с использованием механического помола в планетарной мельнице Fritch (600 об./мин., 10 мин.). Было

установлено, что помол в течение 10 мин приводит к разрушению слабых связей внутри агломератов. При этом размер получающихся при помоле частиц, по-видимому, соответствует размеру агрегатов, образывавших агломерат. Проведенные кинетические эксперименты позволили установить четкую корреляцию между реакционной способностью и размерами образовавшихся в результате помола агрегатов (рис. 7).

Для выявления механизма процесса взаимодействия оксидных порошков с карбонатом лития были построены зависимости степени превращения от продолжительности реакции в приведенных координатах ($\alpha = f(\tau_i / \tau_{\alpha = \text{const}})$). Для проведения формально-кинетического анализа полученные экспериментальные зависимости сравнивали с кривыми, соответствующими некоторым моделям твердофазных взаимодействий. Как видно из рис. 8, все экспериментальные кривые, описывающие реакцию карбоната лития с образцами, получен-

ными с использованием микроволновой обработки, лежат в промежутке между теоретическими кривыми, соответствующими модели сжимающегося цилиндра ($n = 1/2$) и реакции первого порядка ($n = 1$). В то же время экспериментальные кривые взаимодействия карбоната лития с образцами оксида кобальта, полученными термическим разложением нитрата, существенно более выпуклы и приближаются, а в некоторых случаях даже превышают теоретическую кривую, соответствующую реакции второго порядка ($n = 2$). Как было показано в работе [8], превышение значения кажущегося порядка реакции (n) величины $2/3$ свидетельствует о неоднородности распределения размеров частиц

реагирующих порошков. При этом неоднородность распределения размеров частиц тем выше, чем больше величина n . Следовательно, можно констатировать, что порошки, полученные микроволновым разложением нитратов, характеризуются значительно более однородным распределением агломератов по размерам. Эти результаты хорошо коррелируют с концепцией о высокой однородности распределения теплоты и отсутствия температурных градиентов в веществах, подвергаемых микроволновому воздействию.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о наличии двух основных факторов, определяющих специфическое воздей-

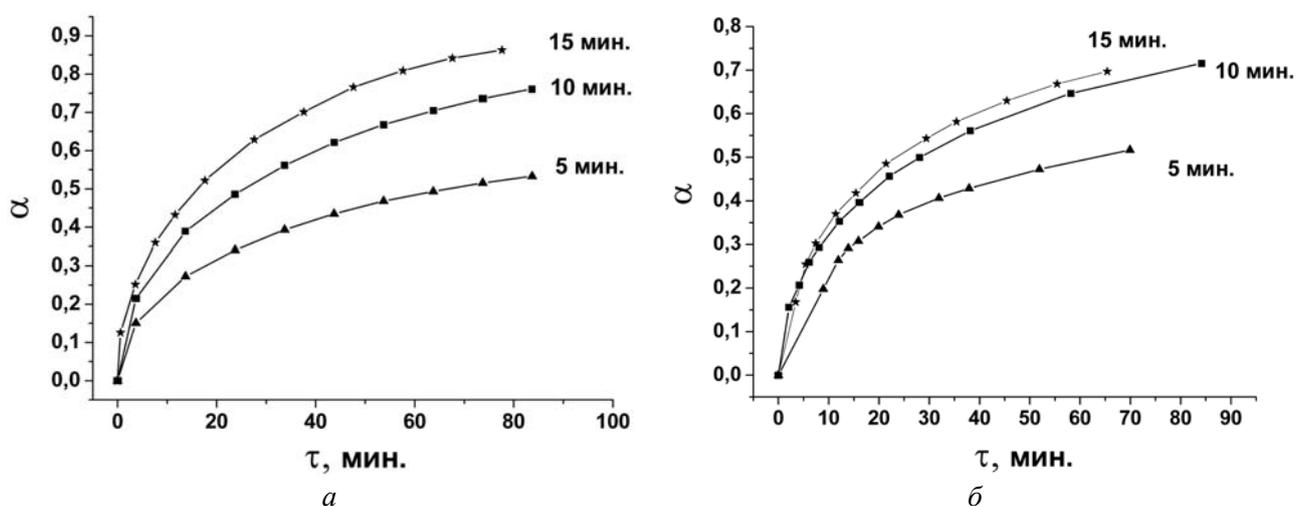


Рис. 6. Зависимости степени превращения от времени для модельной реакции взаимодействия Li_2CO_3 с порошками Co_3O_4 , синтезированными микроволновым (а) и термическим (б) разложением нитрата кобальта (II).

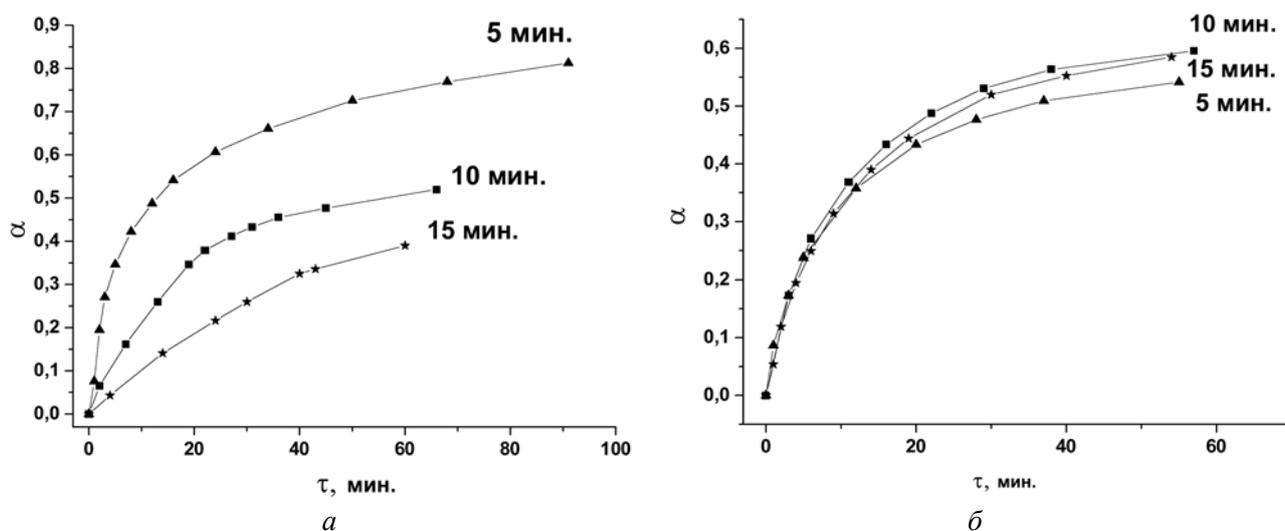


Рис. 7. Зависимости степени превращения от времени для модельной реакции взаимодействия Li_2CO_3 с порошками Co_3O_4 , синтезированными микроволновым (а) и термическим (б) разложением нитрата кобальта (II) с последующим помолом в мельнице планетарного типа в течение 10 мин.

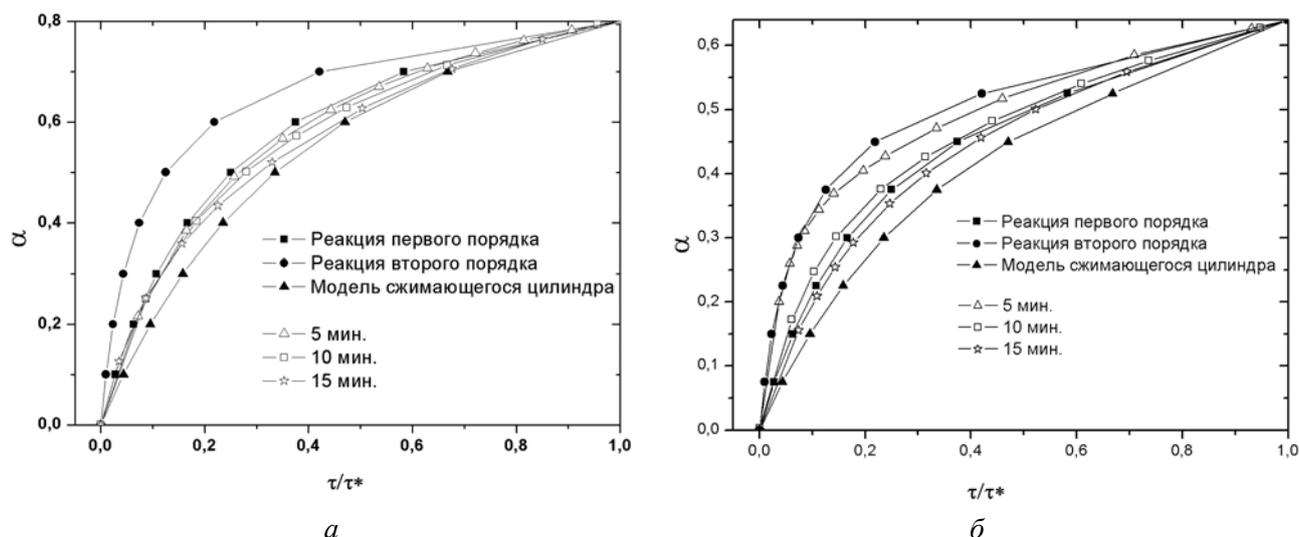


Рис. 8. Зависимости степени превращения от времени для модельной реакции взаимодействия Li_2CO_3 с порошком Co_3O_4 , синтезированными микроволновым (а) и термическим (б) разложением нитрата кобальта (II) в приведенных координатах ($\tau^* = \tau(\alpha = \text{const})$).

ствии микроволнового излучения на эволюцию микроструктуры оксидных порошков:

1. Равномерность нагревания при микроволновой обработке, обеспечиваемая объемным поглощением энергии в нагреваемом теле, на стадии разложения соли приводит к образованию большего (по сравнению с термической обработкой) числа зародышей оксидной фазы. В связи с этим, формируемые при микроволновом воздействии оксидные порошки характеризуются значительно меньшими размерами ОКР.

2. Интенсификация процессов массопереноса под действием микроволнового поля, при более длительной обработке приводит к существенному увеличению скорости процессов рекристаллизации и заметному припеканию кристаллитов оксидного порошка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №09-03-01067 и № 09-03-12191-офи м), программы фундаментальных исследований Пре-

зидиума РАН №8 и гранта Президента РФ (МК-1591.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. // Успехи Химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 435.
2. Semenov V.E., Rybakov K.I., Bykov Yu.V. // J. Phys. D. 2001. V. 34. № 13. P. R55.
3. Sahu R. K., Rao M.L., Manoharan S.S. // J. Mater. Sci. 2001. 36. P. 4099.
4. Бохан Ю.И. // ДАН Беларуси. 1992. Т. 36. № 5. С. 22.
5. Бохан Ю.И. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 11. С. 6.
6. Rybakov K.I., Semenov V.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 64.
7. Ванецев А.С., Макина Е.В., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д., Романовский Б.В. // ДАН Серия «Химия». 2005. Т. 405. № 2. С. 204.
8. Олейников Н.Н., Радомской И.Н., Третьяков Ю.Д. // Вестник Московского Университета. 1973. № 4. С. 447.

Ванецев Александр Сергеевич — старший научный сотрудник, ИОНХ РАН; тел.: (495) 633-8503; e-mail: vanetsev@gmail.com

Кецко Валерий Александрович — ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН; тел.: (495) 955-4861; e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Третьяков Юрий Дмитриевич — академик РАН, заведующий лабораторией, ИОНХ РАН; тел.: (495) 633-8534; e-mail: tret@igic.ras.ru

Vanetsev Alexander S. — the Scientific worker, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 633-8503; e-mail: vanetsev@gmail.com

Ketsko Valerii A. — the leading Scientific worker, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 955-4861; e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Tretyakov Yurii D. — Academician of RAS, managing laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 633-8534; e-mail: tret@igic.ras.ru

ВЛИЯНИЕ ГУАНИДИНА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ДИФФУЗИЮ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ HCl

© 2009 В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова², Д. В. Балыбин², Д. В. Крыльский³

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Советская 93, 392000 Тамбов, Россия

³ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 02.10.2009 г.

Аннотация. Изучено влияние концентрации ионов водорода, гуанидина, потенциала электрода (E) и перенапряжение водорода в этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой в присутствии 10 масс.% H₂O. Рассмотрено действие гуанидина и кислотности среды на диффузию водорода через стальную мембрану.

Ключевые слова: этиленгликоль, железо, катод, гуанидин, вода, хлористый водород, кинетика, диффузия, мембрана.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция выделения водорода (РВВ) из кислых растворов на различных металлах является в электрохимии наиболее изученной [1—4]. Однако интерес к ее исследованию не угасает [5], так как помимо очень большого теоретического интереса, она чрезвычайно важна в практическом отношении. Кинетические закономерности этой реакции определяют условия и эффективность получения водорода, часто обуславливают коррозионные разрушения металлов как за счет поражения их поверхности (общая и локальная коррозия), так и абсорбции водорода, ведущей к охрупчиванию с существенной потерей механических свойств.

Вместе с тем, целый ряд вопросов, определяющих кинетику РВВ, изучен очень слабо, хотя они во многом являются определяющими. В частности, по существу только началось исследование роли растворителя в кинетике РВВ [5—8].

Вместе с тем, из экспериментальных результатов следует существенное влияние природы индивидуального и состава смешанного растворителя на перенапряжение водорода (η_H) при постоянстве материала катода. Указывается, в частности, на снижение η_H при замене воды метанолом на Bi [9], этанолом на Ni [10] и Fe [11—12], — этиленгликолем (на Hg [13] и Fe [14]).

Показано, что изменение сольватной формы протона при переходе от водных к спиртовым сре-

дам (C₂H₄(OH)₂, C₂H₅OH) не сказываются на природе лимитирующей стадии РВВ [7]. Таким образом, в этих процессах природа адсорбированных молекул растворителя или их соотношения (бинарные среды) играют определяющую роль.

Принципиальное значение имеет вопрос роли растворителя в диффузии водорода в металл и его абсорбции твердой фазой. Принято считать, что поток твердофазной диффузии, при прочих равных условиях, определяется степенью заполнения адсорбированным водородом Θ_H активных центров поверхности металла [5]. Исходя из этих представлений, переход от замедленной стадии разряда на углеродистой стали в водных хлоридных средах к замедленной рекомбинации (этиленгликолевые растворы HCl с 10 масс.% H₂O) должен привести к существенному возрастанию потока твердофазной диффузии водорода i_H . Однако это наблюдается далеко не всегда [6, 7, 14]. Более того, в ряде случаев повышение η_H ведет одновременно к возрастанию i_H , либо часто никак не сказывается на его величине [6, 7].

Подобная ситуация связана с наличием на металлах нескольких форм адсорбированного водорода [14—18]. Существует надповерхностный (H⁺) и подповерхностный (H^s) адсорбированный водород. Постулируется, что первая форма определяет кинетику реакции выделения водорода, вторая — его твердофазную диффузию [7, 8, 14]. Соотноше-

ние этих форм, находящихся в равновесии, определяемом статистической суммой состояний системы и его смещением в ту или другую сторону, определяет соотношение вкладов РВВ и абсорбции в металл в суммарный сток адсорбированного водорода. Естественно в подобных условиях наличие стимуляторов и ингибиторов наводороживания, способных адсорбироваться на активных центрах поверхности металла, может влиять на сдвиг указанного равновесия [7].

Представляет интерес в этом отношении исследование влияния гуанидина (молекулярная формула $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$), являющегося одним из наиболее сильных однокислотных оснований с $\text{p}K_a$ протонированной формы равным, по одним данным 13,6 [19], по другим — 11 [19]. Однако, независимо от указанных выше величин $\text{p}K_a$ гуанидин в кислых средах полностью протонируется [20]. Вместе с тем, гуанидиний-катион, видимо, адсорбируется на поверхности железа и углеродистой стали, так как в его присутствии возрастает поток твердофазной диффузии водорода в металл [20]. Одновременно наличие и рост концентрации катиона гуанидиния (0,5—10 мМ) не изменяет в водных растворах HCl природы замедленной стадии РВВ на железе, которой является разряд.

В развитие этих представлений в настоящей работе проведены подробные исследования в этиленгликолевых растворах HCl , содержащих 10 масс.% H_2O , когда в спиртовой среде замедленной стадии РВВ на железе является реакция рекомбинации адсорбированного водорода [7, 14].

Таким образом, удается получить ответ сразу на несколько вопросов: как влияет в присутствии гуанидина природа замедленной стадии на величину i_{H} ? Сказывается ли наличие гуанидина и его концентрации на природу замедленной стадии? Существует ли связь в изучаемых условиях между кинетическими параметрами РВВ, $C_{\text{гуанидина}}$ и потоком твердофазной диффузии водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

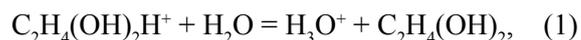
Кинетика реакции выделения водорода изучена на железе «армко», армированном в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5, отвержденной полиэтиленполиамином. Площадь рабочего электрода 1 см², противоэлектрод — гладкая платина. Измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, во второй — равновесный водородный электрод в рабочем растворе. Первый электрод приводит к возникновению по-

тенциала жидкостной границы этиленгликоль — вода, второй ведет к зависимости потенциала электрода сравнения от кислотности рабочего раствора, но позволяет непосредственно оценить величину перенапряжения водорода, определяющего плотность внешнего поляризующего тока. Для приготовления смешанного растворителя, содержащего 10 масс.% воды использован этиленгликоль с исходной концентрацией воды порядка 0,2 масс.%, вода — бидистиллят. Растворитель насыщали сухим хлористым водородом с последующим титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина и дальнейшим доведением до заданной концентрации HCl исходным бинарным растворителем. Затем вводили хлористый литий, высушенный при 105—110° С до достижения ионной силы раствора равной единице. В остальном методика проведения поляризационных измерений, как и изучения диффузии водорода через стальную мембрану (сталь Ст3) не отличалась от описанной в [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В фоновых растворах зависимости в координатах $E, \lg i$, как и следовало ожидать, передаются уравнениями прямой линии (участок АВ), которая искривляется (участок ВС) при переходе к области смешанного кинетико-диффузионного контроля (рис. 1а). Величина тафельского наклона составляет $0,120 \pm 0,010$ мВ, что удовлетворительно согласуется с данными [14]. Протяженность тафельского участка снижается по мере уменьшения кислотности среды за счет соответствующего изменения предельного катодного тока $i_{\text{пред}}$, обусловленного, видимо, диффузионными ограничениями по ионам водорода.

В этиленгликолевых средах при $C_{\text{H}}^+ = \text{const}$ его величина существенно понижена по сравнению с водными в результате повышения кинематической вязкости почти на порядок [14], хотя протон существует в той же сольватной форме (H_3O^+), что и в чисто водных средах. Это обусловлено пересольватацией протона в силу основных свойств воды по отношению к этиленгликолю по реакции:



равновесие которой практически нацело смещено вправо. Скорость РВВ возрастает при постоянном потенциале ($(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+}) > 0$) в соответствии с требованиями электрохимической кинетики (i_k — плотность катодного тока). Кинетические параметры РВВ приведены в табл. 1. При постоянном перенапряжении скорость реакции выделения водо-

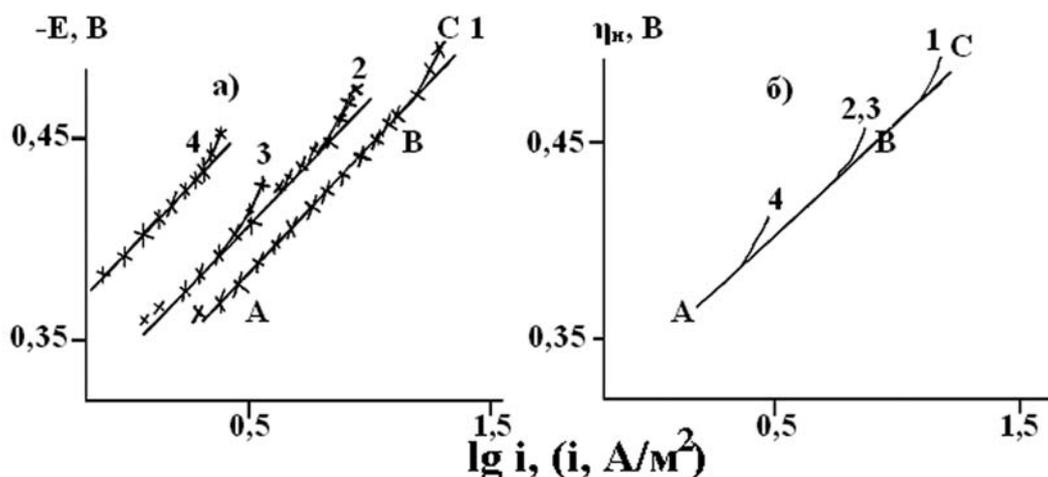


Рис. 1. Зависимость скорости реакции выделения водорода на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в фоновых этиленгликолевых растворах (10 масс.% H₂O) с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl, x , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,50; 3 — 0,10; 4 — 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера.

рода не зависит от кислотности среды, что вновь удовлетворительно согласуется с данными [14]. Препятствием остается и величина тафелевского наклона на катодной поляризационной кривой (рис. 1б), на которой отклонения от линейной зависимости (участок BC) вновь обусловлены появлением диффузионных ограничений подвода ионов гидроксония.

Введение 0,5 мМ гуанидина даже при его полном протонировании практически не изменяет кислотности среды, так как отношение:

$$\frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{мин.}}^{\text{нск}}}{C_{\text{гуанидина}}} = 10$$

В присутствии гуанидина (H₂N)₂CNH₂, или точнее его протонированной формы (H₂N)₂CNH₂⁺, характер поляризационных кривых практически остается прежним (рис. 2).

Вновь при $E = \text{const}$ величины $(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+}) > 0$, и $(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+}) = 0$ (рис. 2б). Не меняется и характер связи длины тафелевского участка с концентрацией ионов водорода. Кинетические параметры процесса приведены в табл. 1. Подобные данные получены в растворах с концентрацией гуанидина 0,5; 1; 5 и 10 мМ. Помимо рис. 2, приведем результаты, наблюдаемые при максимальном содержании (H₂N)₂CNH₂ (рис. 3), так как в промежуточной области его концентраций картина остается качественно той же и не несет дополнительной информации. Вновь, как и в предыдущих случаях, на поляризационных кривых, легко фиксируются линейные тафелевские участки достаточно протяженные, что позволяет проводить кинетический анализ процесса (табл. 1).

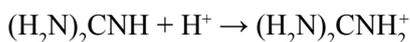
Таблица 1. Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии гуанидина в этиленгликолевых растворах, содержащих 10 масс.% H₂O с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl (водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод)

(H ₂ N) ₂ CNH ₂ , ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$, В	$-\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_\eta$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_k}$, В	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_\eta$
0	0,120	0,050	0,40	0,120	0	0
0,5	0,115	0,035	0,44	0,115	0	0
1,0	0,130	0,060	0,60	0,130	0	0
5,0	0,120	0,055	0,60	0,120	0	0
10,0	0,120	0,070	0,55	0,120	0	0

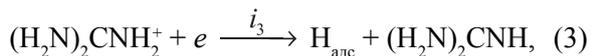
Учитывая, что в присутствии 10 масс. % воды равновесие (1) практически нацело сдвинуто вправо, в фоновых растворах, не содержащих гуанидина, стадия разряда имеет вид:



Однако за счет образования ионов гуанидиния по реакции:



возможен параллельно катодный процесс:



так же ведущий к появлению адсорбированного атомарного водорода (i_j характеризует скорость соответствующей стадии).

Если $i_2 \gg i_3$ или $i_3 \rightarrow 0$, то кинетика посадки $\text{H}_{\text{адс}}$ определяется практически исключительно стадией (2). Именно такая картина реализуется в водных растворах HCl , содержащих до 10 мМ гуанидина [20]. В этом случае совпадает положение катодных поляризационных кривых, полученных в фоновых растворах и в средах, содержащих до 10 ммоль/л гуанидина. Однако переход к растворителю принципиально иной природы ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 10$ масс.% H_2O) может существенно изменить

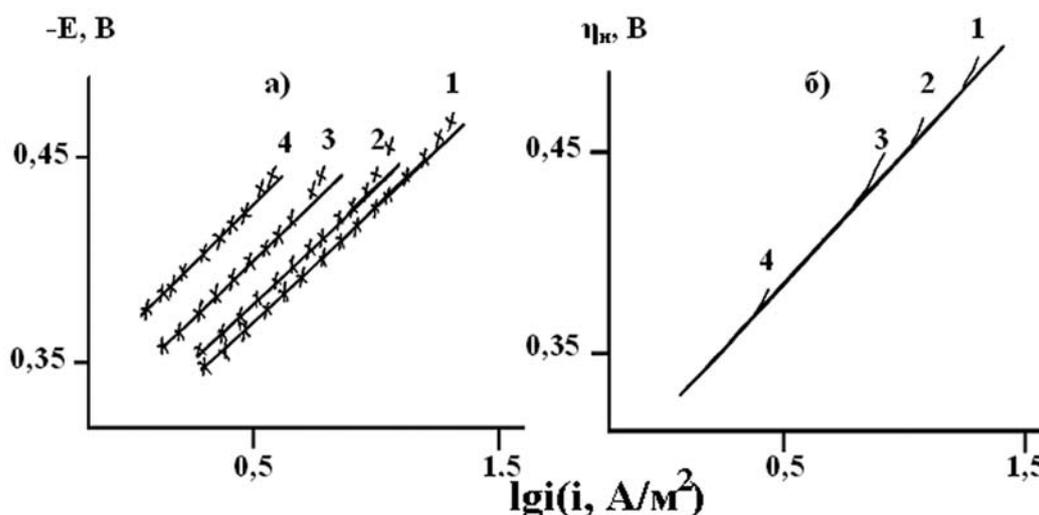


Рис. 2. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода и кислотности среды в этиленгликолевых растворах, содержащих 10 масс.% H_2O и 0,5 мМ гуанидина с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl , x , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,50; 3 — 0,10; 4 — 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера.

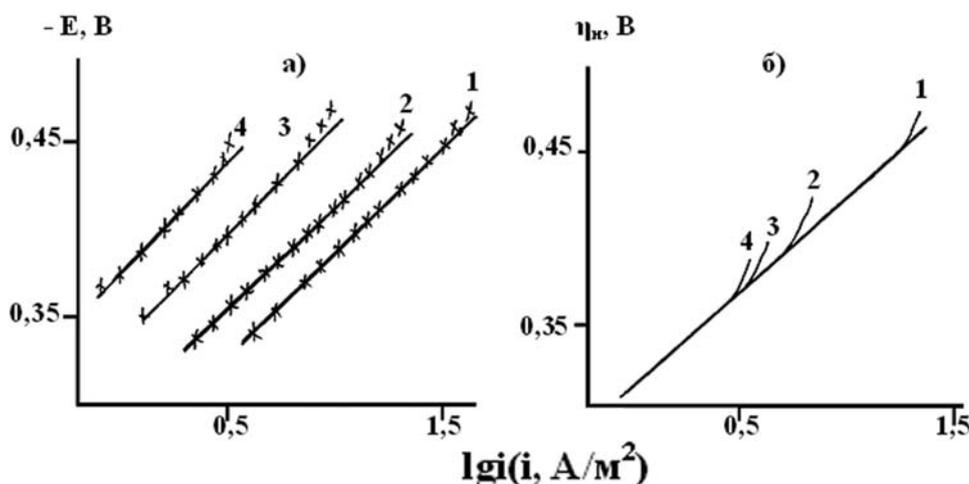


Рис. 3. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода и кислотности среды в этиленгликолевых растворах, содержащих 10 масс.% H_2O и 10 мМ гуанидина с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl , x , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,50; 3 — 0,10; 4 — 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера.

Таблица 2. Влияние концентрации хлористого водорода на порядок катодной реакции по гуанидину на железе в этиленгликолевых растворах HCl (10 масс.% H₂O) с постоянной ионной силой, равной 1

C_{H^+} , моль/л	$(d \lg i_k / d \lg C_{\text{гуанидина}})_{C_{H^+}}$
0,10	0,6
0,50	0,7
0,99	0,8

ситуацию, что и наблюдается экспериментально. С ростом концентрации гуанидина существенно возрастает скорость катодной реакции. Это становится особенно заметно в присутствии 5 и 10 мМ (H₂N)₂CNH.

Так, в присутствии 5 ммоль/л гуанидина скорость катодной реакции возрастает в 3,2 раза, 10 ммоль/л (H₂N)₂CNH доводят эту разницу до ≈ 16 раз. Наличие уже 0,5 ммоль/л гуанидина приводит к увеличению скорости катодного процесса в 1,3...1,5 раза в зависимости от кислотности среды. При этом порядки реакции по гуанидину также изменяются с C_{HCl} , возрастая по мере увеличения концентрации ионов водорода, хотя эти различия и не велики (табл. 2). Однако тенденция прослеживается достаточно достоверно.

Вместе с тем, кинетические параметры катодного процесса при введении гуанидина и возрастании его концентрации до 10 ммоль/л не изменяется (табл. 1).

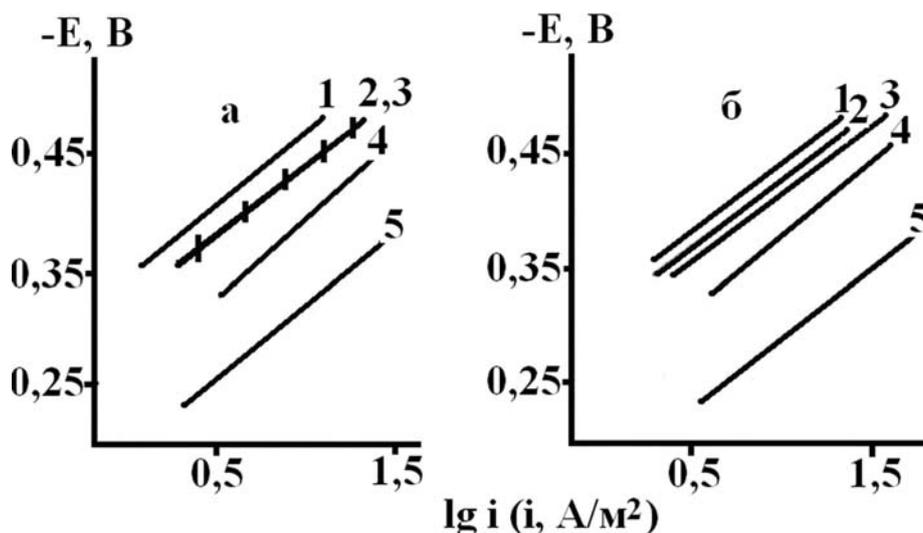


Рис. 4. Влияние концентрации гуанидина на скорость катодного выделения водорода на железе из этиленгликолевых растворов с 10 масс.% H₂O и составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, с x , равным 0,5 (а) и 0,99 (б). $C_{\text{гуанидина}}$, моль/л: 1 — отсутствует, 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 5,0; 5 — 10,0. Водородная атмосфера, комнатная температура.

Влияние C_{H^+} и $C_{\text{гуанидина}}$ на скорость диффузии водорода через стальную мембрану отличается от воздействия этих факторов на кинетику катодной реакции. Суть различий в следующем. В области кислотности среды (0,05—0,50 моль/л HCl) ее возрастание на порядок в фоновых растворах увеличивает поток диффузии водорода через мембрану не более чем на 20 %, а последующий рост C_{HCl} в 2 раза повышает величину i_H в 3 раза. Это плохо коррелирует с величиной $d \lg i_k / d \lg C_{H^+}$, хотя порядки катодной реакции и диффузии водорода через мембрану по C_{H^+} положительны (рис. 5). Еще большие различия наблюдаются во влиянии концентрации гуанидина на величины i_k и i_H . Если первая систематически возрастает с повышением $C_{\text{гуанидина}}$ (рис. 4), то вторая резко увеличивается лишь в области малых его концентраций (участок АВ), затем вообще перестает зависеть от содержания ионов гуанидина во всем изученном его концентрационном интервале (участок ВС, рис. 5), либо в его части (отрезок ВС, кривые 2 и 3, рис. 5). Затем возможен некоторый рост с повышением $C_{\text{гуанидина}}$, но значение Δi_H часто весьма незначительно (рис. 5).

Влияние концентрации ионов гидроксония или гуанидия (в присутствии (H₂N)₂CNH) нельзя связать с изменением потенциала коррозии входной стороны стальной мембраны. Это заключение базируется на следующем. Рост кислотности раствора на 1,5 порядка увеличивает $E_{\text{кор}}$ железа и углеродистой стали на 0,03...0,04 В, что связано с повышением скорости катодной реакции (табл. 1). Однако, при величине тафелевского наклона по-

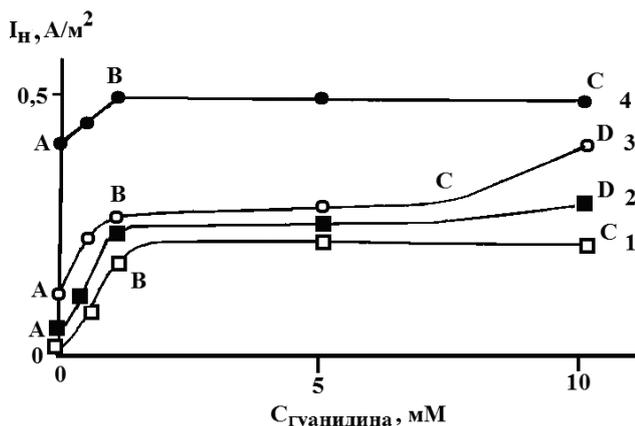


Рис. 5. Зависимость потока диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану при потенциале коррозии с входной стороны при концентрации HCl, моль/л: 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,50; 4 — 0,99. Воздушная атмосфера, комнатная температура.

рядка 0,120 В наблюдаемый рост i_k , связанный с изменением $E_{кор}$, должен сказываться гораздо слабее, чем это имеет место экспериментально.

Повышение же $C_{гуанидина}$ ведет к возрастанию i_k с порядком, близким к 1 (табл. 2), однако, это вообще не влияет на величину $E_{кор}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические параметры РВВ, наблюдаемые при постоянных потенциале (хлоридсеребряный электрод сравнения) и перенапряжении (водородный электрод сравнения), позволяют считать, что в исследуемых условиях замедленной является стадия рекомбинации (табл. 1). Это полностью коррелирует с результатами, полученными в [7, 14]. Принципиально важно, что на кинетические величины РВВ не влияет природа стадии разряда. Дело в том, что в классическом варианте РВВ донором протонов в первой стадии является его сольватная форма, природа которой обуславливается сольватацией ионов H^+ молекулами растворителя. В водных средах — это H_3O^+ , в безводных этиленгликолевых — $HO-C_2H_4-OH_2^+$, в присутствии различных количеств воды в спирте — смесь H_3O^+ и $HO-C_2H_4-OH_2^+$, либо H_3O^+ , как и в водных растворах.

В исследуемом случае существуют два совершенно различных по природе сольватации ионов водорода донора протонов H_3O^+ и $(H_2N)_2CNH_2^+$, которые участвуют в реакции разряда (соответственно (2) и (3)). Причем независимо от того соизмеримы величины i_2 и i_3 , или $i_3 \gg i_2$, кинетические закономерности суммарной реакции выделе-

Таблица 3. Потенциалы коррозии железа армко в этиленгликолевых средах с содержанием 10 масс.% воды при различных концентрациях гуанидина и кислотности среды

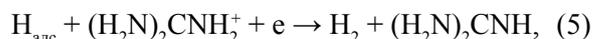
$C_{гуанидина}, mM$	$-E_{кор}, В$ при $C_{HCl},$ моль/л:			
	0,05	0,1	0,5	0,99
0	0,240	0,220	0,215	0,205
0,5	0,240	0,225	0,210	0,210
1	0,245	0,225	0,210	0,210
5	0,250	0,230	0,210	0,210
10	0,245	0,230	0,205	0,210

ния водорода не изменяются. Это, во-первых, является дополнительным доказательством того, что замедлена стадия удаления в газовую фазу адсорбированного водорода. Такими процессами могут быть следующие:

реакция Гейровского



либо ее аналог

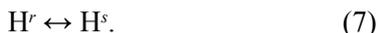


или реакция Тафеля



Согласно экспериментально наблюдаемым кинетическим параметрам сток адсорбированного водорода в газовую фазу обусловлен стадией (6), которая, одновременно, и является лимитирующей. Таким образом, РВВ на железе в присутствии гуанидина протекает по двум маршрутам: (2), (6) и (3), (6) с последней замедленной стадией. При концентрации гуанидина 0,5...1,0 ммоль/л скорость РВВ по этим маршрутам соизмеримы, начиная с $C_{гуанидина}$ порядка 5 ммоль/л существенно преобладает вклад второго, связанного с катодным восстановлением ионов гуанидиния, как донора протонов.

Однако предложенная интерпретация не объясняет различий в кинетических закономерностях, связанных с влиянием на i_k и i_H кислотности среды и концентрации гуанидина. Удовлетворительно объясняются наблюдаемые экспериментально закономерности, если принять наличие двух форм адсорбированного водорода, находящихся в равновесии [15—18]:



Если допустить, что в присутствии гуанидина равновесие (7) смещается вправо в силу того, что часть активных центров занимает его протонированная форма, то i_{H} , определяемая величиной Θ_{H}^s (степень заполнения поверхности H^s -формой водорода), должна расти, при чем в пределе $\Theta_{\text{H}}^s \rightarrow 1$ [15]). Таким образом, указанные выше противоречия устраняются. Подобный подход объясняет и наличие различных участков на зависимостях $i_{\text{H}} = f(C_{\text{гуанидина}})$ и даже связь их числа с C_{H^+} .

При адсорбции гуанидин может вытеснять $\text{H}_{\text{адс}}^r$ с наиболее или, напротив, наименее активных центров (АЦ). На основании полученных экспериментальных данных нельзя ответить на вопрос, с каких именно из этих типов АЦ ($\text{H}_{\text{адс,max}}$ или $\text{H}_{\text{адс,min}}$). Но независимо от этого ясно, что переход к адсорбции атомарного водорода иной группой адсорбционных центров должен привести к появлению нового участка на кривых в координатах i_{H} , $C_{\text{гуанидина}}$. Число же таких участков на подобных кривых может быть функцией C_{H^+} , так как сдвиг равновесия определяется, прежде всего, статистической суммой состояния системы, которая, видимо, заметно меняется с C_{H^+} [20].

ВЫВОДЫ

1. В этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой, содержащих 10 масс.% H_2O , в отсутствие и присутствии гуанидина реакция выделения водорода на железе протекает по механизму Фольмера-Тафеля с замедленной стадией рекомбинации.

2. Присутствие гуанидина в количестве (0,5—10) мМ ускоряет РВВ с порядком реакции 0,6...0,8 в зависимости от кислотности среды.

3. Наличие и рост концентрации гуанидина до 1 мМ повышает поток диффузии водорода в углеродистую сталь в обводненных этиленгликолевых растворах, однако характер связи i_k и i_{H} с ростом C_{HCl} и $C_{\text{гуанидина}}$ различен.

4. Наблюдаемые зависимости $i_k = f(C_{\text{H}^+})$, $i_{\text{H}} = f(C_{\text{H}^+})$ и $i_{\text{H}} = f(C_{\text{гуанидина}})$ удовлетворительно объясняются с позиции наличия двух форм (над- и подповерхностного) адсорбированного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 867 с.

3. Фрумкин А.Н. Электродные процессы (Избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.

4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.

5. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1984. 192 с.

6. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Iron and Hydrogen Diffusion through a Steel Membrane in Ethylene Glycol and Ethanol Solutions of Hydrochloric Acid Electroanalytical Chemistry Research Developments. Editor P.N. Jiang-New York, 2006. P. 135—182

7. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. М.: Радиотехника, 2009. 328 с.

8. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Zarapina I.V. Hydrogen diffusion through a steel membrane in the water-ethylene glycol solution containing pyridine in conditions of the cathodic polarization. // J. Electroanal. Chem. 2009. doi 10. 1016/j. Jelechem. 2009.09.005.

9. Пальм У.В., Тенно Т.Т. Изучение кинетики выделения водорода на висмутовом электроде из метанольного раствора // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 7. С. 826—830.

10. Кришталлик Л.И. К теории замедленного разряда Жур. Физич. химии. 1957. Т. 31. № 5. С. 826—830.

11. Вигдорovich В.И., Матвеева М.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$: эффект катодной и анодной поляризации. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1480—1487.

12. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. и др. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности спиртовых растворов HCl на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии. // Электрохимия. 2007. Т. 43. №7. С. 843—850.

13. Джепаридзе Д.И. О влиянии структурированности многоатомных спиртов на кинетику протекающих в них электродных процессов. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 5. С. 668—671.

14. Вигдорovich В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.

15. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. / Под. Ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 11—103.

16. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода поверхности металла // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—714.

17. Jerkiewicz G., Zoffaghari A. Comparison of Hydrogen Electroadsorption from the Electrolyte with Hydrogen

Adsorption from the Cas Phase // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 4. P. 1240—1246.

18. *Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E.* Various Forms of Adsorbed Hydrogen and Their Role in the Hydrogen Evolution Reaction and Hydrogenation of Metallic Phases in Electrolyte Solution // Protection of Metals. 2007. V. 43 № 7. P. 628—636.

19. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.

20. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Матвеева М.В., и др.* Влияние гуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и диффузию его через стальную мембрану в кислых водных хлоридных растворах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 745—752

Вигдорович В.И. — профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Vigdorovich Vladimir I. — professor of Chemistry department, Tambov State Technical University

Цыганкова Л.Е. — профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits@mail.ru

Tsygankova Lyudmila E. — professor, chief of Analytical and Inorganic Chemistry department, Tambov G. R. Derzhavin State University; e-mail: vits@mail.ru

Балыбин Д.В. — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Balybin Dmitry V. — the post-graduate student, Tambov G. R. Derzhavin State University

Крыльский Д. В. — профессор Воронежского государственного университета

Krylskiy Dmitry V. — professor, Voronezh State University

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II) НА МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ. ЧАСТЬ I. ВОЛЬТАМПЕРО- И ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ

© 2009 С. В. Ганжа, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 17.07.2009 г.

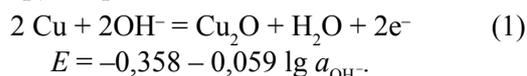
Аннотация. Проведено исследование кинетики формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочном растворе. Установлено, что анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) протекает с заметным диффузионным торможением по твердой фазе. При этом, до наступления диффузионных затруднений, кинетика образования/восстановления Cu_2O определяется адсорбционной (десорбционной) стадией электродной брутто — реакции. Анодное формирование CuO на медном электроде протекает через стадию 3D-нуклеации, протекающую в режиме мгновенной нуклеации. Катодное восстановление оксида Cu(II) является сложным процессом, на конечном этапе контролируемым диффузией.

Ключевые слова: медь, анодное окисление, кинетика, вольтамперометрия, хроноамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки оксидов Cu(I) и Cu(II) интересны не только как основные продукты коррозии меди в нейтральных и щелочных средах [1]. Обладая полупроводниковыми свойствами, они привлекают внимание и как сэндвичевые структуры типа металл/оксид, используемые в различных технологиях [2]. Отмечено, что свойства нанопленок оксидов меди могут заметно отличаться от свойств объемных оксидов, полученных, например, термическим окислением меди [3].

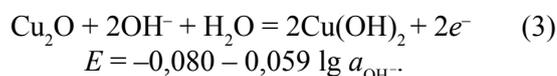
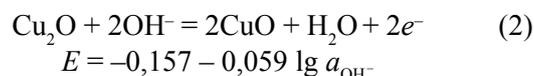
Несмотря на большой объем проведенных исследований, данные по кинетике и маршруту формирования анодного пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Полагают [1, 2, 4—8], что при потенциалах первого максимума на вольтамперограмме сразу формируется Cu_2O по брутто-реакции:



Однако по данным [4—8], этот процесс скорее идет через стадии адсорбции OH^- образование интермедиатов типа $CuOH_{ads}^-$ и формирование фазы гидроксида меди CuOH, являющейся исходной для перестройки в оксид Cu(I).

Второй максимум на анодной i, E -зависимости медного электрода обычно связывается с доокис-

лением оксида Cu(I) в соответствии с термодинамически возможными реакциями [9]:



Образование растворимых продуктов в виде купрат-ионов или гидроксокомплексов может служить причиной появления, при определенных условиях, еще одного размытого максимума.

Существование на поверхности медного электрода оксида Cu_2O , покрытого слоем CuO или $Cu(OH)_2$, подтверждено в [1, 10, 11] методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектропии. В [8] методом рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния также установлено, что внутренний слой анодной пленки состоит из оксида Cu(I), а внешний — из оксида Cu(II). Полагают [12, 13], что первоначально возникает гидроксид $Cu(OH)_2$, тогда как оксид CuO, несмотря на более отрицательный равновесный потенциал образования, формируется при более положительных анодных потенциалах, что подтверждено соответствующими изменениями в спектрах электроотражения [12], полученных *in situ*. По данным гальваностатических исследований процесса окисления меди в

щелочной среде, вторая ступень стадийного окисления меди также скорее всего связана с образованием гидроксида, а не оксида Cu(II). Тем не менее, с течением времени (или повышением температуры) нестабильное соединение Cu(OH)₂ переходит в CuO, являющийся конечным, устойчивым продуктом второй ступени окисления меди [13].

Относительно кинетики анодного формирования оксидов также существуют различные точки зрения. Например, в [4, 5, 13, 14] отмечено, что рост Cu₂O находится под смешанным диффузионно-кинетическим контролем и несколько зависит от гидродинамических условий. В то же время, по данным [15, 16], лимитирующей стадией процесса анодного образования Cu₂O, является массоперенос через поры формирующейся оксидной пленки.

Еще менее изучена кинетика процессов анодного превращения Cu₂O в CuO или Cu(OH)₂, протекающих, по всей видимости, топохимически; то же относится к стадийной катодной реакции оксид Cu(II) → оксид Cu(I) → Cu. Следует также учитывать, что во всей области потенциалов оксидообразования имеет место анодное доокисление меди на открытых участках ее поверхности или сквозь поры оксидной пленки с образованием растворимых продуктов реакции; сами оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [5].

Цель данной работы — определить основные кинетические закономерности анодного формирования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовали стационарные поликристаллические электроды, изготовленные из меди (чистота 99,99 мас. %), с горизонтально ориентированной плоской рабочей поверхностью. Подготовка поверхности электродов включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO на замше и промывание бидистиллированной водой. Раствор 0,1 М KOH (х.ч.) готовили на бидистиллированной воде и деаэрировали барботажем х.ч. аргона.

Трехэлектродная ячейка выполнена из оргстекла. Анодное и катодное пространства совмещены, вспомогательный электрод — платиновый. Хлоридсеребряный электрод сравнения расположен в отдельном отсеке и соединен с ячейкой посредством капилляра Луггина и солевого моста.

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проведены при помощи потен-

циостата IPC-Compact, сопряженного с ПК. Перед каждым опытом состояние поверхности электрода стандартизировали путем катодной предполяризации в течение 600 с при потенциале $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,9$ В. В ходе получения циклических $i-E(t)$ зависимостей потенциал электрода сканировали от $E_{\text{нач}}$, обычно совпадающего по величине с $E_{\text{акт}}^{\text{к}}$, до $E_{\text{кон}}$ и обратно до $E_{\text{нач}}$; скорость изменения потенциала ν составляла 0,2; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200 и 400 мВ/с. Значения $E_{\text{нач}}$ и $E_{\text{кон}}$ выбирали таким образом, чтобы избежать выделения водорода и кислорода соответственно. В ряде экспериментов по завершении I цикла анодно-катодной поляризации электрод, не извлекая из раствора, подвергали последующим циклам (до 6-ти) в том же режиме. В отдельной серии экспериментов проводилось несколько циклов поляризации с последовательным увеличением значения $E_{\text{кон}}$ (при скоростях сканирования потенциала $\nu = 2; 10$ и 50 мВ/с).

Режим подготовки электрода к потенциостатической поляризации несколько иной. Вначале электрод подвергали катодной предполяризации при $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,9$ В в течение 600 с и последующей шестицикловой анодно-катодной линейной поляризации от $E_{\text{нач}} = -1,0$ В до $E_{\text{кон}} = 0,7$ В, завершая поляризацию при $E_{\text{нач}}$. Затем меняли раствор (чтобы избежать влияния растворимых продуктов окисления меди) и подавали на электрод постоянный анодный потенциал E из области $-0,7 \div 0,2$ В, фиксируя i, t -зависимость.

Потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия. На анодной ветви полной циклической вольтамперограммы, полученной в первом цикле поляризации (рис. 1), в общем случае наблюдаются три максимума тока, обозначаемые как A_1 , A_2 и A_2' . Амплитуда тока в пике A_1 практически не меняется при переходе ко второму и последующим циклам получения вольтамперограммы. В то же время токи в пике A_2 и гораздо более размытом пике A_2' заметно увеличиваются с ростом номера цикла, хотя уже после шести циклов сканирования, проведенного без смены раствора, эффект практически исчезает. Потенциал, отвечающий пику A_1 , не чувствителен к переходу к последующим циклам поляризации, тогда как положение пиков A_2 и A_2' заметно меняется с номером цикла. При этом с переходом от первого ко второму и по-

следующим циклам получения линейных вольтамперограмм потенциал пика A_2 облагораживается, в то время как потенциал пика A_2' , напротив, резко разблагораживается, а сам этот пик фактически вырождается в протяженное плато.

В соответствии с данными [1, 5, 7, 17] и судя по значениям равновесного потенциала E^p для реакции (1), равного $-0,293$ В в $0,1$ М КОН, пик A_1 отвечает формированию Cu_2O . Природа пиков A_2 и A_2' менее ясна. Равновесные потенциалы образования CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равные $-0,092$ и $-0,015$ В соответственно, указывают на возможность образования как оксида, так и гидроксида меди в области потенциалов пика A_2 и, тем более, A_2' . По всей видимости, формирование оксидов $\text{Cu}(\text{II})$ осложняется образованием и хорошо растворимых продуктов анодной реакции; их природа не была нами установлена. Термодинамический анализ, однако, указывает на возможность устойчивого существования $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ и HCuO_2^- .

На катодной ветви циклической вольтамперограммы меди в $0,1$ М КОН всегда фиксируются два четких основных пика — K_1 и K_2 , взаимное расположение которых отвечает стадийному характеру процессов $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}$.

Отметим, что оба катодных пика не меняются по амплитуде и сохраняют свое положение по оси потенциалов по мере увеличения числа циклов сканирования. Однако при этом в области потенциалов $-0,70 \div -1,00$ В катодные токи заметно растут. Эксперимент со сменой раствора в ячейке после проведения пяти последовательных циклов получения анодно-катодных зависимостей (рис. 2)

показывает, что данное увеличение катодных токов связано, как то и предполагалось в [6, 18], с восстановлением накапливающихся в растворе растворимых продуктов ионизации меди, что косвенно подтверждает сам факт их образования. Интересно, что форма анодной ветви вольтамперограммы (в частности, потенциалы пиков A_1 , A_2 и A_2') оказалась, по сути, нечувствительной к смене раствора. Это указывает на то, что какое-либо каталитическое воздействие растворимых соединений $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ на анодные реакции стадийного оксидообразования в щелочной среде не реализуется. Напротив, смена раствора приводит к слабому росту токов в пиках A_1 и A_2 , но не A_2' ; причины подобного поведения здесь не рассматриваются.

По мере увеличения скорости сканирования потенциала анодные токи на протяжении всей циклограммы закономерно возрастают (рис. 3). Отметим, что разделение второго, размытого анодного пика на A_2 и A_2' происходит, если $v \geq 10$ мВ/с; при меньших скоростях сканирования фиксируется лишь пик A_2 . Вне зависимости от v , амплитуда тока в пике A_2 всегда заметно выше, чем в пике A_1 , что полностью согласуется с имеющимися в литературе данными. Форма катодной ветви циклограммы меди в $0,1$ М КОН не меняется по мере увеличения скорости сканирования потенциала, однако токи обоих катодных пиков также повышаются.

Для уточнения соответствия между коррелирующими анодными и катодными пиками потенциал реверса $E_{\text{зон}}$ вначале был выбран равным $-0,1$ В. Это обеспечило наличие на циклограмме

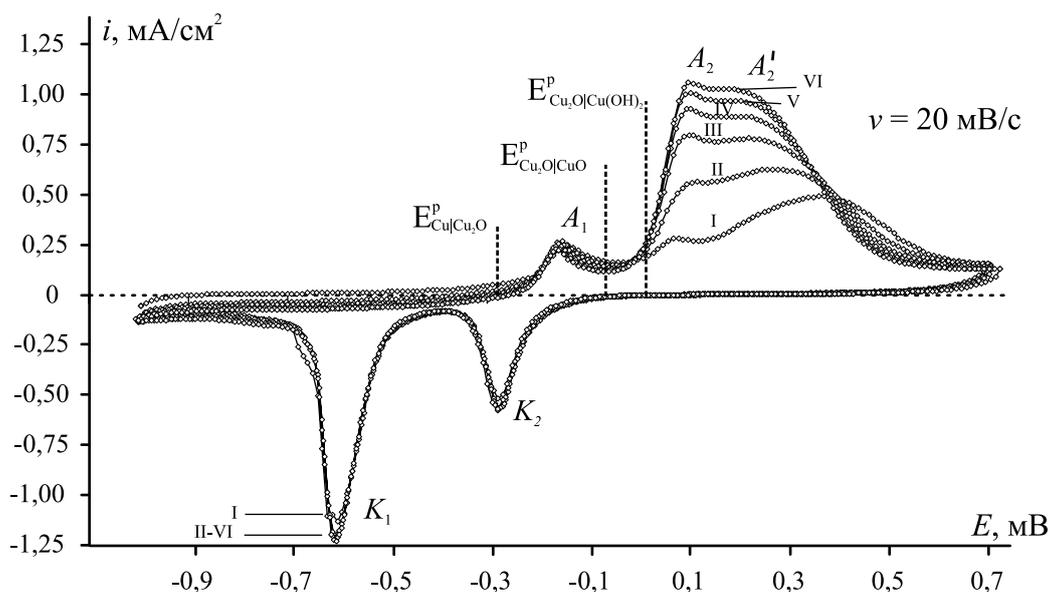


Рис. 1. Многоцикловая вольтамперограмма Cu в $0,1$ М КОН. I—VI — номер цикла поляризации.

одного четкого анодного и, соответственно, катодного максимума, связанного с образованием/восстановлением Cu_2O (рис. 4, сплошная линия). Однако по мере увеличения $E_{\text{кон}}$ катодный пик K_1 последовательно смещается в сторону отрицательных потенциалов. В итоге, при $E_{\text{кон}} = 0,3$ В (рис. 4,

пунктир) положение этого пика уже совпадает с расположением второго (по ходу катодного сканирования) пика, характерного для полной вольтамперограммы, и не меняется в ходе роста $E_{\text{кон}}$ до 0,05 В (рис. 4, штрих-пунктир). Отсюда следует, что обсуждаемый на рис. 1—3 пик действительно

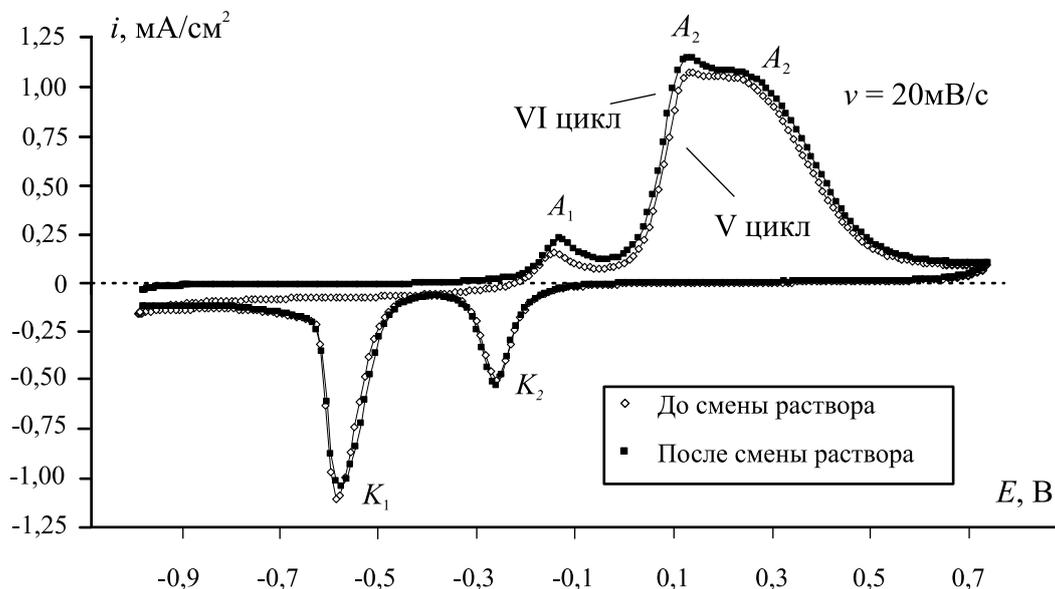


Рис. 2. Изменение вольтамперограммы в результате смены раствора.

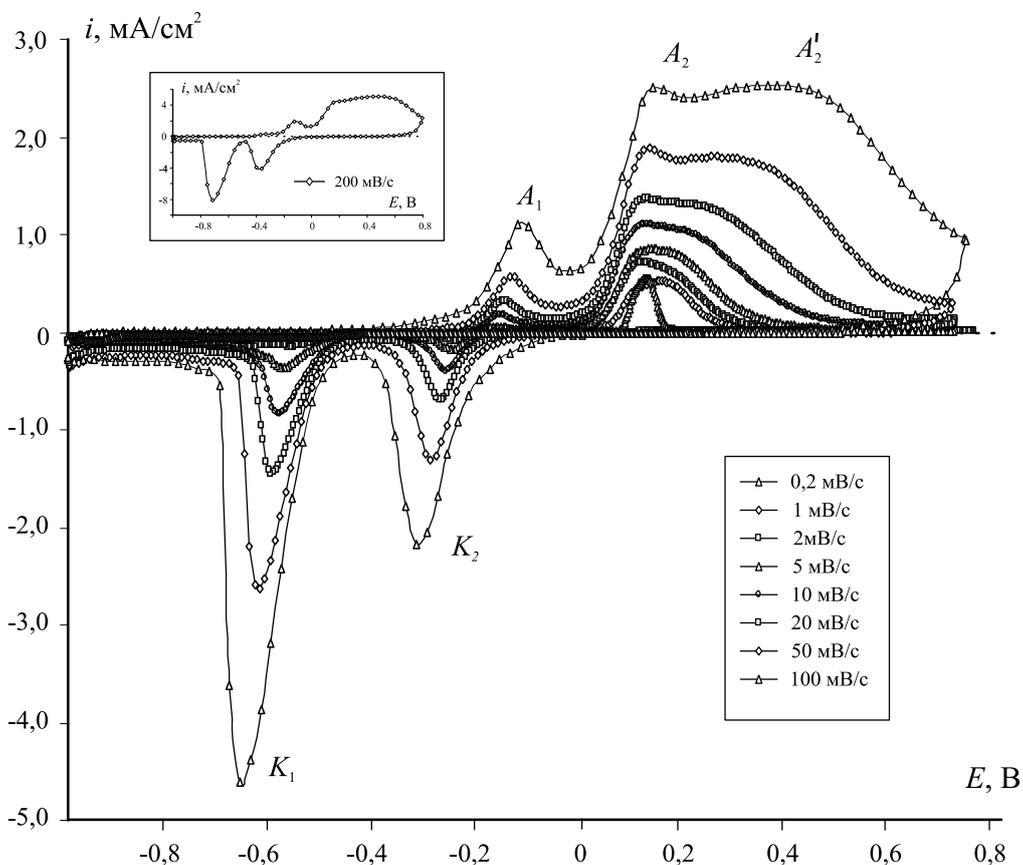


Рис. 3. Вольтамперограммы Cu в 0,1 М КОН при различной скорости сканирования потенциала.

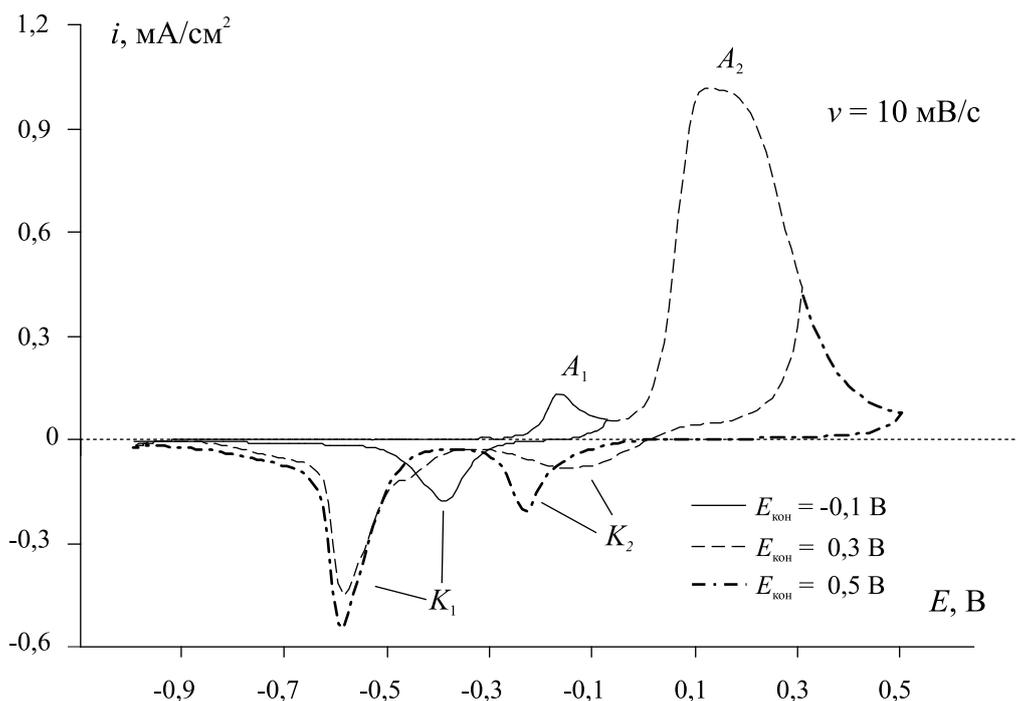


Рис. 4. Влияние $E_{\text{кон}}$ на форму вольтамперограммы (1 цикл) меди в 0,1 М КОН при $\nu = 10$ мВ/с.

характеризует, в основном, процесс восстановления первого анодного продукта — оксида Cu(I) .

Второй катодный пик K_2 на короткой циклической вольтамперограмме становится отчетливо различим только при достижении в анодный полупериод достаточно высоких положительных потенциалов $E_{\text{кон}}$, превышающих 0,3 В, что обеспечивает возможность образования CuO или Cu(OH)_2 . Поэтому можно полагать, что данный пик связан с процессом восстановления оксидных соединений Cu(II) .

Характерно, что по мере увеличения потенциала реверса сканирования, пик K_1 становится все более размытым, а его амплитуда растет. Данное обстоятельство, а также сам факт последовательного разблагораживания потенциала пика K_1 по мере роста $E_{\text{кон}}$, свидетельствуют о том, что в ходе получения полной i, E -зависимости восстановление Cu_2O осложнено восстановлением иных продуктов анодной реакции, как нерастворимых, так и нерастворимых. Поэтому характер изменения тока в пике K_1 от ν , полученный в экспериментах с получением полной циклограммы, в принципе не может служить основой для каких-либо выводов о кинетике процесса $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

Данные о кинетике образования и восстановления оксида Cu(I) можно получить, термодинамически исключив влияние иных труднорастворимых анодных продуктов окисления меди, для чего сле-

дует ограничить область сканирования значением потенциала $E_{\text{кон}} = -0,1$ В. Количественную обработку результатов этих измерений, представленных на рис. 5, осуществляли в рамках двух разных кинетических моделей вольтамперометрии одностадийных Ox, Red -процессов. Первая учитывает, что влияние ν на токи образования и восстановления Cu_2O связано с проявлением транспортных ограничений, обусловленных массопереносом в растворе или твердой фазе [19, 20]. Вторая модель предполагает, что такое влияние обусловлено изменением степени заполнения поверхности реагентом либо продуктом реакции [20—23]. Основные кинетические параметры вольтамперометрии, полученные в рамках этих моделей с учетом обратимости (или необратимости) собственно электрохимической стадии разряда/ионизации и отражающие характер влияния ν на потенциал и ток пика (E_n и i_n соответственно), приведены в табл. 1. Анализировали также полуширину пика ($E_n - E_{n/2}$) (при этом значение $E_{n/2}$ отсчитывали по оси потенциалов в точке, отвечающей $i = i_{n/2}$) и характер связи между E_n и i_n .

Видно, что выявление природы процесса, осложняющего стадию переноса заряда, главным образом возможно лишь по данным о характере зависимости i_n от ν ; остальные параметры гораздо менее чувствительны к выбору модели доминирующих осложнений.

Опытная зависимость пикового анодного тока i_n^a , отвечающего процессу образования Cu_2O , от $v^{1/2}$ (рис. 6а), оказалась линейной, причем она экстраполируется в начало координат, но лишь если $V \leq 50$ мВ/с. Это указывает на то, что в данном интервале скоростей сканирования потенциала формирование оксида Cu(I) осложнено диффузионным процессом, протекающим в объеме твердой фазы, т.к. влияние гидродинамических условий на токи отсутствует. Аналогичное заключение сдела-

но ранее [15, 24] в ходе изучения кинетики анодного окисления меди в растворах универсальной буферной смеси с pH = 11,9, содержащем 0,1 М СГ.

В области повышенных значений v линейность $i_n^a, v^{1/2}$ -зависимости нарушается. Теперь, однако, линейаризуется i_n^a, v -зависимость (рис. 6б), иллюстрируя роль адсорбционных осложнений стадии ионизации. Последние, вообще говоря, могут быть связаны с заполнением поверхности реагентом OH^- , интермедиатом, например — $CuOH_{адс}$, или

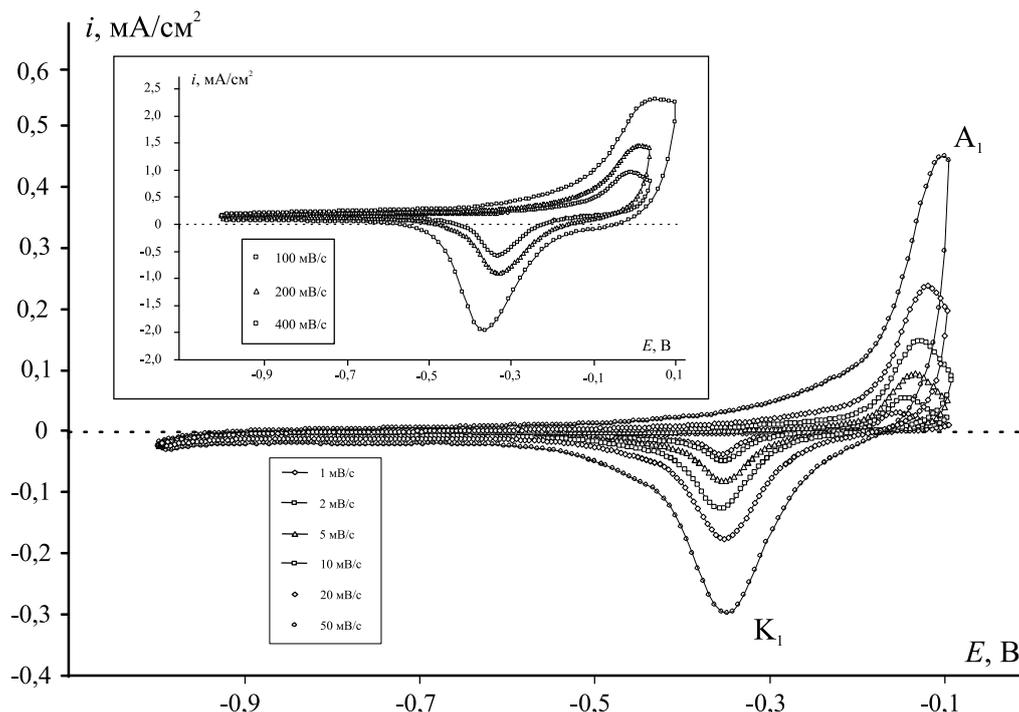


Рис. 5. Вольтамперограммы образования/восстановления Cu_2O при разной скорости сканирования потенциала.

Таблица 1. Критериальные параметры метода линейной хроновольтамперометрии, рассчитанные для коэффициента переноса заряда $\beta = 0,5$ при $T = 298$ К

Осложняющий процесс	Электрохимическая стадия	Параметр			
		$\frac{d \lg i_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg i_n}$	$(E_n - E_{n/2}), B$
Диффузия	Квазиобратима	0,5	0	0	$\frac{0,059}{n}$
	Необратима	0,5	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,048}{\beta n}$
Адсорбция	Квазиобратима	1	0	$\frac{0,059}{n}$	—
	Необратима	1	$\frac{0,059}{\beta n}$	$\frac{0,059}{\beta n}$	—

продуктом реакции Cu_2O (вопрос о природе адсорбата, ограничивающего рост скорости ионизации меди по мере увеличения потенциала, в работе не рассматривался).

Данные о характере зависимостей потенциала анодного пика E_n^a от скорости сканирования и величины пикового тока отражены на рис. 7а и б соответственно; наклоны линейных участков этих зависимостей представлены в табл. 2. Как и на зависимости i_n^a от v , вновь можно выделить две характерных области, причем в тех же интервалах скоростей сканирования, где доминируют ослож-

нения со стороны диффузионного переноса или адсорбции. Влияние v на E_n^a четко указывает, что в ходе формирования Cu_2O стадия разряда/ионизации меди не является строго равновесной. В то же время для сугубо необратимого протекания этой стадии параметр $dE_n^a/d\lg V$ должен составлять 0,118 В вне зависимости от модели; найденное значение этого параметра заметно меньше.

Можно предположить, что электродный процесс окисления меди с образованием Cu_2O протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики. На то же указывает сопо-

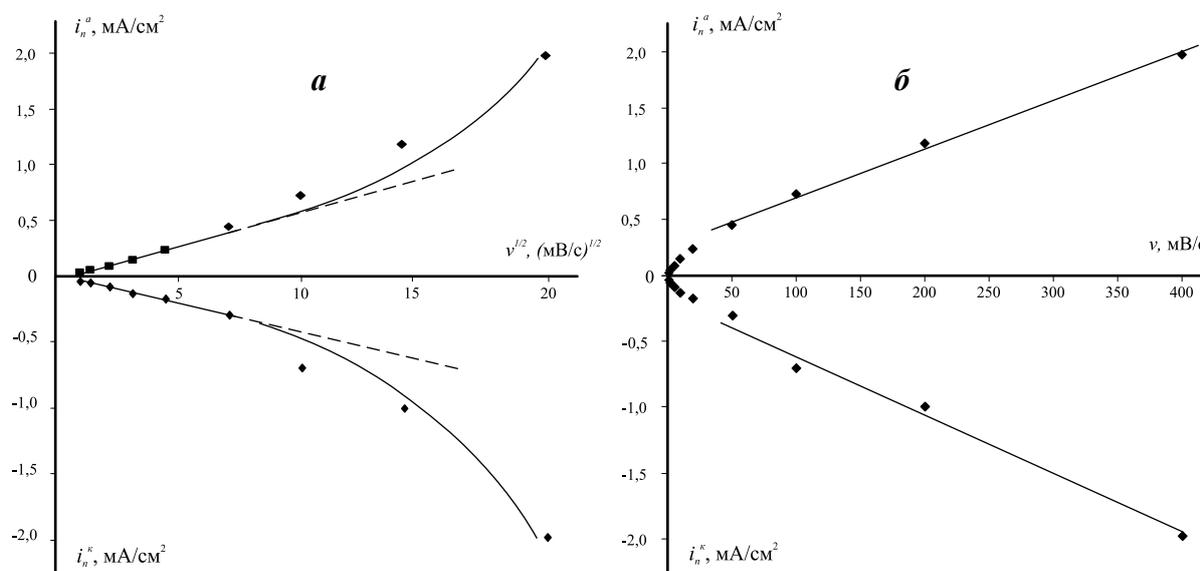


Рис. 6. Зависимости пиковых токов от скорости сканирования потенциала, представленные в критериальных координатах моделей, учитывающих наличие диффузионных (а) и адсорбционных (б) осложнений электрохимической стадии.

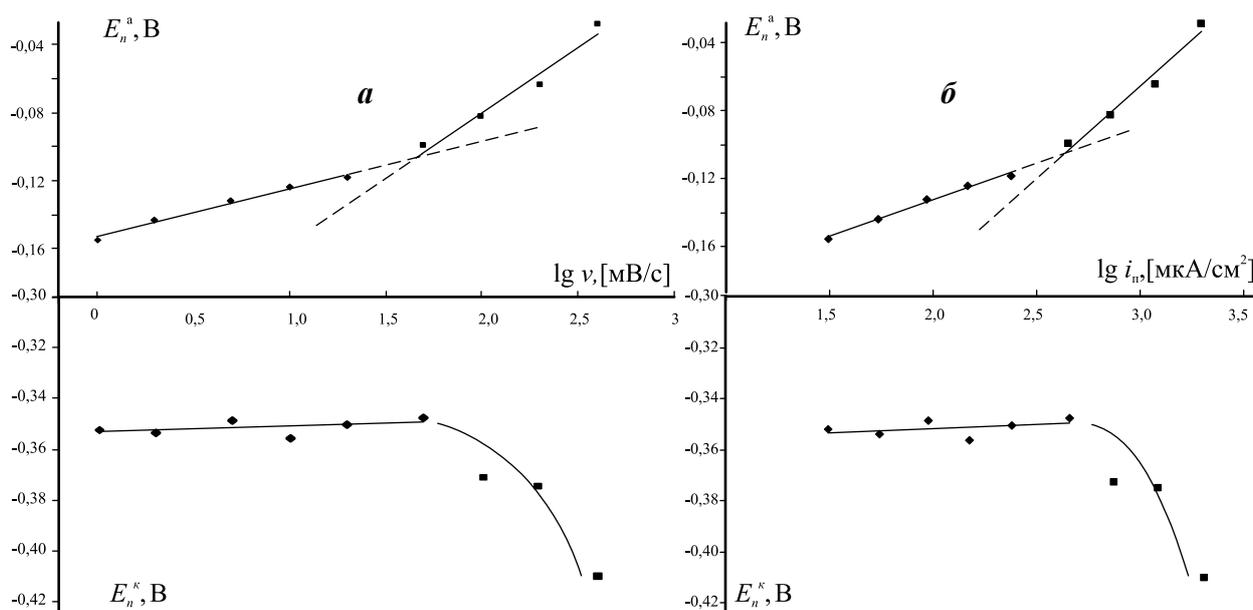


Рис. 7. Влияние скорости сканирования (а) и пикового тока (б) на потенциал пика.

Таблица 2. Экспериментальные значения критериальных параметров метода линейной вольтамперометрии применительно к процессу образования/восстановления оксида Cu(I)

Электродный процесс	Диапазон изменения скорости сканирования	Параметр			
		$\frac{d \lg i_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg v}$	$\frac{dE_n}{d \lg i_n}$	$(E_n - E_{n/2}), \text{В}$
Cu → Cu ₂ O	≤ 50 мВ/с	0,5	0,028	0,042	0,02÷0,05
	> 50 мВ/с	1	0,076	0,108	0,07÷0,11
Cu ₂ O → Cu	≤ 50 мВ/с	0,5	0	0	0,02÷0,06
	> 50 мВ/с	1	~1	~0,1	0,06÷0,09

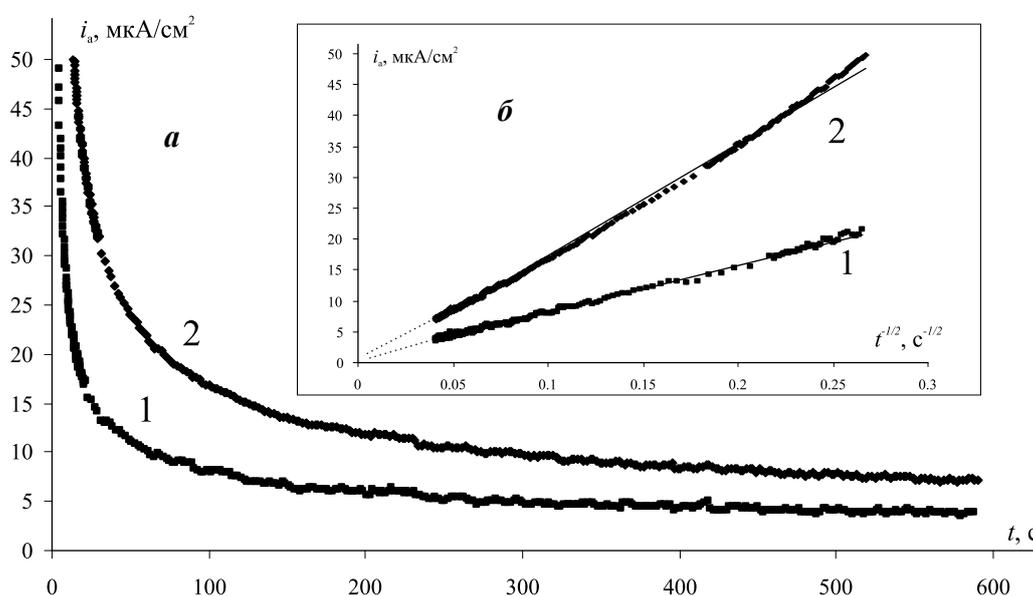


Рис. 8. Анодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,2$ (1) и $-0,1$ В (2) в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

ставление расчетного и опытного значения параметра $dE_n^a/d \lg i_n^a$, а также рассмотрение данных о ширине анодного полупика. Тем не менее, можно заключить, что по мере увеличения v степень необратимости стадии ионизации меди нарастает, о чем свидетельствует сближение значений $dE_n^a/d \lg i_n^a$ и $(E_n - E_{n/2})$ с расчетными величинами этих параметров, составляющими соответственно 0,118 и 0,096 В при $\beta = 0,5$ и $n = 1$.

Несколько более определенной является ситуация с кинетикой восстановления Cu₂O. Отсутствие зависимости потенциала пика E_n^k от v и i_n^k при малых (до 50 мВ/с) скоростях сканирования (рис. 7) указывает не только на квазиобратимость собственно стадии переноса заряда, но и ее осложнение со стороны диффузионного процесса в твердой фазе. Последнее также следует из линейности начально-

го участка графика $i_n^k-v^{1/2}$ (рис. 6а). Однако повышение v приводит к резкому разблагораживанию значений E_n^k , что отражает нарушение обратимости реакции разряда. При этом стадией, осложняющей перенос заряда, становится какая-то адсорбционная (скорее десорбционная) о чем свидетельствует линейаризация теперь уже i_n^k, v -зависимости при повышенных скоростях сканирования потенциала (рис. 6б).

Хроноамперометрия. В области потенциалов, отвечающей пику A_1 на хроноамперограмме меди, наблюдается вначале резкое, а затем гораздо более медленное снижение анодного тока во времени после перехода к режиму потенциостатической поляризации (рис. 8а). Спустя 15—20 секунд с момента ее начала хроноамперограммы (скорректированные на фоновый ток восстановления сле-

дов O_2) спрямляются в коттрелевских координатах $i_a-t^{-1/2}$ и экстраполируются в начало координат при $t^{-1/2} \rightarrow 0$ (рис. 8б), иллюстрируя определяющую роль диффузионных затруднений процесса формирования пленки Cu_2O . Влияние адсорбции на скорость этого процесса, ранее выявленное вольтамперметрически при $V > 50$ мВ/с, по всей видимости, проявляется на начальном участке кривой спада тока, обычно искаженном током заряжения ДЭС.

Последовательный рост E до значений, не превышающих 0,05 В, приводит к росту тока, не меняя формы i_a, t -кривых, при этом протяженность линейного участка на $i_a, t^{-1/2}$ -зависимости увеличивается. Однако при достижении области потенциалов пика A_2 , отвечающего формированию CuO , на хроноамперограммах меди уже выявляется четкий нуклеационный максимум (рис. 9а, кривая 1); плотности тока при этом весьма велики.

Проведена обработка начального, до достижения максимума, участка i_a, t -зависимости в критеральных координатах различных феноменологических моделей множественной нуклеации и роста зародышей. Оказалось, что линеаризация хроноамперограмм возможна лишь в координатах $i_a-t^{1/2}$ (рис. 9б), отвечающих модели мгновенной нуклеации при контроле роста зародышей диффузионным подводом реагента [25, 26]. Тем не менее, экстраполяции $i_a, t^{1/2}$ -зависимости в начало координат, предсказываемой данной моделью нуклеации, не наблюдается. В данном случае фиксируемый анодный ток, по всей видимости, содержит составляющую, отвечающую протеканию побочных электро-

дных процессов, поправка на которые нами не вводилась.

Интересно, что по мере роста потенциала нуклеационный максимум становится менее выраженным (рис. 9а, кривые 2 и 3), а начиная с $E \geq 0,40$ мВ, не регистрируется, наблюдается лишь быстрый спад тока. По всей видимости, процессы анодного роста зародышей фазы CuO уже столь быстры, что завершаются к началу регистрации i_a, t -зависимости.

Различия в природе анодных продуктов, полученных в ходе окисления Cu в 0,1 М КОН при различных потенциалах, проявляются и в катодных хроноамперограммах. Так, на i_k, t -зависимости, полученной при переключении потенциала с $E = -0,17$ В (образование Cu_2O) на $E_{акт}^k = -0,9$ В, в первые 10 с наблюдается быстрый спад тока (рис. 10а). Судя по величине пропущенного катодного заряда, основная часть оксида восстанавливается в течение этого времени. В последующий период восстановление Cu_2O осуществляется в диффузионном режиме, на что четко указывает спрямление $i_k, t^{-1/2}$ -зависимости и ее экстраполяция в начало координат при $t \rightarrow 0$ (рис. 10б).

При восстановлении оксидного слоя, сформированного при потенциале $E = 0,1$ В, отвечающем формированию CuO , наблюдается более сложная картина (рис. 11а). Первоначальный резкий спад тока приблизительно через 10 с сменяется его стабилизацией, и лишь спустя 80—100 с ток вновь начинает снижаться, но уже гораздо более медленно. Этот участок i_k, t -кривой неплохо спрямляется в коттрелевских координатах (рис. 11б), но не экс-

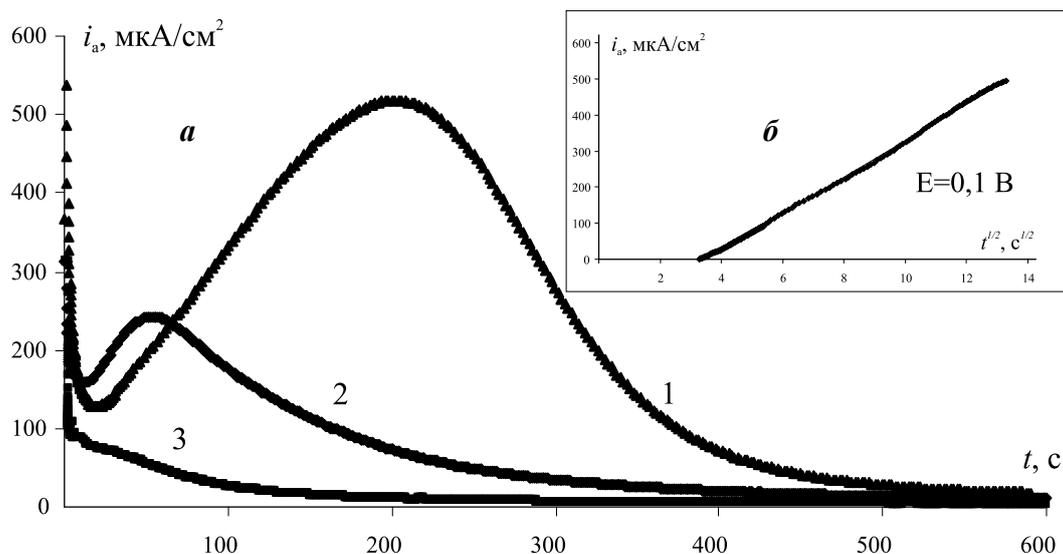


Рис. 9. Анодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = 0,1$ (1), 0,2 (2) и 0,4 В (2).

траполируется в начало координат. По-видимому, процесс восстановления CuO находится под смешанным контролем, в котором присутствует заметная диффузионная составляющая.

ВЫВОДЫ

1. Анодное формирование и катодное восстановление оксида Cu(I) протекает с заметным диф-

фузионным торможением по твердой фазе. Стадия перехода заряда является при этом кинетически обратимой только в ходе катодного восстановления Cu₂O, причем лишь начальном этапе этого процесса.

2. Кинетика образования/восстановления Cu₂O в области потенциалов, исключаяющей рост CuO, до наступления диффузионных затруднений опре-

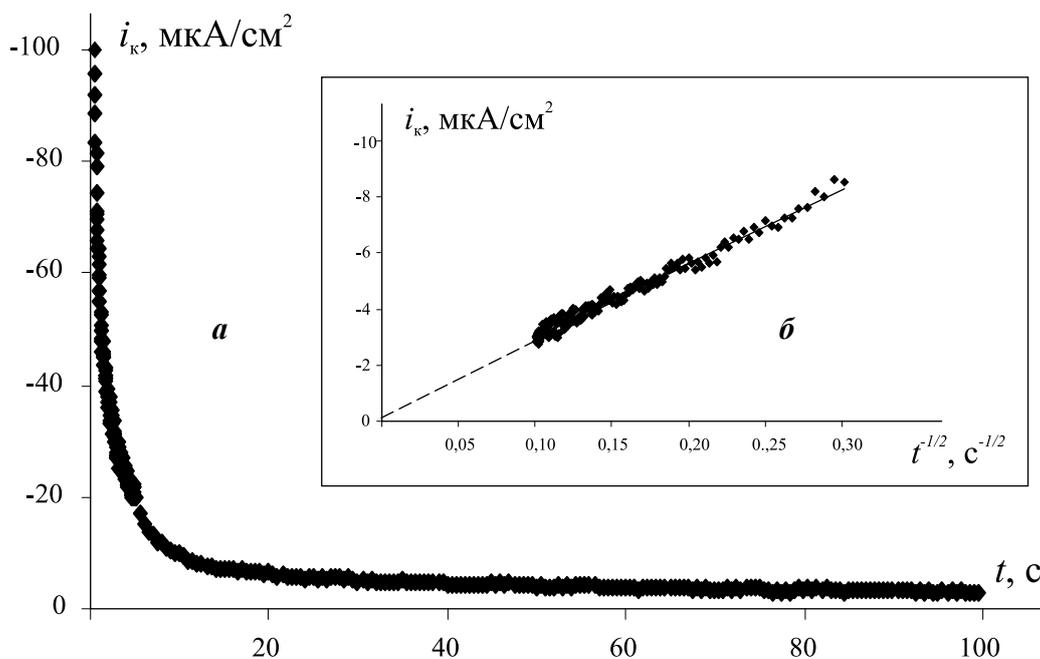


Рис. 10. Катодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,9$ В, полученная после окисления при потенциале $E = -0,17$ В и представленная в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

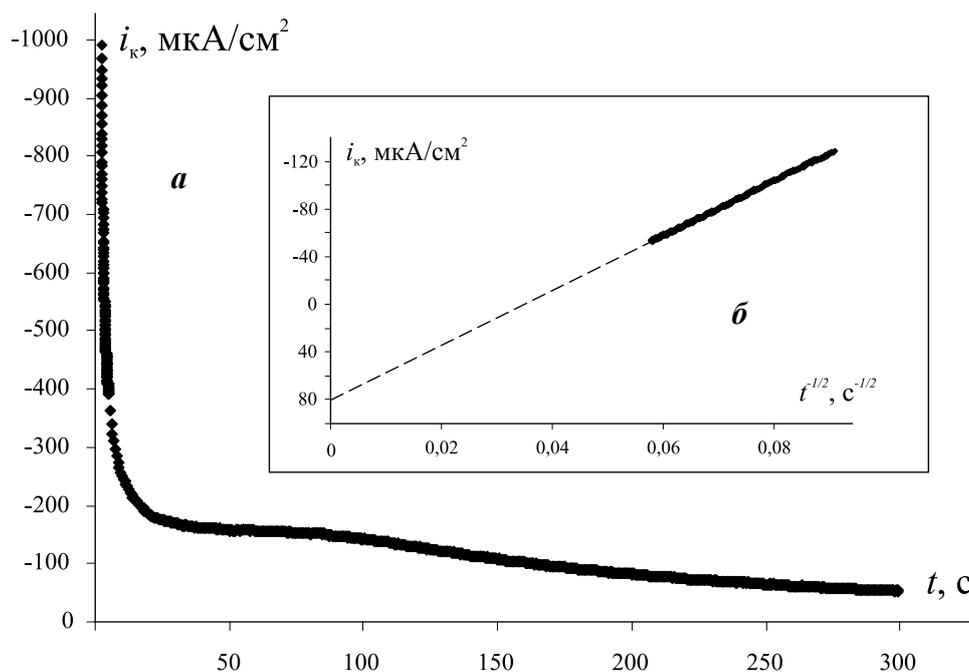


Рис. 11. Катодная хроноамперограмма меди в 0,1 М КОН при $E = -0,9$ В, полученная после окисления при потенциале $E = -0,1$ В и представленная в прямых (а) и коттрелевских (б) координатах.

деляется адсорбционной (десорбционной) стадией электродной брутто-реакции.

3. Анодное формирование CuO на медном электроде протекает через стадию 3D-нуклеации, протекающую в режиме мгновенной нуклеации. Катодное восстановление оксида Cu(II) является сложным процессом, на конечном этапе контролируемым диффузией.

Исследования по теме выполнены в рамках проекта РФФИ 09-03-00554а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strehblow H.H., Titze B.* // J. Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 6. P. 839—850.
2. *Kunze J., Maurice V., Klein L.H., Strehblow H.-H., Marcus P.* // Corrosion Sci. 2004. V. 46. № 2. P. 245—264.
3. *Yatendra S. Chaundhary, Anshul Agrawal, Rohit Shrivastav, Vibha R. Satsangi, SahabDass.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. P. 131—134.
4. *Castro Luna de Medina A.M., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1978. V. 8. № 2. P. 121—134.
5. *Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W.* // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65—80.
6. *Chialvo M.R.G., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. № 2. P. 165—175.
7. *Hampson N.A., Lee J.B., Mac Donald K.J.* // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 165—173.
8. *Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
9. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
10. *Kautek W., Gordon J.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672—2677.
11. *Shoesmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790—799.
12. *Акимов А.Г., Астафьев М.Г., Розенфельд И.Л.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 10. С. 1493—1497.
13. *Abd El Halem S.M., Ateya B.G.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309—319.
14. *Yoshimura T., Imanaka Y., Yamashita M.* // Boshoku gijutsu., Coros. Eng. 1975. V. 24. № 3. P. 117—122.
15. *Грушевская С.Н., Введенский А.В.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
16. *Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N.* // Corrosion Sci. 2003. V. 45. № 10. P. 2391—2413.
17. *Collise V., Strehblow H.H.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
18. *Milosev I., Strehblow H.-H.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 11. P. B517—B524
19. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
20. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Willey, Hamilton, 2001. 833 p.
21. *Bockris J. O'H., Khan S.U.M.* Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach: Plenum Press, New-York, London, 1993. 1114 p.
22. *David K., Gosser Jr.* Cyclic Voltammetry: Simulation and Reaction Mechanisms. VCH — Publishers, New-York, 1994. 155 p.
23. *Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1473—1481.
24. *Грушевская С.Н.* Кинетика анодного растворения Cu, Au-сплавов в условиях образования труднорастворимых соединений Cu(I). Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2000. 200 с.
25. *Fleishmann M., Lax D.J., Thirsk H.R.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 11. P. 3128—3137.
26. *Fleishmann M., Lax D.J., Thirsk H.R.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 11. P. 3137—3147.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: ganzhaser@nm.ru

Грушевская Светлана Николаевна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha Sergey V. — the post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: ganzhaser@nm.ru

Grushevskaya Svetlana N. — assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА НА СЛЮДЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2009 Т. Ю. Зыков, Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, А. С. Антонов

Тверской государственный университет, Садовый пер. 35, 170002 Тверь, Россия

Поступила в редакцию 27.09.2009 г.

Аннотация. В данной работе проведено исследование поверхности тонких металлических пленок золота на диэлектрической подложке (слюде) с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ (сканирующего туннельного микроскопа). Определены характерные линейные размеры рельефа поверхности объектов (впадин и выступов), а также фрактальная размерность гетероструктур.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, тонкие пленки золота, фрактальная размерность.

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Получать такие пленки можно различными способами. Главное условие — технологический процесс должен осуществляться в условиях, далеких от равновесия. Во-первых, для обеспечения неравновесных условий при получении пленок используется специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе и с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [1]. Во-вторых, исследуется возможность влияния на структуру получаемых пленок с помощью различных температурных режимов на поверхности подложки. Оба подхода оказываются достаточно эффективными для получения наноразмерных пленок с фрактальной структурой. Необходимо отметить существующую зависимость между структурой и морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В нашей работе объектом исследования на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» был выбран образец «золото на слюде». Известно, что одним из недостатков СТМ является ограничение на проводимость образцов. Так как слюда является хорошим изолятором, то получение адекватных результатов морфологии поверхности образца в данном случае невозможно. Эта проблема решается с помощью технологии вакуумного напыления. Технология напыления основана на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на поверхность образцов и их конденсации в условиях вакуума (10^{-1} — 10^{-7} Па). Данный процесс включает несколько стадий: переход напыляемого вещества или материала из конденсированной фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к поверхности изделия, их конденсацию на поверхности, образование и рост зародышей, формирование пленки. Принципиально возможны и реализуемы на практике два механизма конденсации молекулярных пучков испаренных веществ на различных подложках: пар-кристалл (ПК) и пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Если реализуется механизм ПК, то частицы, конденсирующиеся на начальных стадиях испарения навески, имеют кристаллическое строение, и в дальнейшем формируется только кристаллическая пленка. Механизм ПЖК проявляется в том, что образование конденсированной фазы на подложке начинается с появления на ней

жидкой фазы в виде капель, которые длительное время существуют на поверхности, после чего начинается процесс кристаллизации. Механизмы кристаллизации определяют различные типы формирования и роста пленки из паровой фазы, что, в конечном счете, определяет свойства пленок [2]. Для напыления золота на образец слюды наиболее оптимальным является механизм пар-кристалл (ПК) [3]. Данная процедура, во-первых, увеличивает проводимость образца, что дает возможность исследовать его на СТМ, а во-вторых, предотвратит появления окисла на поверхности, что даст хорошую повторяемость результатов с минимальным количеством паразитных артефактов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования $0,19 \times 0,19$ мкм). При анализе поверхности подложки на наноуровне установлено, что ее структурные образования расположены равномерно и имеют размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся к наноструктурным образованиям (характерный размер порядка 40 нм). Толщина пленки варьируется в широких пределах, на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По нашей оценке, глубина впадин лежит в пределах 30 нм, а высота пиков не превышает 60 нм.

Метод напыления в вакууме позволяет создать общую структурную модель проводящих покры-

тий, с помощью которой можно будет направленно создавать пленки с заданным комплексом свойств, а также разрабатывать новые методы нанесения золота на различные поверхности. Использование методов туннельной микроскопии позволяет изучать свойства поверхностей, полученных с помощью вакуумного напыления, в частности, структуру покрытий. Отметим также, что в настоящее время метод туннельной микроскопии находит все более широкое использование для определения линейных размеров микронных и наноразмерных структур, которые находят свое применение в производстве элементной базы современной электроники [4—7], а также является одним из тестовых методов качества поверхности образцов. С практической точки зрения, кроме высокой точности при получении трехмерных изображений поверхности, главным достоинством туннельной микроскопии является возможность оперативного контроля изделий без их разрушения, поскольку измерения не требуют специальной подготовки образца и могут проводить в воздухе, или какой либо другой среде, в течение нескольких минут. Контроль геометрических параметров наночастиц с размерами до 100 нм имеет большое значение для обеспечения определенных свойств кластерных материалов на их основе. При использовании сканирующего туннельного микроскопа для такого контроля необходимо существенное повышение требований к его характеристикам, что обусловлено, прежде всего, массовым характером производимых измерений.

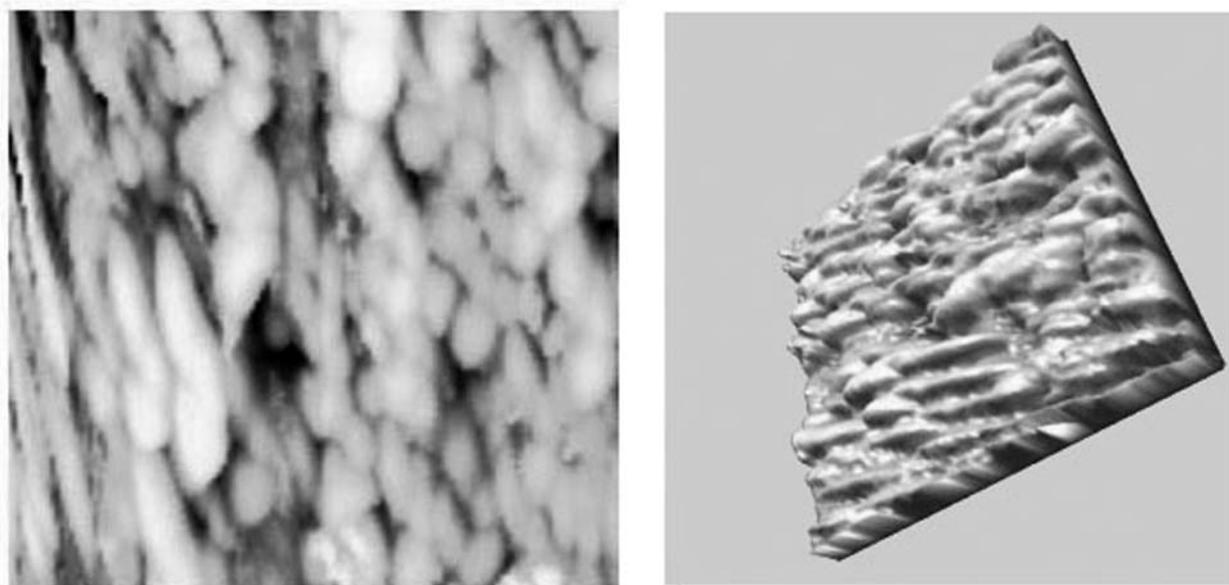


Рис. 1. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования $0,19 \times 0,19$ мкм, левый рисунок — вид сверху, правый рисунок — вид сбоку).

Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер — объект дробной размерности [8]. При этом ряд теоретических и экспериментальных исследований по изучению физических свойств поверхностей с различной геометрией шероховатости, включая сложные фрактальные системы, показывает, что сильно флуктуирующие поля в масштабно-самоподобных объектах (например, фрактальные кластеры наночастиц благородных металлов) могут значительно превышать внешнее возбуждающее поле [9], а значит влиять на свойства самой поверхности. Поэтому возникает необходимость в детальном изучении фрактальной структуры кластеров, а также ее влияния на физические свойства этих поверхностей.

В основу фрактального анализа микроструктур изучаемых объектов была положена процедура представления их плоских электронных изображений в виде конечного дискретного множества простых элементов. Кроме того, учитывалось изменение рельефа поверхности. Анализ изображений проводился по методике, изложенной в работах [10, 11]. В [10] для расчета фрактальной размерности кластеров, образующихся в процессе роста пленок при различных температурах подложки и скорости напыления золота полученные АСМ или СТМ изображения морфологии поверхности покрывались двумерной решеткой аналогичной размерности. При этом поверхность представлялась в виде системы двух уровней: нижнего («пусто») и верхнего («занято»). Ячейка решетки считается занятой, если высота в соответствующей точке снимка больше среднего значения, в противном случае ячейка решетки считается свободной. Занятые ячейки либо изолированы друг от друга, либо образуют группы (кластеры), состоящие из ближайших соседей. Фактически соприкасающиеся элементы определенной яркости образуют структурные объекты — кластеры. Яркость того или иного элемента изображения свидетельствует о принадлежности или непринадлежности этого элемента к исследуемому кластеру (см. рис. 3). После ввода границ области находился центр масс кластера, а после покрытия исследуемой области квадратами различного размера с центром в центре масс кластера, производился подсчет числа элементов, принадлежащих кластеру, внутри каждого квадрата. Таким образом, формируются кластеры, структура кото-

рых определяется взаимным расположением занятых ячеек. Описанный метод определения фрактальной размерности был модифицирован в соответствии с [11], поскольку нами учитывалось изменение рельефа (высоты поверхности), что является своего рода аналогом метода триангуляции [12].

Для характеристики основного свойства фрактальных объектов — самоподобия их внутренней структуры, можно ввести понятие фрактальной размерностью D_f , определяемой из соотношения:

$$N = (R/a)^{D_f}, \quad (1)$$

где N — число частиц в кластере, R — линейный размер кластера, a — размер частиц, из которых состоит кластер. Если структура объекта самоподобна, то график зависимости натурального логарифма числа частиц от натурального логарифма размера объекта будет линейным [12—14], а тангенс угла наклона определяет фрактальную размерность. Таким образом, изучение рельефа поверхности для системы кластеров и для каждого кластера в отдельности позволяет установить является ли структура фрактальной. В конечном итоге мы получаем таблицу данных о распределении элементов по квадратам разных размеров и точечный график зависимости логарифма числа частиц внутри данного квадрата от логарифма его линейного размера. Для образца «золото на слюде» (см. СТМ изображение рис. 2) нами было прове-

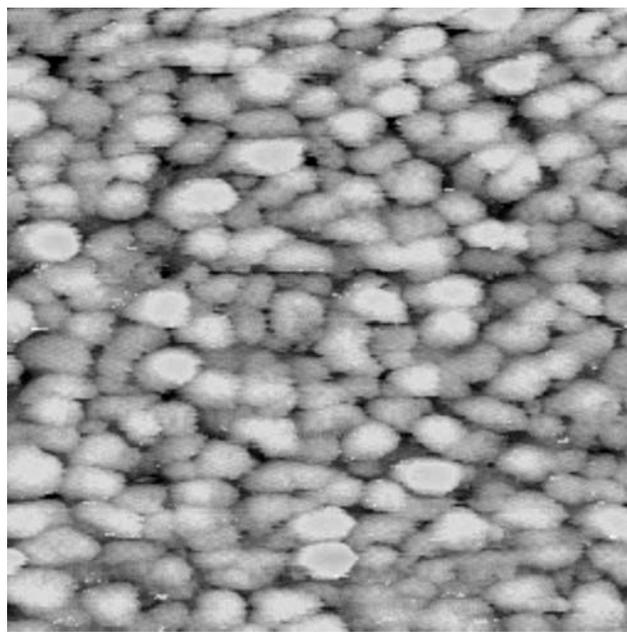


Рис. 2. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования $0,2 \times 0,2$ мкм) для изучения фрактальной структуры покрытия.

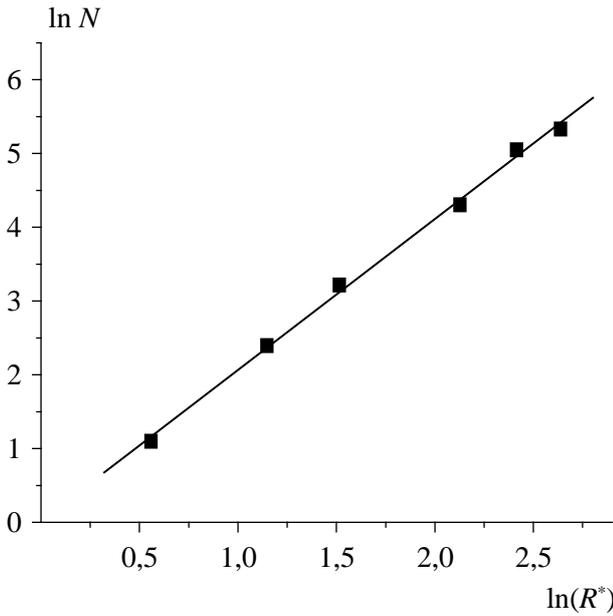


Рис. 3. Зависимость числа частиц от приведенного размера $R^* = R/a$ кластера для всей поверхности образца. Фрактальная размерность для исследуемого образца $D_f = 2,09 \pm 0,01$.

дено исследование поверхности и отдельных образований покрытия с точки зрения обнаружения фрактальной структуры.

На рис. 3 приведен график зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа частиц от размера кластера для всей поверхности образца, полученный с помощью метода вложенных квадратов. Для изучения наличия фрактальной структуры у отдельных объектов изображение разбивалось сеткой квадратов равной площади, и к каждой области в отдельности применялся метод вложенных квадратов. Анализ полученных зависимостей показывает, что для поверхности в целом наблюдается линейная зависимость, и, следовательно, структура поверхности является фрактальной. Для описания системы фрактальных кластеров недостаточно определить фрактальную размерность какого-либо кластера в отдельности. Также для изучения структуры используют построение гистограммы вероятности обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью на определенных участках поверхности (см. рис. 4), что позволяет провести анализ распределения отдельных фрагментов покрытия по фрактальной размерности, а также установить величину фрактальной размерности, преобладающей для данной поверхности. Для поверхности нашего образца наиболее вероятное значение фрактальной размерности лежит в диапазоне $2,25 \leq D_f \leq 2,50$.

Отметим также, что результаты работы [10] не обнаруживают самоподобия для всей поверхности исследуемых образцов, однако для отдельных кластеров фрактальная структура обнаруживается. Примечательно, что для всех исследованных в [10] образцов фрактальная размерность профиля $D_L \leq 1.9$. При этом по нашим оценкам на поверхности исследуемого образца были обнаружены кластеры с максимальной размерностью $D_f \approx 2,9$. Таким образом, полученные результаты в целом удовлетворяют уравнению связи фрактальной размерности профиля и поверхности [11, 12]:

$$D_L = D_f - 1. \quad (2)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что напыление тонких металлических пленок золота на диэлектрической подложке (слюде) позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе со сканирующим зондовым микроскопом в режиме СТМ. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов поверхности размером менее 100 нм. На примере образца «золото на слюде» нами определены линейные размеры отдельных объектов поверхности (впадин и пиков) и исследованы отдельные участки поверхности на наличие фрактальных структур. Установлено, что система кластеров на поверхности исследуемого нами образца является фрактальной. Кроме того, для каждого кластера в отдельности зависимость натурального логарифма

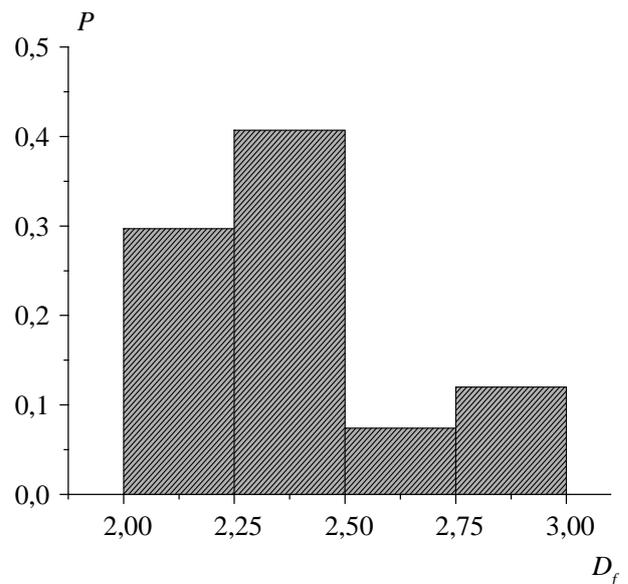


Рис. 4. Распределение вероятности P обнаружения на поверхности исследуемого образца кластеров с определенной фрактальной размерностью.

рифма частиц от натурального логарифма размера кластера близка к линейной, что позволяет в целом считать структуру отдельных кластеров фрактальной. Таким образом, имея возможность сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности, можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой. Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а). Авторы выражают благодарность сотрудникам АНО «ИНАТ МФК» и лично директору Ананяну М. А. за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серов И.Н. и др. // Микросистемная техника. 2004. № 1. С. 31.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.

3. Костржицкий А.И. и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1991. 176 с.

4. Драгунов В. П. и др. Основы нанoeлектроники. М.: Физматкнига, 2006. 496 с.

5. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2007. Т. 50. № 4. С. 123.

6. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. № 1. С. 227.

7. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. // Нанотехника. 2007. № 3 (11). С. 8.

8. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 156 с.

9. Шалаев В.М., Штокман М.И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 2. С. 509.

10. Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 5. С. 11.

11. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 1. С. 38.

12. Федер Е. Фракталы. М: Мир, 1991. 260 с.

13. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.

14. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. М.: Постмаркет, 2000. 350 с.

Зыков Тимур Юрьевич — младший научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (920) 690-4558; e-mail: firmweb@ya.ru

Сдобняков Николай Юрьевич — доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (903) 075-9377; e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Самсонов Владимир Михайлович — профессор, заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (4822) 421-487; e-mail: samsonoff@inbox.ru

Базулев Анатолий Николаевич — доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (920) 690-4558; e-mail: tolikbn@mail.ru

Антонов Александр Сергеевич — младший научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (920) 690-4558; e-mail: tolikbn@mail.ru

Zykov Timur Y. — the minor scientific employee of chair of the theoretical physics, Tver State University; e-mail: firmweb@ya.ru

Sdobnyakov Nickolay Y. — the senior lecturer of chair of the theoretical physics, Tver State University; e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Samsonov Vladimir M. — professor, the chief of chair of the theoretical physics, Tver State University; e-mail: samsonoff@inbox.ru

Bazulev Anatolii N. — the senior lecturer of chair of the theoretical physics, Tver State University; e-mail: tolikbn@mail.ru

Antonov Alexander S. — the minor scientific employee of chair of the theoretical physics, Tver State University; e-mail: s014451@mail.ru

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2009 Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 13630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. Согласно теоретическим и экспериментальным данным зарождение кристаллов из жидкой фазы протекает через кратковременную стадию «образования-взаимопревращения» иных метастабильных фаз. То есть исходный нанодозародыш может быть жидкокристаллическим, аморфным, квазикристаллическим, или иметь другой состав, и структуру какой-либо иной модификации жидкой, и кристаллической фазы. Выявлены характерные типы временной, и перегривной зависимости скорости нуклеации из жидкой фазы. Знание механизма нуклеации полезно для априорного дизайна технологии роста кристаллов.

Ключевые слова: зарождение кристаллов из жидкой фазы, механизм нуклеации.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики начальной стадии спонтанного образования кристаллов из жидкой фазы обычно является основой для анализа механизма этого процесса [1—2]. Классическая термодинамическая (капиллярная) теория гомогенной нуклеации трактует возникновение устойчивого кристаллического зародыша, как следствие гетерофазных флуктуаций в переохлажденной жидкости наряду с флуктуациями температуры и плотности (концентрации), непрерывно протекающими как в стабильной, так и в метастабильной жидкости [1]. Хотя структура исходных до-зародышей обычно не конкретизируется, предполагается образование именно кристаллической нанофазы, имеющей теплоту плавления и межфазное поверхностное натяжение, равные соответствующим значениям для объемной кристаллической фазы [1]. В этом случае энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ имеет простую параболическую форму с максимумом, предопределяющим работу образования критического зародыша, а вторая производная $d^2\Delta G(r)/dt$ в точке максимума пропорциональна периоду нестационарности [2]. Предполагается, что зародыш образуется и растет по схеме Сцилларда случайного последовательного по-единичного «присоединения-распада» частиц жидкой фазы (атомов, молекул, ионов) к до-зародышу. Математическим моделью кинетики образования устойчивых зародышей является стационарный или нестационарный процесс Пуассона (марковский процесс) [2].

Однако накопленные за последние десятилетия экспериментальные и теоретические данные указывают на возможность других механизмов процесса, включающих изменение структуры до-зародышей по мере их роста на стадии нано-, и микроразмеров, а также кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские, или немарковские процессы) [3—6]. Кроме того, в основе современной нанопизики и нанотехнологии лежит концепция резкой размерной зависимости физических свойств нанообъектов. Такая зависимость, в частности, предсказана и для размерной зависимости поверхностного натяжения зародыша [7]. Поэтому потребовался отдельный анализ совокупности накопленных разнообразных фактов по уточнению механизма и кинетики нуклеации из жидкой фазы, и учет этих знаний в дальнейшем изучении особенностей нуклеационного процесса из расплавов и растворов элементарных и многокомпонентных веществ [3]. В данной работе приведена краткая сводка взаимосвязанных решенных и нерешенных проблем в описании нуклеации из жидкой фазы как постадийного процесса самоорганизации «жидкая — твердая» фаза и ее нелинейной кинетики, зависящей от большого числа не всегда учитываемых факторов.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический

барьер нуклеации ΔG при $r = r_k$ является суммой его поверхностной ($\sigma \times S$) и объемной энергии ($\Delta h \times V$) [1—2]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \times S(r) + \Delta h(r) \times V(r) \quad (1)$$

Поверхность (S) и объем (V) зародыша легко вычисляются при его простой шарообразной или полиэдрической форме. Однако реальная зависимость $\sigma(r)$ и $\Delta h(r)$ обычно не учитываются в расчетах [1—2]. Известна формула Толмена для асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функции $\sigma(r)$, рис. 1а, кривая 1. Позднее было показано, что даже при конденсации в каплю $\sigma(r)$ имеет слабый пологий максимум при некотором r_m , рис. 1а, кривая 2 [3, 8]. Учет таких зависимостей в расчете $\Delta G(r)$ только слабо изменяет форму параболы, не внося принципиальных изменений в описание кинетики процесса, рис. 2а [9].

Зависимость $\Delta h(r)$ представляет слабую асимптотически убывающую зависимость от некото-

рого максимального значения мельчайшего кластера до теплоты плавления объемной фазы, учет которой также существенно не влияет на $\Delta G(r)$ [10—11]. С понижением температуры зависимость $\Delta h(T)$ предопределяется разностью теплоемкостей жидкой и твердой фазы, и ее учет изменяет как аналитический вид зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава, так и ее величину [2]. Существенные изменения формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, который предсказан в работе [7], рис. 1б. В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при максимумах этих парабол, рис. 2б [9]. Этот вариант процесса качественно изменяет кинетику нестационарной нуклеации, и соответственно вид аналитический зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава. Отметим, что при расчетах зависимости скорости нуклеации от движущей силы

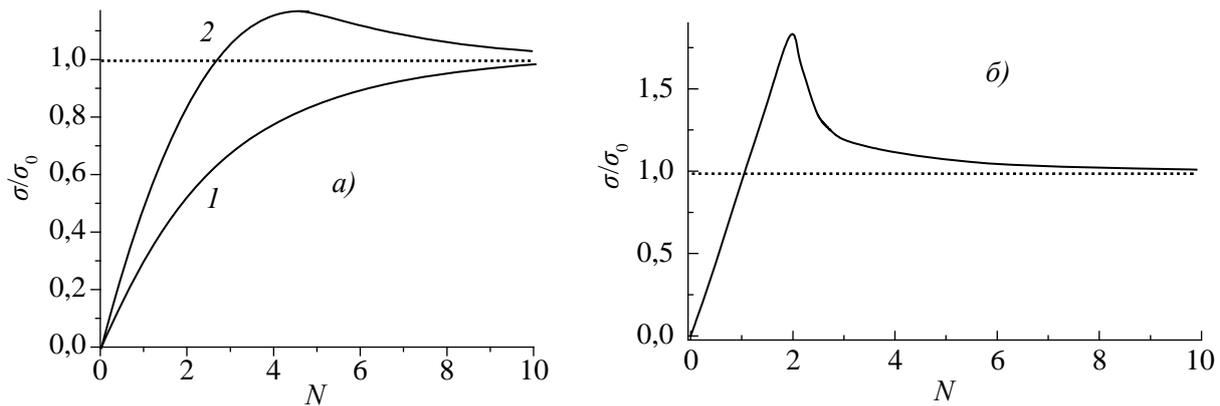


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша: а — по формуле Толмена (кривая 1), по данным [8] (кривая 2); б — по данным [7].

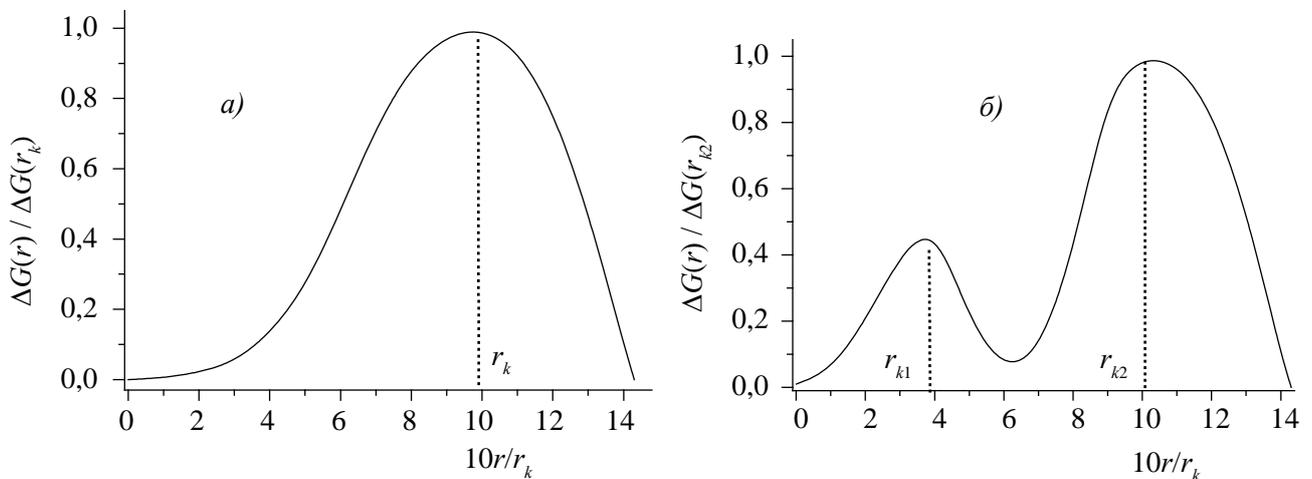


Рис. 2. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу от радиуса зародыша: а — по классической теории [1—2]; б — при фазовом переходе в зародыше [9].

процесса (переохлаждения расплава, пересыщения раствора) необходимо принимать во внимание также температурные зависимости $\sigma(r, T)$, $\Delta h(r, T)$. Физической причиной, предопределяющей излом функции $\sigma(r)$, возникновение двухбарьерной и многобарьерной формы $\Delta G(r)$, является фазовое превращение зародыша по достижении первого критического размера r_{k1} . Следствия, вытекающие в этом случае для кинетики процесса, частично рассмотрены в [2—3, 9].

ТИПИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ПОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА НУКЛЕАЦИИ

Сводка возможных стадий преобразования структуры исходных зародышей при росте их до микроскопического размера стабильного кристалла, выявленная в результате экспериментальных исследований и теоретических предсказаний ряда авторов, включает следующие варианты:

Жидкость — жидкий кристалл — кристалл [3, 10].

Жидкость — «полиморфная» жидкость — кристалл.

Жидкость — метастабильный кристалл — стабильный кристалл [3, 11—13].

Жидкость — аморфная фаза (поли — аморфная фаза) — кристалл [14].

Жидкость — квазикристалл — кристалл [15].

Поликомпонентная жидкость — метастабильный зародыш нестабильного состава — кристалл стабильного состава [16].

Раствор электролита — кристаллогидрат — кристалл соли [17].

Раствор белка — жидкий зародыш белка — кристалл белка [18].

Различные комбинации 1—7 вариантов.

Большое разнообразие элементарных, неорганических и органических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации, неизбежно предполагает те или иные особенности в механизме и кинетике протекания обсуждаемых процессов. Число и характер возможных стадий также зависит от природы жидкого и кристаллического состояния и параметров процесса кристаллизации. При анализе кинетики реальных процессов кристаллизации необходимо еще учитывать глубину переохлаждения расплавов (ΔT), скорость охлаждения расплава (v), а также величины других физических свойств жидкой и твердой фаз: коэффициент диффузии (вязкости) в жидкости (D), разницу теплоемкостей веществ в жидком (C_p^L) и кристаллическом (C_p^S) состоянии, теплопрово-

дность жидкой (k^L) и твердой (k^S) фазы [11, с. 84—85]. Кроме того, при этом анализе кинетики образования кристаллов в поликомпонентной жидкой фазе (расплавы, растворы) необходимо знание температурных зависимостей выше перечисленных величин в большом интервале температур, поскольку температуры плавления эвтектик значительно ниже температуры T_m простых веществ. Еще меньше значения эвтонических температур для водно-солевых систем (растворов электролитов). Поэтому часто необходим учет температурной зависимости теплоемкости твердой фазы в соответствии с законом Дебая. Теплоемкость жидкой фазы имеет минимальное значение несколько выше T_m и снова возрастает при уменьшении и повышении температуры. В точке плавления $C_p^L \approx C_p^S$. Это означает, что в переохлажденном состоянии $\Delta(C_p^L - C_p^S) > 0$, а величина теплоты кристаллизации L уменьшается с понижением температуры. Таким образом, полное число факторов, воздействующих на процесс образования зародышей кристаллов, значительно больше двух основных факторов.

Поэтому нами проведено сравнение различных веществ по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления-кристаллизации»: температуре (T_m), теплоте плавления (ΔH_m) и предельному переохлаждению расплавов этих веществ (ΔT_m) [19]. Таксономия веществ по этим характеристикам отражает разнообразие природы химических связей в кристаллических веществах и, следовательно, различается для элементарных и различных групп неорганических и органических веществ. Кроме того, эта таксономия различна для процессов плавления и кристаллизации, поскольку в начальной стадии образование кристаллов происходит по иным механизмам, чем при их плавлении [20].

Установление механизма этих процессов с учетом структурно-физического фактора образующихся кристаллов и таксономии объектов по параметрам «плавления (растворения) — кристаллизации» является крайне необходимым и полезным предзнанием для априорного дизайна технологии получения тех, или иных кристаллических материалов [21].

Работа частично поддержана РФФИ, гранты № 07-05-00113-а, № 07-08-0091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.

2. *Кидяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 135 с.
3. *Цветков Е.Г., Кидяров Б.И.* Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы // Записки Российского минералогического общества. 2007. Ч. 136. Специальный выпуск. С. 66—76.
4. *Шелепин А.Л., Шелепин Л.А.* Процессы с памятью как основа новой парадигмы в науке. Ч. II // Прикл. физика. 2005. № 4. С. 5—22.
5. *Стафеев В.И.* Элементарные структурные единицы конденсированных фаз и связанные с их электрическим зарядом явления // Прикл. физика. 2005. № 4. С. 31—39.
6. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В.* Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl / ЖФХ. 2009. № 6. С. 1135—1119.
7. *Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю.* О поверхностном натяжении малых объектов // X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ // Материалы конференции. Казань: КГТУ. 2002. С. 267—271.
8. *Быков Т.В., Шекин А.К.* Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С.164—171.
9. *Kidyarov B.I.* Thermodynamics of crystalline nanonucleus formation from liquid phase // Journal of the Structural Chemistry. New York: Springer. 2004. V. 45. S. 31—35.
10. *Бынков К.А.* Поверхностная энергия металлов и ультрадисперсных частиц. Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Томск, ИФПМ. 1990. 18 с.
11. *Kuznetsov V.M., Kaminskii P.P., Vynkov K.A. [et al].* The calculation of total energy and surface energy of 3d-transition metals and alloys // Physics of transition metals. Proceedings of Int. Conf. Kiev: Naukova Dumka. 1989. V. 2. P. 63—68.
12. *Таран Ю.Н., Мазур В.И.* Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. 312 с.
13. *Митусь А.Я.* Теория кристаллического упорядочения. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1981. 13 с.
14. *Васин О.И.* Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма. Автореферат дисс. ... к.ф.-м.н: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1982.18 с.
15. *Кидяров Б.И., Николаев И.В., Кожаро А.П.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 2. С.70—73.
16. *Астахов М.В., Стельмух И.В., Капустин М.Г.* Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 10. С. 1250—1254.
17. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 207 с.
18. *Ясников И.С.* Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Автореферат дисс.....д.ф.-м.н: 01.04.07 / Барнаул, АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007. 35 с.
19. *Kaplun A.B., Kidyarov B.I., Meshalkin A.B.* Extent of the oxide compound dissociation and nucleation kinetics in melts of the Bi₂O₃—GeO₂ system: experimental study and theoretical analysis // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. P. e165-e175.
20. *Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А.* Спектры осциллирующих зародышевых кристаллов NaCl в водных растворах // Ж. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 6. С. 766—772.
21. *Vekilov P.G.* Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution // J. Cryst. Growth. 2005.V. 275. № 1—2. P. 65—76.
22. *Кидяров Б.И.* Предельная область метастабильности при кристаллизации расплавов неорганических и органических веществ // Труды I международного, междисциплинарного симпозиума «Плавнение-кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2007). Ростов-на-Дону / Лоо. 2007. С. 94—97.
23. *Уббелоде А.* Плавнение и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
24. *Kidyarov B.I.* Nucleation kinetics and technology design for crystal growth from aqueous solutions // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. 2003. V. 13. № 2. P. 51—55.
25. *Kidyarov B.I.* Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. № 7. P. 1357—1360.

Кидяров Борис Иванович — с.н.с., Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 333-3266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Kidjarov Boris Ivanovich — Scientific worker, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 333-3266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

СТРУКТУРА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК La_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2009 В. А. Кочубей, В. В. Агучин, Т. А. Гаврилова, Л. Д. Покровский

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 13630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. Синтезированы пленки La_2O_3 методом реактивного магнетронного распыления металлического лантана в атмосфере смеси аргона и кислорода при температуре подложки $T = 200^\circ \text{C}$. Анализ структуры методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) показал наличие мелких поликристаллов La_2O_3 ромбоэдрической модификации. Микроморфология пленок исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Метод РЭМ показал, что образцы пленок не имеют на своей поверхности особенностей размером более 10—30 нм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, кристаллическая структура, микроморфология, пленка, лантан.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки трехоксида лантана, La_2O_3 , интенсивно исследуются в последнее десятилетие различными методами. Наибольший интерес исследователей вызывают уникальные электрофизические свойства этого соединения, которые делают его перспективным материалом для использования в качестве затвора с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими токами утечки. Главным недостатком пленок La_2O_3 является то, что они легко гидролизуются на воздухе с образованием оксикарбонатов лантана. Особенно быстро этот процесс протекает в условиях высокой влажности [1]. При гидролизе же трехоксида лантана во влажном воздухе электрофизические свойства пленок на ее основе деградируют, т.е. коэффициент диэлектрической проницаемости падает, а токи утечки растут [2]. Кроме того, чистый лантан, а стало быть, и мишени на его основе легко окисляются на воздухе [1]. По этим причинам основным методом нанесения трехоксида лантана на различные подложки является, «осаждение атомными слоями» (ОАС) [2—5]. По этому методу пленки La_2O_3 осаждают в специальном реакторе при температуре 250—500° С. В реактор одновременно подаются какое-либо лантан-органическое соединение (так называемый «предшественник») и окислитель (обычно озон или пары воды). В результате окисления лантан-органического соединения «предше-

ственника» образуются La_2O_3 , H_2O и газообразные оксиды углерода. Трехокись лантана осаждается на подложку, а летучие продукты реакции удаляются из реактора вместе с потоком не прореагировавших «предшественника» и окислителя. После осаждения пленок La_2O_3 вторым этапом производится отжиг образцов пленок в инертной атмосфере или в вакууме при температуре 600—1100° С. При этом из пленки удаляются вода, а также не прореагировавшие молекулы «предшественника». Кроме того, при отжиге происходит структурная перестройка пленки трехоксида лантана в сторону преобладания в ней гексагональной модификации La_2O_3 , которая имеет наибольший коэффициент диэлектрической проницаемости [2]. Более подробное описание технических особенностей метода ОАС при нанесении пленок La_2O_3 можно найти, например, в работах [2—5].

В настоящей работе пленки трехоксида лантана были получены методом реактивного магнетронного распыления в один этап. При этом анализ структуры пленок методом дифракции электронов высокой энергии (ДЭВЭО) показал, что пленки представляют собой поликристалл из мелких кристаллов La_2O_3 ромбоэдрической модификации с выраженной текстурой. Микроморфология пленок La_2O_3 исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Метод РЭМ показал, что полученные в данной работе пленки трехоксида

Таблица 1. Сопоставление справочных данных, взятых из [9], и данных, полученных по методу ДЭВЭО, о межплоскостных расстояниях и интенсивностях соответствующих линий. Приведены также справочные данные по индексам h, k, l соответствующих им плоскостей

La_2O_3 , гексагонал. $P\bar{3}m1$	d_1 (Å) hkl	3,48 ₁₃ 100	3,20 ₂ 002	3,07 ₃₂ 10 $\bar{1}$	—	2,36 ₆₆ 102	2,13 ₅ 003	2,02 ₁₀₀ 110	1,82 ₅₄ 103
Образец пленки	d_1 (Å)	3,48 _{о.с.}	—	—	2,65 _{о.с.}	2,34 _{о.с.}	—	2,04 _{ср.}	1,90 _{о.с.}

лантана являются гладкими, т.е. не имеют на своей поверхности особенностей, которые бы разрешались на используемом здесь растровом микроскопе. Таким образом, целью настоящей работы является проверка перспектив метода реактивного магнетронного напыления для нанесения пленок La_2O_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Пленки La_2O_3 наносились на Mo/Si подложки. Подслой молибдена на кремниевые подложки размером $\sim 15 \times 20$ мм и толщиной 0,4 мм напылялся на установке магнетронного распыления в режиме постоянного тока. При этом использовался катод из чистого молибдена (99,95 %). Разряд поддерживался в атмосфере чистого аргона, который подавался в прибор со скоростью 1,392 л/час (при нормальных условиях). При этом давление в камере распыления определяется динамическим равновесием между подачей газа в прибор и его откачкой и составляет величину $P \sim 0,1$ Па. Мощность магнетрона $W = 320$ Вт при токе разряда $I = 0,6$ А. Температура подложек во время распыления $T = 200^\circ\text{C}$. Экспозиция $t = 0,5$ часа. Толщина молибденового подслоя ~ 1200 Å. Функциональное назначение молибденового подслоя — съем статического заряда с диэлектрической пленки La_2O_3 , который затрудняет исследование ее свойств методами ДЭВЭО и РЭМ. Кроме того, молибденый подслей исключает появление слоя лантан-кремниевых оксидов между кремниевой подложкой и пленкой La_2O_3 , который существует при нанесении пленки трехоксида лантана на открытую поверхность чистого кремния [6].

Реактивное магнетронное распыление пленок La_2O_3 на Mo/Si подложки осуществлялось на той же установке, на которой на кремниевые пластины наносился молибденый подслей, и тоже в режиме постоянного тока. Достаточно подробное описание используемой здесь установки магнетронного распыления можно найти в более ранних работах [7, 8]. В процессе распыления использовался катод

из чистого лантана (99,9 %). При этом разряд осуществлялся в окислительной атмосфере — аргон-кислородной газовой смеси. Указанная смесь, содержащая 23,7 % кислорода, подавалась в установку со скоростью 1,091 л/час. Равновесное давление газовой смеси в разрядной камере $P \sim 0,1$ Па. Мощность и ток магнетрона во время нанесения пленок La_2O_3 , а также температура подложек такие же, как и при напылении подслоя молибдена, и приведены выше. Экспозиция $t = 1$ час, при этом толщина пленки $\text{La}_2\text{O}_3 \sim 500$ Å.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ ДЭВЭО

Полученные пленки трехоксида лантана исследовались электронографически по дифракции электронов с энергией 50 КэВ на отражение на установке EF-Z4. Идентификация производилась на основе сопоставления экспериментальных данных, полученных из электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний известных кристаллических модификаций оксидов лантана. На рис. 1 приведена электронограмма пленки трехоксида лантана, полученной методом реактивного магнетронного распыления. Из электронограммы видно, что пленка оксида лантана является мелкокристаллическим поликристаллом с выраженной текстурой.

В табл. 1 произведено сопоставление данных по межплоскостным расстояниям и интенсивно-

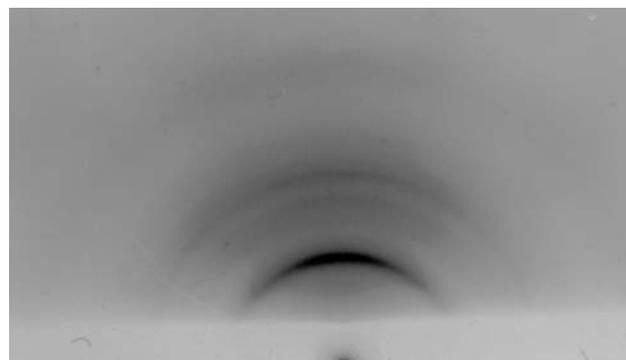


Рис. 1. Электронограмма образца пленки оксида лантана, полученная методом ДЭВЭО.

стям линий экспериментальной электронограммы с табличными значениями, взятыми из [9]. Приведенные табличные значения соответствуют кристаллической модификации, принадлежащей группе симметрии $P\bar{3}m1$, которая по своим кристаллографическим параметрам оказалась наиболее близкой к полученным из электронограммы параметрам исследуемой пленки. Обозначение d_1 следует понимать как межплоскостное расстояние, выраженное в ангстремах, с указанием интенсивности в виде индекса. При этом табличные интенсивности линий приведены в 100-бальной шкале. Так обозначение $3,48_{13}$ относится к дифракционному рефлексу, соответствующему межплоскостному расстоянию $3,48 \text{ \AA}$, и имеющему интенсивность 13 баллов. Индексы, относящиеся к межплоскостным расстояниям экспериментального образца пленки, обозначают только качественную характеристику интенсивности по системе: о.с. — очень сильная, о.сл. — очень слабая, ср. — средняя. Такая качественная характеристика интенсивности экспериментальных линий, в данном случае, достаточна, так как табличные данные приводятся для порошковых образцов, а анализируемая методом ДЭВЭО пленка трехоксида лантана — поликристалл с выраженной текстурой. В табл. 1 приведены также, взятые из [9], индексы h, k, l соответствующих плоскостей. Из табл. 1 мы видим, что рефлексы с $d = 3,48 \text{ \AA}$; $2,34 \text{ \AA}$; $2,04 \text{ \AA}$ и $1,9 \text{ \AA}$ с хорошей точностью совпадают со справочными данными. Однако табличные линии $3,20 \text{ \AA}$, $3,07 \text{ \AA}$ и $2,13 \text{ \AA}$ не проявляются на экспериментальной электронограмме. Это может быть следствием наличия у пленки текстуры.

Кроме того, на экспериментальной электронограмме существует очень слабая линия $2,65 \text{ \AA}$, которая отсутствует в справочных данных для любых известных оксидов лантана. Природа этой слабой линии не установлена.

Несмотря на последнее замечание, метод ДЭВЭО показал, что основной компонентой данной пленки является кристаллическая модификация, относящаяся к группе симметрии $P\bar{3}m1$ трехоксида лантана с параметрами решетки: $a = 4,039 \text{ \AA}$, $c = 6,403 \text{ \AA}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОМОРФОЛОГИИ ПЛЕНКИ La_2O_3 МЕТОДОМ РЭМ

Микроморфология пленок исследовалась методом РЭМ на установке LEO 1430 при энергии электронов 10 кэВ. На рис. 2 приведено изображение поверхности образца пленки La_2O_3 . Видно, что



Рис. 2. Изображение участка поверхности пленки La_2O_3 , полученное методом РЭМ

участок пленки, представленный на снимке, не имеет заметных морфологических особенностей, исключая изображение механического повреждения пленки (край небольшой царапины) в виде светлого пятна неправильной формы на левом краю снимка. Наличие этого пятна позволяет оценить пространственное разрешение прибора. Видно, что «зубчики» по краю пятна имеют размер много меньше 100 нм. Таким образом, полученное методом РЭМ изображение позволяет заключить, что данный образец характеризуется гладкой поверхностью, не имеющей морфологических особенностей размером более 10—30 нм, за исключением нескольких механических повреждений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование пленок трехоксида лантана, наносимых на Mo/Si подложки с помощью реактивного магнетронного распыления, методами ДЭВЭО и РЭМ показали, что полученные пленки являются гладкими однородными и представляют собой поликристаллы, состоящие из очень мелких кристаллитов La_2O_3 ромбоэдрической модификации $P\bar{3}m1$. Таким образом, данное исследование показывает перспективность метода реактивного магнетронного напыления для нанесения пленок трехоксида лантана различного функционального назначения.

В заключение авторы выражают свою благодарность Т.И. Григорьевой за подготовку подложек для нанесения образцов пленок $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo/Si}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Л.И., Моисеев С.Д., Киселев Ю.М. Лантан. Химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 1146.

2. *Li X.L., Tsoutsou D., Scarel G., [et all]* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. № 2. P. L1.
3. *Tsoutsou D., Scarel G., Debernardi A., [et all]*. // Microelectron. Eng. 2008. V. 85. P. 2411.
4. *Scarel G., Debernardi A., Tsoutsou D., [et all]*. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. 102901. P. 1.
5. *Woong-Sun Kim, Sang-Kyun Park, Dae-Yong Moon, [et all]*. // J. Korean Phys. Soc. 2008. V. 53. P. 3334.
7. *Jaeyol Song, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, [et all]* // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L376.
8. *Кочубей В.А., Покровский Л.Д., Григорьева Т.И.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 3. С. 103—109.
9. *Атучин В.В., Кочубей В.А., Покровский Л.Д., Хасанов Т.Х.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3. № 1. С. 22.
10. *William Frank McClune (Ed.)*. Powder Diffraction File. Inorg. Phases”, JCPDS — Int. Cent. Diff. Data, 1601 Parc. Line, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA; La_2O_3 , P3m1, set 40—1279.

Кочубей Василий Александрович — ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 330-8889; e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Kochubey Vasily A. — leading process engineer, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 330-8889; e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Атучин Виктор Валерьевич — профессор, зав. лаб., Институт физики полупроводников СО РАН

Atuchin Victor V. — professor, head of laboratory, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

Гаврилова Татьяна Александровна — научный сотрудник, Институт физики полупроводников СО РАН

Gavrilova Tatyana A. — the researcher, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

Покровский Лев Дмитриевич — ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников СО РАН

Pokrovskiy Lion D. — the leading process engineer, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОВР В СИСТЕМЕ MnTe—H₂O

© 2009 Е. В. Крупко, А. Г. Волощук, Л. П. Щербак

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, 58013 Черновцы, Украина

Поступила в редакцию 14.07.2009 г.

Аннотация. Рассмотрены возможные реакции в системе MnTe—H₂O с расчетом их констант равновесия. Построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H₂O при концентрации потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Установлена область достоверного существования твердой фазы MnTe, охватывающая интервал значений pH 3 ÷ 14 и определяемая линиями потенциалов от –0,54 до –0,81 В (верхняя граница) и от –1,12 до –1,409 В (нижняя граница).

Ключевые слова: термодинамика, химическое равновесие, диаграмма Пурбэ, халькогениды, система MnTe—H₂O, образование твердых фаз, окислительно-восстановительные реакции

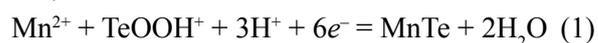
Изготовление полупроводниковых приборов включает ряд технологических операций, в которых широко используется граница раздела полупроводник-электролит [1]. Несмотря на многолетнюю историю экспериментальных и теоретических исследований этой межфазной границы, научно обоснованные рекомендации по выбору условий химической и электрохимической обработки полупроводниковых кристаллов и пластин практически отсутствуют. В последнее время значимость и важность исследований системы полупроводник-электролит повысились в связи с развитием нанотехнологий [2], поскольку большинство апробированных методов получения наноразмерных полупроводниковых материалов в качестве технологических сред используют растворы электролитов [3].

В свете вышеизложенного актуальным является прогноз и определение границ химической и электрохимической устойчивости халькогенидных полупроводников, в частности, MnTe в водной среде в зависимости от pH, окислительно-восстановительного потенциала и концентрации продуктов взаимодействия полупроводника с электролитом. Одним из эффективных методов прогноза устойчивости твердых фаз в водной среде является построение диаграмм Пурбэ [4–6], которые представляют собой графическое отображение зависимостей равновесного электродного потенциала металла или полупроводника от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов.

Суть построения диаграмм Пурбэ заключается в следующем [4]:

1. Спектр рассматриваемых реакций выбран, исходя из теоретически возможных окислительно-восстановительных и протолитических процессов в системе MnTe—H₂O (табл. 1), а также реакций превращения их продуктов (табл. 2). Кроме того, рассмотрены возможные реакции взаимодействия образовавшихся элементарных марганца и теллура.

2. Для окислительно-восстановительных реакций выводятся уравнения зависимости равновесного потенциала от pH и активности потенциалопределяющих ионов. Например, для одного из возможных в системе MnTe—H₂O уравнений (см. табл. 1)



энергия Гиббса, как функция состояния термодинамической системы для этого уравнения, записывается следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = [\Delta G_{298}^0(\text{MnTe}) + 2\Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_{298}^0(\text{Mn}^{2+}) + \Delta G_{298}^0(\text{TeOOH}^+)] \quad (2)$$

Стандартный электродный потенциал определяется из следующего уравнения:

$$\Delta G_{298}^0 = -\varphi_0 nF, \text{ откуда } \varphi_0 = -\Delta G_{298}^0 / nF \quad (3).$$

Величина обратимого электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + RT/nF \cdot \ln[\text{Ox}]/[\text{Red}] \quad (4)$$

где φ_0 — стандартный электродный потенциал; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; n — число электронов; $[\text{Ox}]$ — концентрация окисленных форм, $[\text{Red}]$ — концентрация восстановленных форм. В итоге, подставляя все значения в уравнение (4), получаем уравнение зависимости равновесно-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОВР В СИСТЕМЕ MnTe—H₂O

Таблица 1. Окислительно-восстановительные реакции в системе MnTe—H₂O и зависимости их равновесных потенциалов от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение равновесного потенциала
1	$Mn^{2+} + TeOOH^+ + 3H^+ + 6e^- = MnTe + 2H_2O$	$\varphi = 0,1763 + 0,00985 \lg[Mn^{2+}][TeOOH^+] - 0,02955 \text{ pH}$
2	$Mn^{2+} + H_2TeO_3 + 4H^+ + 6e^- = MnTe + 3H_2O$	$\varphi = 0,2097 + 0,00985 \lg[Mn^{2+}][H_2TeO_3] - 0,03940 \text{ pH}$
3	$Mn^{2+} + HTeO_3^- + 5H^+ + 6e^- = MnTe + 3H_2O$	$\varphi = 0,2496 + 0,00985 \lg[Mn^{2+}][HTeO_3^-] - 0,04925 \text{ pH}$
4	$Mn_3O_4 + 3HTeO_3^- + 23H^+ + 20e^- = 3MnTe + 13H_2O$	$\varphi = 0,4090 + 0,004546 \lg[HTeO_3^-]^3 - 0,0679 \text{ pH}$
5	$Mn_3O_4 + 3TeO_3^{2-} + 26H^+ + 20e^- = 3MnTe + 13H_2O$	$\varphi = 0,5041 + 0,004546 \lg[TeO_3^{2-}]^3 - 0,07683 \text{ pH}$
6	$MnTe + 2H^+ + 2e^- = Mn^0 + H_2Te$	$\varphi = -1,0360 - 0,02955 \lg[H_2Te] - 0,0591 \text{ pH}$
7	$MnTe + H^+ + 2e^- = Mn^0 + HTe^-$	$\varphi = -1,1390 - 0,02955 \lg[HTe^-] - 0,0591 \text{ pH}$
8	$MnTe + 2e^- = Mn^0 + Te^{2-}$	$\varphi = -1,4985 - 0,02955 \lg[Te^{2-}]$

Таблица 2. Равновесные потенциалы реакций превращения продуктов окисления и восстановления MnTe водой в зависимости от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение равновесного потенциала
1	$H_6TeO_6 + 3H^+ + 2e^- = TeOOH^+ + 4H_2O$	$\varphi = 1,2037 + 0,02955 \lg[TeOOH^+] - 0,02955 \lg[H_6TeO_6] - 0,08865 \text{ pH}$
2	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- = H_2TeO_3 + 3H_2O$	$\varphi = 1,1033 + 0,02955 \lg[H_2TeO_3] - 0,02955 \lg[H_6TeO_6] - 0,0591 \text{ pH}$
3	$H_6TeO_6 + H^+ + 2e^- = HTeO_3^- + 3H_2O$	$\varphi = 0,9836 + 0,02955 \lg[HTeO_3^-] - 0,02955 \lg[H_6TeO_6] - 0,02955 \text{ pH}$
4	$H_5TeO_6^- + 2H^+ + 2e^- = HTeO_3^- + 3H_2O$	$\varphi = 1,2116 + 0,02955 \lg[HTeO_3^-] - 0,02955 \lg[H_5TeO_6^-] - 0,0591 \text{ pH}$
5	$H_3TeO_6^- + H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O$	$\varphi = 0,8945 + 0,02955 \lg[TeO_3^{2-}] - 0,02955 \lg[H_3TeO_6^-] - 0,02955 \text{ pH}$
6	$H_4TeO_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O$	$\varphi = 1,2202 + 0,02955 \lg[TeO_3^{2-}] - 0,02955 \lg[H_4TeO_6^{2-}] - 0,0591 \text{ pH}$
7	$Te^0 + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	$\varphi = -0,4404 + 0,02955 \lg[H_2Te] - 0,0591 \text{ pH}$
8	$Te^0 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow HTe^-$	$\varphi = -0,544 - 0,02955 \lg[HTe^-] - 0,0591 \text{ pH}$
9	$Te^0 + 2e^- \leftrightarrow Te^{2-}$	$\varphi = -0,9029 - 0,02955 \lg[Te^{2-}]$
10	$TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^- = Te^0 + 2H_2O$	$\varphi = 0,5625 + 0,01475 \lg[TeOOH^+] - 0,0443 \text{ pH}$
11	$H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0,6126 + 0,01475 \lg[H_2TeO_3] - 0,0591 \text{ pH}$
12	$HTeO_3^- + 5H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0,6725 + 0,01475 \lg[HTeO_3^-] - 0,0738 \text{ pH}$
13	$TeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0,8310 + 0,01475 \lg[TeO_3^{2-}] - 0,08865 \text{ pH}$
14	$Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_4 + H_2O$	$\varphi = 0,6890 - 0,0591 \text{ pH}$
15	$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	$\varphi = 1,0140 - 0,0591 \text{ pH}$
16	$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	$\varphi = 1,8443 - 0,0886 \lg[Mn^{2+}] - 0,2364 \text{ pH}$
17	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Mn^{2+} + 3H_2O$	$\varphi = 1,4725 - 0,0591 \lg[Mn^{2+}] - 0,1773 \text{ pH}$
18	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	$\varphi = 1,3166 - 0,0295 \lg[Mn^{2+}] - 0,1182 \text{ pH}$

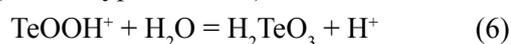
Таблица 3. Кислотно-основные реакции в системе MnTe—H₂O и зависимость их констант равновесия от pH среды

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение константы равновесия
1	TeOОН ⁺ + H ₂ O = H ₂ TeO ₃ + H ⁺	lgK _r = lg[H ₂ TeO ₃] – lg[TeOОН ⁺] – pH
2	H ₂ TeO ₃ ↔ HTeO ₃ ⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[HTeO ₃ ⁻] – lg[H ₂ TeO ₃] – pH
3	HTeO ₃ ⁻ ↔ TeO ₃ ²⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[TeO ₃ ²⁻] – lg[HTeO ₃ ⁻] – pH
4	H ₆ TeO ₆ ↔ H ₅ TeO ₆ ⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[H ₅ TeO ₆ ⁻] – lg[H ₆ TeO ₆] – pH
5	H ₅ TeO ₆ ⁻ ↔ H ₄ TeO ₆ ²⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[H ₄ TeO ₆ ²⁻] – lg[H ₅ TeO ₆ ⁻] – pH
6	H ₂ Te ↔ HTe ⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[HTe ⁻] – lg[H ₂ Te] – pH
7	HTe ⁻ ↔ Te ²⁻ + H ⁺	lgK _r = lg[Te ²⁻] – lg[HTe ⁻] – pH

го потенциала от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов:

$$\varphi = 0,1763 + 0,00985 \lg[\text{Mn}^{2+}][\text{TeOОН}^+] - 0,02955 \text{ pH} \quad (5)$$

3. Для кислотно-основных реакций определяются границы доминирующего существования продуктов гидролиза ионов. Например, для иона TeOОН⁺ (табл. 3, уравнение 1)



изобарный потенциал записывается как

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{TeO}_3) - [(\Delta G_{298}^0(\text{TeOОН}^+) + \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}))]. \quad (7)$$

Константа равновесия вычисляется из следующей зависимости:

$$\Delta G_{298}^0 = RT \ln K_r \quad (8)$$

$$\ln K_r = \Delta G_{298}^0 / RT \quad (9)$$

$$K_r = [\text{H}_2\text{TeO}_3][\text{H}^+] / [\text{TeOОН}^+][\text{H}_2\text{O}] \quad (10)$$

Логарифмированием уравнения (10) получается уравнение зависимости константы равновесия для рассматриваемой реакции (6) от pH среды:

$$\lg K_r = \lg[\text{H}_2\text{TeO}_3] - \lg[\text{TeOОН}^+] - \text{pH} \quad (11)$$

4. На основе результатов термодинамических и протолитических расчетов строится диаграмма Пурбэ (рис. 1).

В настоящей работе проведен термодинамический анализ окислительно-восстановительных и протолитических реакций в системе MnTe—H₂O с позиций теорий равновесного электродного по-

тенциала и гетерогенных равновесий. Для потенциально возможных реакций в системе MnTe—H₂O (табл. 1, 2) на основе справочных данных [7—9] нами были рассчитаны значения свободной энергии Гиббса и выведены уравнения зависимостей их констант равновесий от pH среды.

На основании зависимостей $\varphi = f(\text{pH})$ (табл. 1, 2) и $\lg K_r = f(\text{pH})$ (табл. 3) рассчитана и построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H₂O (рис. 1) при концентрации потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Эта концентрация выбрана из тех соображений, что она является реальной в процессах химического и электрохимического травления полупроводниковых материалов, а также при осаждении наноразмерных кристаллов халькогенидов из водных растворов [10].

Как видно из диаграммы (рис. 1), пределы существования твердой фазы MnTe определяются гетерогенными химическими равновесиями типа «полупроводник — продукты его восстановления» и «полупроводник — продукты его окисления». Нижняя граница термодинамической устойчивости MnTe находится в области отрицательных потенциалов (от -1,12 В до -1,409 В) и описывается уравнениями 6—8 (табл. 1). При указанных и более низких потенциалах MnTe претерпевает восстановительную электрохимическую деструкцию с образованием фазы элементарного марганца, ионных и молекулярных соединений теллура: H₂Te (pH < 2,64), HTe⁻ (2,64 < pH < 11,8) и Te²⁻ (pH > 11,8). Следовательно, катодно восстанавливая макрокристаллы или проводя синтез нанокристаллов в усло-

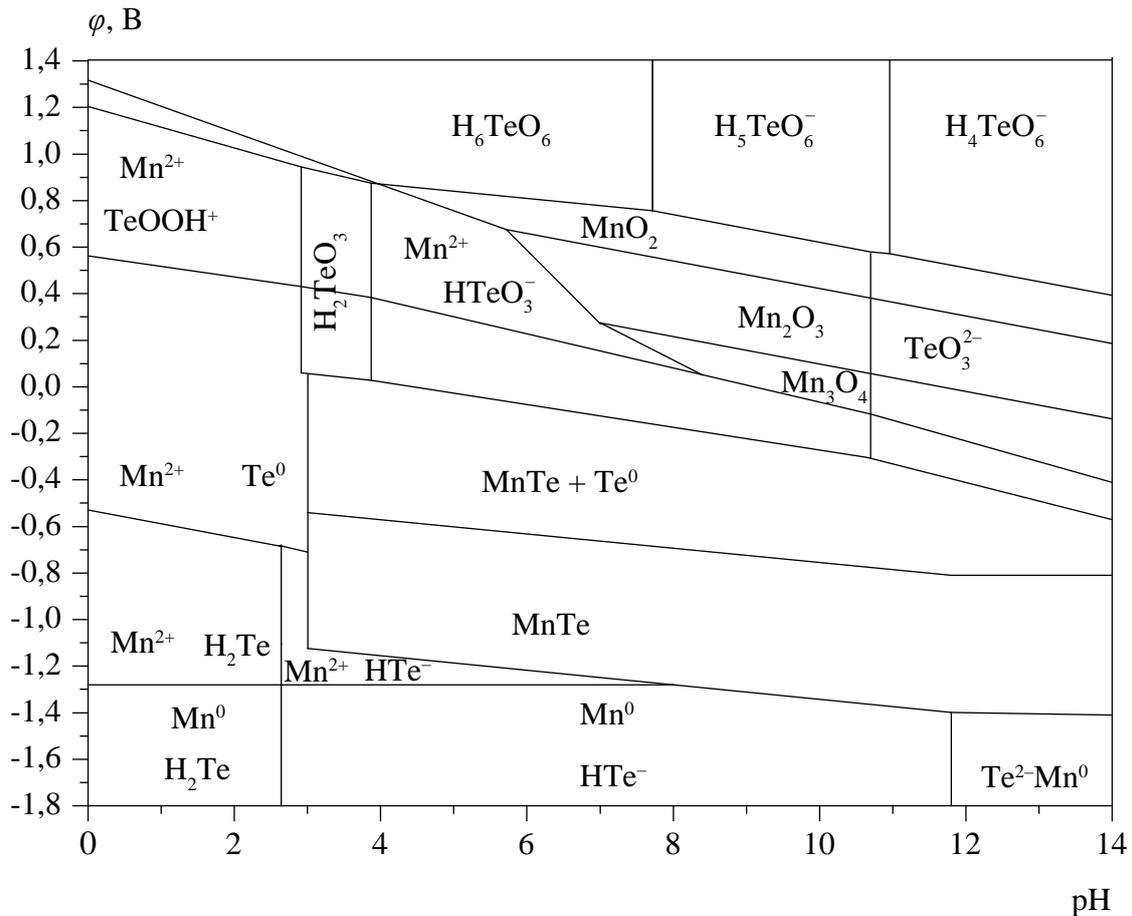


Рис. 1. Диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H₂O при температуре 298 К. Концентрация потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

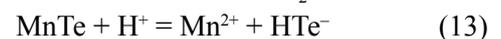
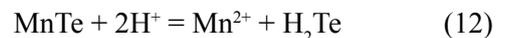
виях, которые определяют нижнюю границу устойчивости MnTe, можно получать поверхность полупроводника, обогащенную марганцем.

Верхняя граница устойчивости кристаллической фазы MnTe определяется реакциями окисления (табл. 1, уравнения 1—5) и отображается на диаграмме ломаной линией равновесных потенциалов от 0,054 В до -0,571 В.

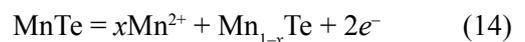
Продуктами окисления являются ионные и молекулярные формы марганца и теллура, поля существования которых определяются величиной pH и значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Термодинамически рассчитанная область существования твердой фазы MnTe охватывает интервал значений pH от 3 до 14 и включает также область совместного существования твердых фаз MnTe и Te⁰. В кислых электролитах (pH > 3) и при положительных значениях окислительно-восстановительных потенциалов MnTe окисляется с образованием ионов Mn²⁺ и TeOOH⁺. С повышением pH

среды и окислительно-восстановительных потенциалов возможно последовательное окисление марганца до Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, а теллура до H₂TeO₃, HTeO₃⁻, TeO₃²⁻, H₆TeO₆, H₅TeO₆⁻, H₄TeO₆²⁻. Помимо указанных выше реакций, существование твердой фазы MnTe определяется также термодинамически возможными реакциями стехиометрического растворения полупроводника в сильно кислых средах по таким реакциям:



Со смещением окислительно-восстановительных потенциалов в анодную область ($\varphi > -0,709$ В) стехиометрическое растворение MnTe сменяется селективным растворением по марганцу:



Протекание реакции (14) формирует на поверхности полупроводника фазу элементарного теллура. Область совместного существования твердой фазы MnTe и Te⁰ определяется линией потенциалов

от $-0,54$ до $-0,81$ В (нижняя граница) и от $0,054$ до $-0,571$ В (верхняя граница) и охватывает область рН от 3 до 14. Следовательно, в кислых растворах можно прогнозировать поиск составов для химического полирующего и селективного травления макрокристаллов MnTe.

Таким образом, из представленной диаграммы Пурбэ следует, что проводя химические или электрохимические процессы при условиях, отвечающих границам устойчивости MnTe, возможно получение поверхности макро- и нанокристаллов MnTe, обогащенного либо марганцем, либо теллуром, а также поверхности, модифицированной оксидными и гидроксидными соединениями обоих компонентов.

ВЫВОДЫ

Рассчитана и построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H₂O при концентрации потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и при температуре 298 К для ряда термодинамически возможных окислительно-восстановительных и кислотно-основных уравнений в интервале электродного равновесного потенциала $-1,8 \div 1,4$ В при рН среды $0 \div 14$. Показано, что достоверная область существования твердой фазы MnTe охватывает интервал значений рН $3 \div 14$ и определяется ли-

ниями потенциалов от $-0,54$ до $-0,81$ В (верхняя граница) и от $-1,12$ до $-1,409$ В (нижняя граница).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калужина С.А.* Электрохимия и коррозия полупроводников. Воронеж: Из-во ВГУ, 1995. 120 с.
2. *Функциональные материалы для науки и техники // Под ред. Семиноженко В.П.* Харьков.: Ин-т. Монокристаллов, 2001. 624 с.
3. *Хайрутдинов Р.Ф.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С.125—145.
4. *Шаталов А.Я.* Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высш. Шк, 1984. 215 с.
5. *Волощук А.Г., Ципищук Н.И.* // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1114—1116.
6. *Дремлюженко С.Г., А.Г. Волощук, З.И. Захарук, И.Н. Юрийчук.* // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 1. С.26—34.
7. *Рябина В.А., Остороумов М.А., Свита Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
8. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
9. *Назаренко В.А., Антонович В.П.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
10. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419—437.

Крупко Елена Васильевна — аспирант, кафедра неорганической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина

Волощук Анатолий Григорьевич — доцент, кафедра аналитической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина

Щербак Лариса Павловна — профессор кафедры неорганической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина; e-mail: l.shcherbak@chnu.edu.ua

Krupko Elena V. — the post-graduate student, Chernivtsi Yuriy Fed'kovich National University, Ukraine

Voloshchuk Anatoly G. — assistant of professor, Chernivtsi Yuriy Fed'kovich National University, Ukraine

Shcherbak Larissa P. — professor, Chernivtsi Yuriy Fed'kovich National University; e-mail: l.shcherbak@chnu.edu.ua

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2009 Г. В. Кудрина¹, В. В. Калмыков¹, А. Ю. Воротягин²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

² ЗАО ПКФ «Игрушка», ул. Пешестрелецкая 74а, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 06.10.2009 г.

Аннотация. Изучена эффективность применения в качестве термостабилизирующей добавки в поливинилхлорид цинковых и кальциевых солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. В работе изучена кинетика термического дегидрохлорирования поливинилхлорида при различных температурах в сравнении со стандартным стабилизатором ПВХ — стеаратом кальция.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор поливинилхлорида, кальциевые и цинковые соли жирных кислот, кинетика дегидрохлорирования.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее известных многотоннажных и практически важных полимерных продуктов. На его основе получают многие тысячи жестких, полумягких и мягких (пластифицированных) материалов и изделий, используемых практически во всех отраслях народного хозяйства и в быту. Основной проблемой ПВХ является его весьма низкая стабильность. Под действием тепла, ультрафиолетового света, кислорода, излучений и др. он легко распадается по закону превращения обрамляющих групп с выделением хлористого водорода и образованием двойных ненасыщенных связей в макромолекулах с появлением нежелательной окраски (от желтой до черной). Низкую стабильность ПВХ связывают с возможным присутствием в составе молекул лабильных группировок, активирующих распад полимера.

Поэтому при получении, переработке и эксплуатации ПВХ, а также использовании материалов и изделий на его основе, необходимо применять совокупность методов, приводящих к повышению устойчивости ПВХ к действию различных факторов, его стабилизации. В настоящее время для повышения устойчивости в ПВХ добавляются различные многофункциональные добавки. Введение таких добавок значительно улучшает технологию переработки полимеров, стабилизирует качество продукции, повышает ряд физико-механических показателей изделий [1].

В предлагаемой работе рассмотрена возможность применения в качестве стабилизирующей добавки в ПВХ цинковых и кальциевых солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. Отход представляет собой вязкую массу светло-коричневого цвета с запахом подсолнечника и образуется на стадии щелочной рафинации растительных масел. Интерес к использованию данного отхода основан на том, что в своем составе он содержит до 45 % веществ жировой природы (глицериды, свободные жирные кислоты, фосфолипиды, мыла и т.д.). Учитывая, что количество образующегося соапстока составляет 17—20 мас. д., % на 1 т рафинированного масла, разработка нового способа использования отхода становится достаточно актуальным.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на предварительно выделенной жировой части из соапстока на основе силиката натрия с использованием комплексного действия электролита — хлорида натрия, поверхностно-активного вещества — ОП-7, нагревания и перемешивания [2].

С использованием метода газожидкостной хроматографии установлен жирнокислотный состав жировой части соапстока, который показал, что в наибольшем количестве в ней содержатся моно-, ди-, триненасыщенные жирные кислоты, преимущественно линолевая (60,5 мас. д., %) и олеиновая (25,5 мас.д., %). В дальнейшем выделен-

ная жировая часть соапстока в одинаковых условиях использовалась для двухстадийного синтеза методом осаждения цинковых и кальциевых солей жирных кислот [3].

Выбор ионов кальция и цинка основан на следующих предпосылках: кальциевые и цинковые соли разрешены по токсичности для применения в ПВХ-изделиях вплоть до медицинского назначения. Применение цинковых солей может приводить к новым интересным эффектам при использовании в качестве ингредиента для ПВХ-композиций, например: может происходить сшивка макромолекул и улучшение физико-механических свойств полимера. Однако, ни кальциевые, ни цинковые соли жирных кислот самостоятельно не являются активными стабилизаторами ПВХ, но они могут образовывать эффективные синергические смеси.

В результате были получены продукты соответствующие требованиям, предъявляемым к стандартному стабилизатору ПВХ — стеарату кальция. Исследования показали, что полученные соли жирных кислот имеют основные физико-химические показатели на уровне промышленных образцов и поэтому могут быть использованы для расширения арсенала существующих технологических добавок. Но, высокая ненасыщенность полученных продуктов может ограничить их применение, поэтому были проведены исследования термостабилизирующей активности полученных солей жирных кислот на ПВХ.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПВХ

Кинетика реакции дегидрохлорирования ПВХ рассматривали с учетом статистического отщепления HCl, т.е. формирования единичных связей C=C в любом месте макромолекулы по закону случая.

Для определения термостабилизирующей активности полученных солей жирных кислот на поливинилхлориде марки ПВХ-С-7059М использовали принятую методику термического дегидрохлорирования [4]. В качестве сравнения использовали образцы ПВХ с добавкой стеарата кальция (стандартного стабилизатора ПВХ). Используемый поливинилхлорид характеризуется значительной дисперсностью, средний диаметр частиц составил 75 мкм. Цинковые и кальциевые соли жирных кислот после многократной очистки переосаждением из растворов представляли собой мелкокристаллические порошки с температурой плавления 65—75° С. Содержание стабилизатора в смеси соответствовало 3 моль на 100 мас.ч. поливинилхлорида.

Термическое разложение ПВХ и его смесей со стабилизаторами проводили при температурах 160, 170, 180° С в течении 45 мин. Выделяющийся HCl удаляли из зоны реакции током высушенного инертного газа. Скорость подачи газа регулировали при помощи маностата и во всех опытах поддерживали постоянной 0,1 дм³/мин. В качестве поглотителей HCl использовали стаканы с дистиллированной водой, куда устанавливали датчик рН-метра. Время от начала поглощения HCl до установления постоянного значения рН раствора пропорционально скорости дегидрохлорирования ПВХ. В качестве стабилизаторов ПВХ использовались: кальциевая соль жирных кислот, цинковая соль жирных кислот, кальциевая + цинковая соль жирных кислот (50 : 50), стеарат кальция.

Результаты исследований термостабилизирующей активности различных стабилизаторов ПВХ при температуре 160° С представлены на рис. 1. Экспериментальные исследования нанесены в виде точек, результаты аппроксимации эксперимента в виде кривых. Аналогичные зависимости были получены и для процесса дегидрохлорирования, проведенного при температурах 170 и 180° С.

Из полученных зависимостей видно, что наибольшая скорость деструкции наблюдается у ПВХ без добавок. Практически одинаковое количество выделяющегося хлороводорода от времени зафиксировано для испытуемого стабилизатора кальциевой соли соапстока и промышленного стеарата кальция.

Регрессионный анализ экспериментальных данных позволил установить математические модели, наиболее адекватно описывающие скорость деструкции ПВХ с различными стабилизаторами. Полученные расчетным путем кривые второго порядка удовлетворительно описывают результаты эксперимента. При этом коэффициенты корреляции, характеризующие степень линейного приближения экспериментальных и эмпирически вычисленных значений составили не менее 0,97, что говорит о высокой достоверности результатов.

Определение констант скорости процесса дегидрохлорирования ПВХ проводили на основании графических зависимостей $\ln(C/C_0) = f(t)$. Результаты расчетов для температуры 160° С представлены на рис. 2. Аналогичные зависимости были получены и для температур 170° С и 180° С.

Кинетические характеристики процесса деструкции ПВХ при различных температурах представлены в табл. 1.

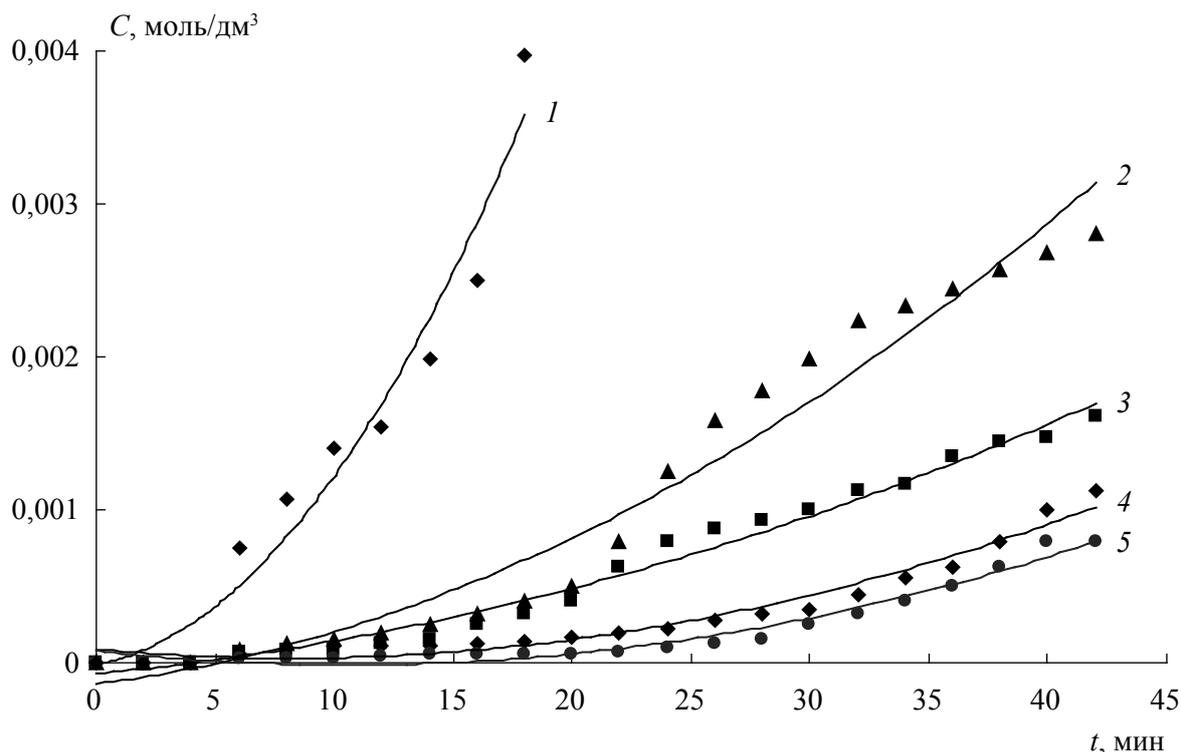


Рис. 1. Зависимости количества выделяющегося HCl от времени проведения процесса деструкции ПВХ при 160° С. Виды стабилизаторов в ПВХ: 1 — без стабилизатора, 2 — цинковая + кальциевая соли ЖК, 3 — цинковая соль ЖК, 4 — стеарат кальция, 5 — кальциевая соль ЖК.

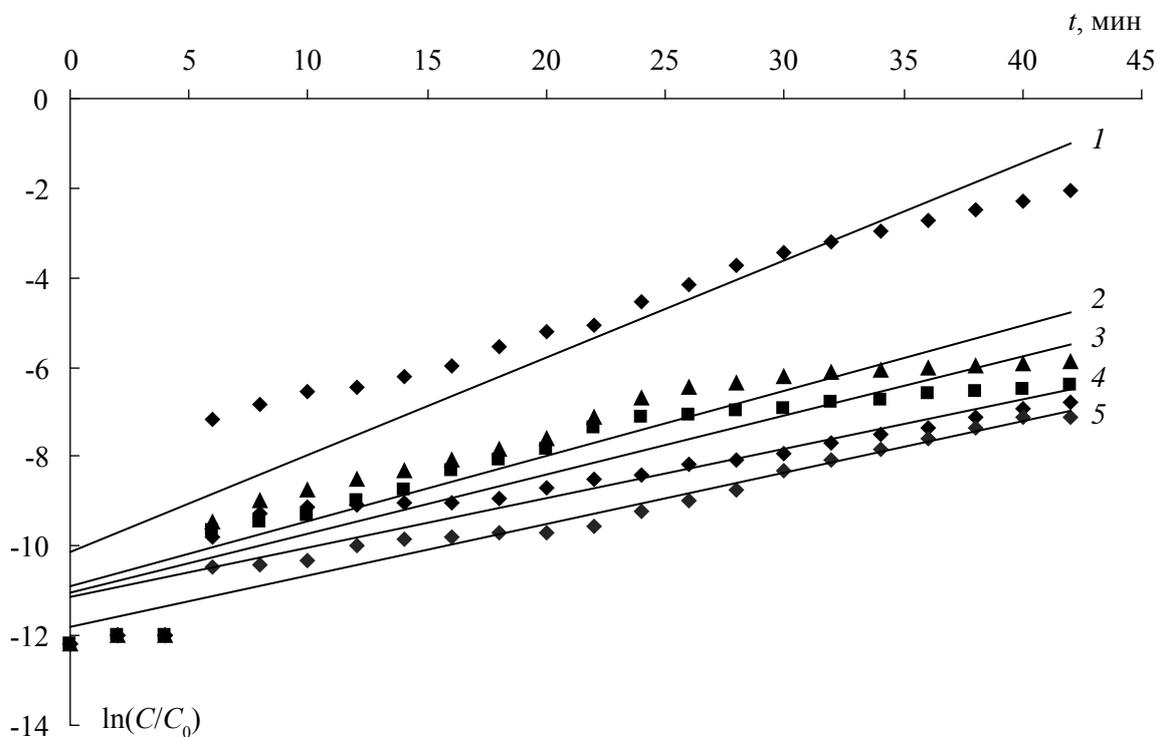


Рис. 2. Зависимость $\ln(C/C_0)$ от времени процесса дегидрохлорирования ПВХ при 160° С. Виды стабилизаторов в ПВХ: 1 — без стабилизатора, 2 — цинковая + кальциевая соли ЖК, 3 — цинковая соль ЖК, 4 — стеарат кальция, 5 — кальциевая соль ЖК.

Исходя из полученных математических зависимостей, определили константы скорости изучаемого процесса (табл. 2).

Таким образом, максимальная константа скорости реакции деструкции ПВХ при 160, 170, 180° С наблюдается для опыта ПВХ без стабилизатора, наименьшие константы скорости при использовании кальциевой соли мыла.

Результаты исследований показали, что использование в качестве стабилизаторов ПВХ кальциевой соли и цинк-кальциевой соли, синтезированных из мыла, позволяет замедлить процесс деструкции ПВХ, причем скорость процесса при различных температурах сопоставима (в случае цинк-кальциевых солей) и меньше (в случае кальциевых солей) скорости деструкции при использовании промышленного стеарата кальция.

Испытания показали, что полученные продукты из жировой части мыла проявляют достаточную термостабилизирующую активность и не

уступают стандартному стабилизатору ПВХ — стеарату кальция.

В качестве зависимости константы скорости реакции от температуры принимаем уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от физико-химических свойств реакционной системы; E — энергия активации, Дж/моль; T — температура реакции, К; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)).

Для определения энергии активации реакции дегидрохлорирования ПВХ используем логарифмическую форму уравнения Аррениуса (1) и значения констант скоростей реакции k_1 и k_2 при температурах $T_1 = 433$ К и $T_2 = 443$ К:

$$\lg k = -\frac{E}{2,3RT} + \lg k_0 = -\frac{E}{19,122T} + \lg k_0, \quad (2)$$

откуда

Таблица 1. Характеристические уравнения, описывающие кинетику дегидрохлорирования ПВХ при различных температурах

Вид стабилизатора	Температура процесса термического дегидрохлорирования		
	160° С	170° С	180° С
Кальциевая соль мыла	$y = 0,0103x - 11,119$	$y = 0,0896x - 11,787$	$y = 0,2418x - 12,582$
Цинковая соль мыла	$y = 0,1318x - 11,022$	$y = 0,2451x - 11,459$	$y = 0,4717x - 12,891$
Цинковая + кальциевая соль мыла	$y = 0,1455x - 10,891$	$y = 0,214x - 11,309$	$y = 0,3316x - 12,651$
Стеарат кальция	$y = 0,115x - 11,797$	$y = 0,1776x - 11,268$	$y = 0,301x - 12,594$
ПВХ без стабилизатора	$y = 0,2173x - 10,145$	$y = 0,3063x - 10,521$	$y = 0,5737x - 12,841$

Таблица 2. Константы скорости термического дегидрохлорирования ПВХ при различных температурах, дм³/моль·мин

Вид стабилизатора	Температура процесса термического дегидрохлорирования		
	160° С	170° С	180° С
Кальциевая соль мыла	0,0103	0,0896	0,2418
Цинковая соль мыла	0,1318	0,2451	0,4717
Цинковая + кальциевая соль мыла	0,1455	0,2140	0,3316
Стеарат кальция	0,1150	0,1776	0,3010
ПВХ без стабилизатора	0,2173	0,3063	0,5737

Таблица 3. Определение энергии активации процесса термического дегидрохлорирования ПВХ

Вид стабилизатора	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель k_0	Уравнение для константы скорости реакции
Кальциевая соль соапстока	344,594	1,1005	$k = 1,1 \cdot e^{-344,594/RT}$
Цинковая соль соапстока	98,825	1,0278	$k = 1,028 \cdot e^{-98,825/RT}$
Цинковая + кальциевая соль соапстока	61,457	1,0172	$k = 1,017 \cdot e^{-61,457/RT}$
Стеарат кальция	69,231	1,0194	$k = 1,019 \cdot e^{-69,231/RT}$
ПВХ без стабилизатора	54,685	1,0153	$k = 1,015 \cdot e^{-54,685/RT}$

$$E = \frac{19,122 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

Зная энергию активации, по уравнению (2) находим значения логарифма предэкспоненциального множителя $\lg k_0$ и подставляем вычисленные величины в уравнение Аррениуса (1). Все результаты расчетов сведены в табл. 3.

Как видно из полученных результатов, наибольшую энергию для дегидрохлорирования ПВХ необходимо затратить на ПВХ, содержащий в качестве стабилизатора кальциевую соль жирных кислот соапстока.

ВЫВОДЫ

Исследования показали, что при проведении испытаний полученных цинковых и кальциевых солей жирных кислот наблюдается более высокая термостабилизирующая активность в сравнении с ПВХ, содержащим в качестве стабилизатора стеарат кальция. По-видимому, это обусловлено тем, что соли на основе соапстока имеют более низкие температуры плавления по сравнению со стеаратом кальция, что обеспечивает их эффективное действие.

Изученные стабилизаторы предназначены для использования в процессах переработки ПВХ и

позволяют существенно снизить себестоимость изделий из ПВХ при сохранении высокой термостабилизирующей активности.

Таким образом, исследования показали, что синтезированные продукты могут с успехом заменить существующие промышленные аналоги — стабилизаторы ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Заиков Г.Е. // Пластические массы. 2001. № 4 С. 27—35.
2. Кудрина Г.В., Пояркова Т.Н., Корыстин С.И. Разделение жировой эмульсии силикатного соапстока // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)», Воронеж: Научная книга, 2008. Т. 2. С. 791—794.
3. Кудрина Г.В., Енютина М.В., Филатова Ю.С. Получение цинковых солей жирных кислот из побочного продукта производства растительных масел // Фундаментальные исследования. Материалы международной конференции «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», 2008. № 6. С. 104—105.
4. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Крайкин В.А. // Пластические массы. 1980. № 3. С. 31—33.

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499-226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499-226

Воротягин Андрей Юрьевич — главный инженер ОАО «Игрушка» г. Воронеж; тел.: (4732) 637-101

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499-226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Kalmykov Viktor V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499-226

Vorotygin Andrey Jurevich — main engineer of JSO PKF «Той»; tel.: (4732) 637-101

БАРЬЕРНАЯ ТЕРМОЭДС ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$

© 2009 Ю. А. Никольский, Т. С. Попова

Борисоглебский государственный педагогический институт,
ул. Народная 43, 397160 Борисоглебск, Воронежская область, Россия

Поступила в редакцию 17.11.2009 г.

Аннотация. Исследования температурной зависимости термоэдс гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученной дискретным испарением в вакууме на подложке из окисленного кремния при температурах $300\div 400^\circ\text{C}$, показывают, что, как правило, термоэдс α принимает большие значения как в области низких температур $\sim 100\text{ K}$, так и области высоких температур $\sim 250\text{ K}$. Значения α достигают $\sim 10\text{ мВК}^{-1}$ в структуре с поликристаллической пленкой $n\text{-InSb}$ и $\sim 50\text{ мВК}^{-1}$ в структуре с перекристаллизованной пленкой $n\text{-InSb}$. Данная гетероструктура может быть использована в качестве высокоэффективного термоэлектропреобразователя.

Ключевые слова: барьерная термоэдс, гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$.

Известно, что если полупроводниковая структура с $p\text{-}n$ переходом находится в изотермических условиях, то в ней возникает термоэдс, состоящая из вкладов от объемных эдс и эдс Бенедикса $n\text{-}$ и $p\text{-}$ областей, а также барьерной эдс.

Каждый из этих вкладов в литературе исследовался [1], однако при рассмотрении полной термоэдс реальной структуры оказалось [2], что потенциальный барьер $p\text{-}n\text{-}$ перехода существенно влияет на эдс Бенедикса, приводя к увеличению последней более чем на порядок, а в ряде случаев и к изменению знака. Из результатов работы [3] следует, что в полупроводниковой структуре с $p\text{-}n\text{-}$ переходом, находящейся в неизотермических условиях, могут возникнуть всплески термоэлектрического напряжения, значительно превышающие термоэдс на концах структуры. Учет этого напряжения может быть важным в микроэлектронных полупроводниковых приборах, а также при создании термоэлектрических устройств для измерительной техники.

Условием возникновения барьерной термоэдс U_c на $p\text{-}n\text{-}$ переходе является наличие в области потенциального барьера неравновесной концентрации носителей тока, фактически, как и в случае возникновения вентильной фотоэдс, которое более привычно. Отличие состоит в том, что в случае термоэдс неравновесные носители создаются в результате приложения резкого перепада температуры. В области более высокой температуры концентрация носителей выше, и они диффундируют

в область с более низкой температурой. Таким образом, возникают неравновесные распределения концентраций электронов $n(x)$ и дырок $p(x)$, отличные от равновесных $n_0(x)$ и $p_0(x)$ с локальной температурой $T(x)$. Однако на возникновение U_c это скажется в том случае, если будет иметь место заметное изменение концентрации носителей на расстояниях порядка диффузионной длины, т.е. если температурный градиент будет достаточно большим.

Явное выражение для барьерной термоэдс U_c находится из условия обращения в нуль суммы токов электронов и дырок в сечении $p\text{-}n\text{-}$ перехода (при $x = 0$). В модели тонкого $p\text{-}n\text{-}$ перехода получаем [4]:

$$U_c = (k_0 T' / e) \ln(1 + i_s' / i_t'), \quad (1)$$

где i_s' — плотность тока насыщения при температуре T' , i_t' — плотность тока тепловой генерации, k_0 — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

Максимально возможное по теории значение:

$$U_c \approx \Delta T E_g / e T \approx 0,24\text{ В} \quad (2)$$

где ΔT — перепад температуры на полупроводнике.

В отличие от монокристаллических гетероструктур в нашей пленочной структуре имеется потенциальный рельеф, образованный барьерами на границах кристаллитов и макродефектов. Указанный рельеф приводит к увеличению времени жизни неосновных носителей и, как следствие, к росту их диффузионной длины, что очень важно с

точки зрения увеличения вклада барьерной термоэдс в суммарную эдс.

Гетероструктура $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$ была получена методом дискретного испарения в вакууме кристаллического порошка $n\text{-InSb}$ на подложке из окисленного кремния при температурах $\sim 300\div 400^\circ\text{C}$. Слои $n\text{-InSb}$ были поликристаллическими толщиной $d = 1\div 2$ мкм с концентрацией носителей заряда $n = 10^{17}\text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением $\rho = 10^{-2}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре. Монокристаллический $p\text{-кремний}$ толщиной $\approx 0,3$ мм с окисленным слоем SiO_2 толщиной $\approx 1\div 2$ нм имел концентрацию носителей заряда $n \approx 10^{14}\text{ см}^{-3}$ и удельное сопротивление $\approx 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре.

Отдельные поликристаллические слои $n\text{-InSb}$, полученные при температуре подложки 300°C , подвергались термической перекристаллизации и после перекристаллизации имели толщину $d \approx 1$ мкм, концентрацию носителей заряда $n \approx (2\div 3)\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ и удельное сопротивление $\rho = 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре.

Для измерения термоэдс гетероструктуры тонкие медные проволочки диаметром 0,1 мм припаивались эвтектическим сплавом In—Sn к поверхностям $n\text{-InSb}$ и $p\text{-Si}$.

Перепад температур на структуре поддерживался в 5—8 К за счет термостатирования поверхностей $n\text{-InSb}$ и $p\text{-Si}$. Контроль температуры поверхностей осуществлялся по методу, предложенному О.В. Емельяненко и Ф.П. Касманлы [5], использующему контролируемый подогрев термопары. Возникающая термоэдс и термоэдс термопар измерялась цифровым вольтметром В7-40/4 с вход-

ным сопротивлением $\approx 2\text{ МОм}$. Погрешность в определении термоэдс и разности температур ΔT составляла не более 5%.

Исследования температурной зависимости образцов гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученных при температуре подложки $\sim 300^\circ\text{C}$, показывают, что термоэдс принимает большие значения как в области низких температур $\sim 100\text{ К}$, так и в области высоких температур $\sim 250\text{ К}$. Характерно, что термоэдс в таких образцах изменяет знак с положительного (в области низких температур) на отрицательный (в области высоких температур). Очевидно, что в области низких температур вклад в термоэдс вносит $p\text{-Si}$, в области высоких температур слой $n\text{-InSb}$. Возникающая барьерная термоэдс на границе раздела обеспечивается влиянием слоя диэлектрика SiO_2 , толщина которого составляет $\approx 1\div 2$ нм, и носители тока из-за малой величины барьера просачиваются из одной области в другую (из $p\text{-области}$ в $n\text{-область}$ и наоборот в зависимости от градиента температур). Как видно из рис. 1, вклад барьерной термоэдс существенно сказывается при температурах ~ 150 и 250 К , при которых термоэдс достигает максимальных значений. Оценка значений удельной термоэдс по формуле (2) дает в нашем случае 7,3 мВ/К при 150 К и 4,4 мВ/К при 250 К, что соответствует нашим экспериментальным данным.

При рассмотрении температурной зависимости барьерной термоэдс для гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, когда поликристаллический слой $n\text{-InSb}$ получается при температуре подложки 350°C , видно (рис. 2), что все значения термоэдс в измеренной области температур 77...370 К остаются

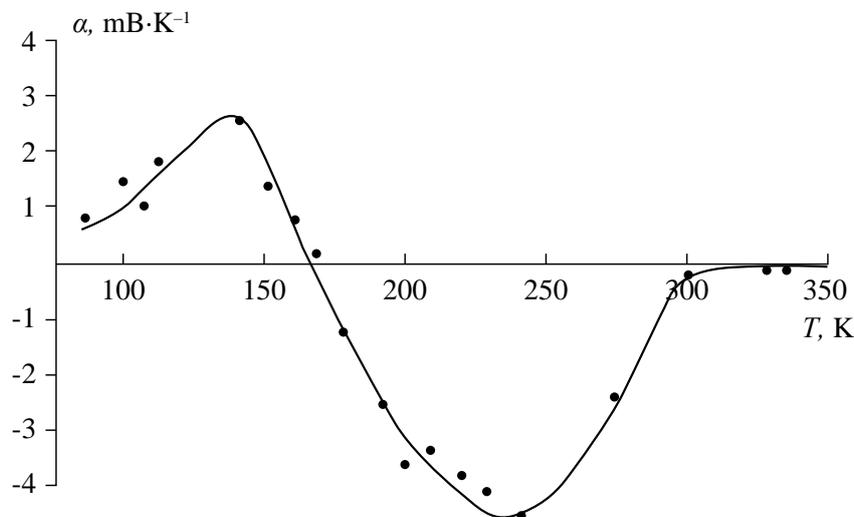


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс для гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученной при температуре подложки $p\text{-Si}$ 300°C .

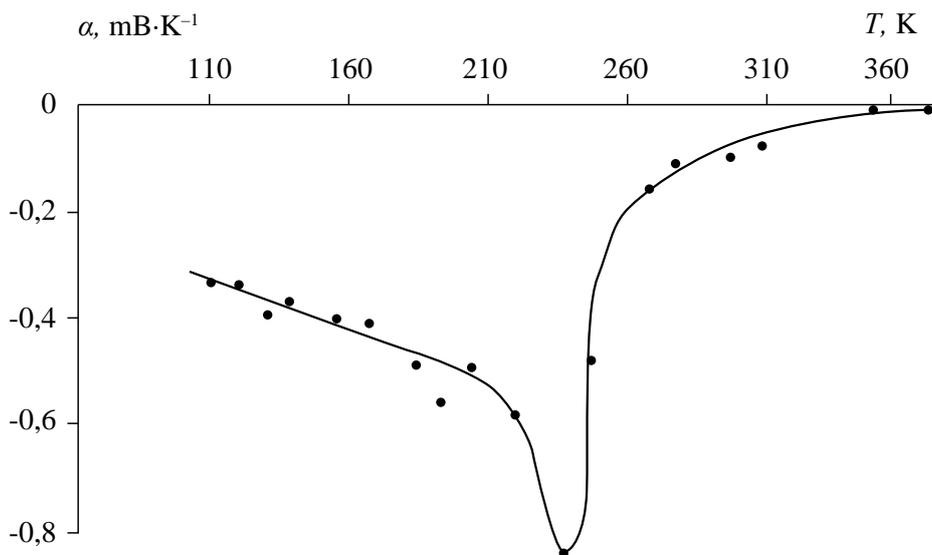


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс для гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученной при температуре подложки $p\text{-Si}$ 350°C .

отрицательными. Это свидетельствует о том, что основной вклад в данном случае в величину термоэдс вносят дефекты, возникающие в поликристаллической пленке. Дело в том, что абсолютные значения удельной термоэдс в этом случае составляют не более 800 мкВ/К , что гораздо ниже значений, создаваемых барьерной термоэдс. Можно предположить, что увеличение температуры подложки, которая приводит к более равносному состоянию кристаллической решетки, уменьшает или сглаживает эффекты, вызванные наличием барьера на контакте этих материалов. Поэтому температурная зависимость термоэдс структуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$ при повышении температуры подложки в ряде случаев может не определяться барьерной термоэдс, а скорее всего, определяться эффектами, вызванными в контактирующих материалах, а именно, объемными эдс и эдс, вызванными барьерными термоэдс на границах кристаллических зерен. Следовательно, барьерная термоэдс U_c в данном случае близка к нулю.

Для структуры, у которой поликристаллическая пленка InSb получена при температуре подложки 400°C , термоэлектрические эффекты, связанные с эдс за счет дислокации несоответствия, объемной эдс и эдс на границе кристаллитов, уменьшаются вследствие улучшения условий равновесия. Поэтому влияние барьерной термоэдс контактирующих материалов должно быть значительным. В самом деле (рис. 3) удельная термоэдс достигает значения порядка $10\text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$ при $T = 100\text{ К}$, причем значения α положительные. Это обстоятельство говорит о

том, что в данном случае основной вклад в барьерную термоэдс вносит $p\text{-Si}$. Расчет теоретического значения удельной термоэдс дает 11 мВ/К при $T = 102\text{ К}$, что несколько выше значения, наблюдаемого в эксперименте 10 мВ/К . Это означает, что барьерная термоэдс в данном случае сглаживается теми эффектами, которые наблюдаются в данной структуре.

Характерно, что в области высоких температур $160\text{...}300\text{ К}$ абсолютные значения термоэдс составляют всего несколько мкВ , что в $10^3\text{—}10^4$ раз меньше, чем максимальное значение барьерной термоэдс. Объяснение этому факту можно дать, если учесть, что в этой области температур преобладает рассеяние носителей заряда на тепловых колебаниях решетки, и при приближении к комнатной температуре уровень Ферми выравнивается в обоих полупроводниках, что и приводит к резкому снижению барьерной термоэдс и сглаживанию (уменьшению) термоэлектрических эффектов, вызванных вышеперечисленными фактами. Смена знака термоэдс в области высоких температур на этих пленках происходит вследствие того, что при более высоких температурах начинает сказываться влияние барьерной термоэдс со стороны $n\text{-InSb}$, т.е. вклад электронной составляющей.

Особый интерес представляет данная структура с перекристаллизованной пленкой $n\text{-InSb}$. Удельная термоэдс на этой структуре принимает аномально высокое значение, достигающее $\sim 45\text{...}50\text{ мВ/К}$ как при температуре жидкого азота, так и комнатной температуре. Из рис. 4, представляющего темпера-

турную зависимость удельной термоэдс, видно, что в области низких температур наблюдается резкий рост термоэдс, что связано с эффектом фононного увлечения. Очевидно, что процесс перекристаллизации существенным образом повлиял на формирование равновесной структуры пленки, и, таким образом, основной вклад в термоэдс создает барьерная термоэдс, что и наблюдается в эксперименте. Расчет значений барьерной термоэдс при $T = 113\text{ K}$ дает значение 11 мВ/К , а при $T = 273\text{ K}$ 4 мВ/К , что

значительно ниже экспериментально наблюдаемых значений. Это объясняется тем, что, по-видимому, возникают дополнительные термоэлектрические эффекты, обусловленные в первом случае эффектом фононного увлечения и во втором случае за счет видимого влияния дислокации несоответствия.

Как видно из приведенных графиков, смена знаков удельной термоэдс происходит в области высоких температур практически во всех образцах, и резкое уменьшение значения α по абсолютной

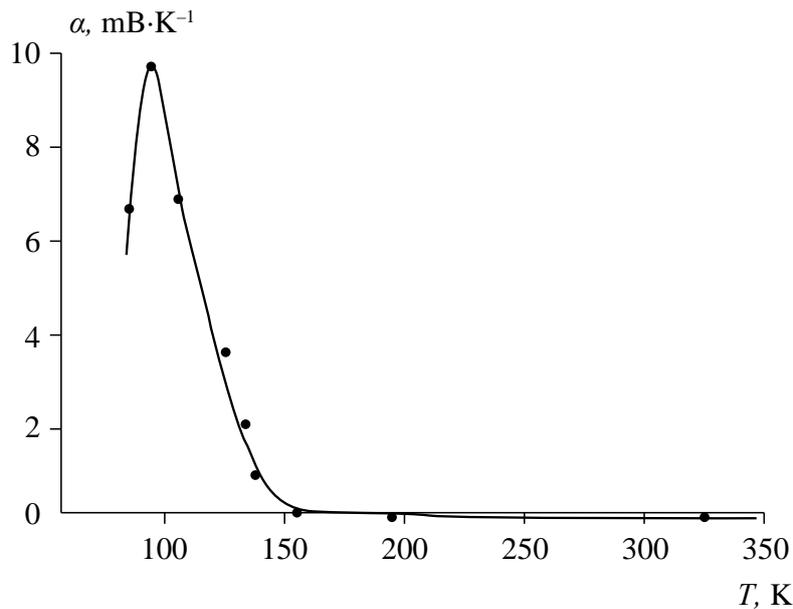


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс для гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученной при температуре подложки $p\text{-Si}$ 400°C .

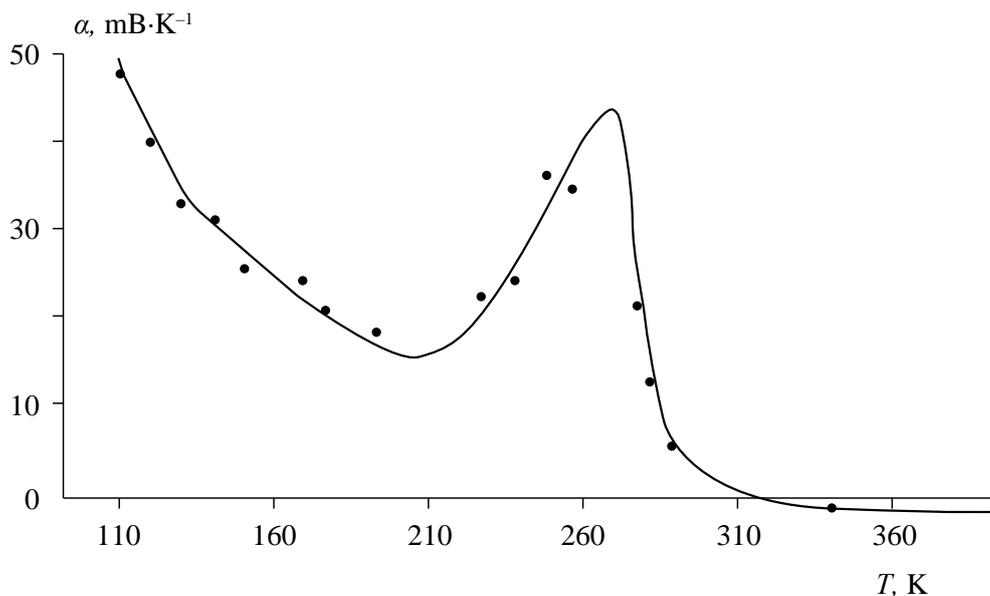


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс для гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$, полученной на подложке $p\text{-Si}$ термической перекристаллизацией слоя $n\text{-InSb}$.

величине также присутствует во всех образцах. Смена знака термоэдс означает, что происходит смена влияния вклада контактирующих пар в барьерную термоэдс.

Таким образом, исследования удельной термоэдс гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$ показывают, что значения барьерной термоэдс, достигающей в ряде случаев $\sim 50 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$ (как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота) позволяют заключить, что данная гетероструктура может быть использована в качестве эффективных термопреобразователей. Особый интерес представляет гетероструктура с перекристаллизованной пленкой $n\text{-InSb}$, где в широкой области температур, от температуры жидкого азота до комнатной, значения α находятся в диапазоне $15\text{...}47 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$. Полагаем, что дальнейшие исследования барьерной термоэдс при совершенствовании технологии формирования гетероструктуры дадут возможность приготавливать эффективные термоэлектропреобразователи.

ВЫВОДЫ

Исследования удельной термоэдс гетероструктуры $n\text{-InSb—SiO}_2\text{—}p\text{-Si}$ показывают, что ее значения, достигающие в ряде случаев $\sim 50 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$,

обусловлены в области комнатных температур вкладом дислокаций несоответствия, а в области низких температур эффектом фононного увлечения.

Особый интерес представляет гетероструктура с перекристаллизованной пленкой $n\text{-InSb}$, где в широкой области температур от температуры жидкого азота до комнатной значения α находятся в диапазоне $15\text{...}47 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$.

Дальнейшие исследования барьерной термоэдс при совершенствовании технологии приготовления гетероструктуры дадут возможность приготавливать эффективные термоэлектропреобразователи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тауи Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1962. 253 с.
2. Балмуш И.И., Дашевский З.М., Касиян А.И. Термоэлектрические явления в полупроводниковой структуре с р-п-переходом. М.: ЦНИИ «Электроника», 1985. № Р-4038.
3. Балмуш И.И., Дашевский З.М., Касиян А.И. ФТП. 1986. № 24. С.1541.
4. Балмуш И.И., Дашевский З.М., Касиян А.И. ФТП. 1995. № 29. С.1796.
5. Емельяненко О.В., Кесманлы Ф.П. ФТП. 1960. № 2. С. 1494.

Никольский Юрий Анатольевич — профессор кафедры физики и методики ее преподавания, Борисоглебский государственный педагогический институт; e-mail: bgpi@mail.ru

Nikolsky Jury Anatolevich — professor of chair of physics and technique of its teaching, Borisoglebsky State Pedagogical Institute; e-mail: bgpi@mail.ru

Попова Т.С. — старший лаборант кафедры физики и методики ее преподавания, Борисоглебский государственный педагогический институт; e-mail: bgpi@mail.ru

Popova T.A. — the post-graduate student, senior laboratorian of chair of physics and technique of its teaching, Borisoglebsky State Pedagogical Institute; e-mail: bgpi@mail.ru

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ (ТРЕНИЯ) ОТ НАГРУЗОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СМАЗОК С ПРИСАДКАМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2009 В. В. Тарабан, А. Г. Сырков, Д. С. Быстров, Т. Г. Вахренева

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет),
В.О., 21 линия, д. 2, 199106 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. По данным акустического метода зависимость интегрального показателя трения D от нагрузочного давления P при использовании смазки с присадкой $Al/(A+T)$ — наноструктурированного порошка алюминия, обработанного смесью паров алкамона и триамона, — является плавной, гладкой и в диапазоне рабочих давлений (15—55 МПа) удовлетворительно описывается уравнением $D = 8,5e^{0,082P}$. Изменение D по закону экспоненты происходит также при использовании аналогичных модифицированных присадок на основе порошка меди. Эти факты свидетельствуют в пользу жидкостного режима трения. Наилучшие антифрикционные свойства смазки с присадкой $Al/(A+T)$ связаны с достаточной гидрофобностью и стабильным во времени водоотталкивающим эффектом этой присадки.

Ключевые слова: нанотрибология, нелинейные эффекты, Al-, Cu-присадки, модифицирование поверхности присадки, ПАВ, эффект безысности

Открытие избирательного переноса (ИП) при трении или так называемого «эффекта безысности» позволило изменить сложившееся представление о механизме изнашивания и трения и открыло дорогу для использования наноматериалов в триботехнических задачах [1]. Названный эффект (эффект Гаркунова) возникает в результате протекания химических и физических процессов на поверхности контактирующих тел, приводящих к образованию на них самоорганизующихся систем толщиной около 100 нм, которые обеспечивают автокомпенсацию износа и снижение коэффициента трения. В частности, было обнаружено явление самопроизвольного образования тонкой пленки меди в паре трения бронза-сталь деталей самолетов в условиях смазывания их спиртоглицериновой смесью и консистентной смазкой. Сущность ИП в этом случае состоит в том, что при трении медных сплавов о сталь в условиях граничной смазки, исключаяющей окисление меди, происходит явление избирательного переноса меди из твердого раствора медного сплава на сталь и обратного ее переноса со стали на медный сплав, сопровождающееся уменьшением коэффициента трения до жидкостного и приво-

дящее к значительному снижению износа пары трения [2]. Проведенные в последнее время исследования показывают, что реальная толщина образующейся защитной металлической пленки не превышает 100 нм. Обсуждаемое явление можно отнести к проявлению нелинейных эффектов [1—3]. Это уточнение позволяет объяснить многие процессы избирательного переноса с позиций современной нанотрибологии (науки о трении на наноразмерном уровне) и практически реализовать «эффект безысности» трущихся поверхностей (не только медьсодержащих) с использованием последних достижений нанотехнологий [3]. Один из аспектов нелинейности состоит, очевидно, в том, что утоньшение смазочно-защитной пленки на твердых поверхностях при их трении может привести к снижению силы трения на порядок.

Среди перспективных путей улучшения свойств смазок внимание исследователей обоснованно привлекает применение наноприсадок, например, в виде высокодисперсных металлов [1, 3, 4]. Сами по себе высокодисперсные металлы без защитных, стабилизирующих и согласующих (со смазкой, например) сверхтонких покрытий на частицах обладают различными недостатками: неу-

стойчивостью во влажных и окисляющих средах, слеживаемостью и комкованием при хранении и эксплуатации, слабым сродством к веществу смазки и смазываемым поверхностям [2, 5].

В настоящей работе исходные порошки металлов, используемые для приготовления присадок в смазке, обрабатывали по различной программе парами алкамона (А), триамона (Т) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ). Для каждого металла была получена серия образцов: М/ГКЖ, М/А, М/Т, М/Т/А, М/(А+Т), где М = Al, Fe, Ni, Cu.

Измерение интегральных показателей трения (пропорциональных силе трения $F_{тр}$) и их зависимостей от величины нагрузки проводили с помощью сертифицированного прибора АРП-11 акустическим методом в ультразвуковом диапазоне частот 20—300 кГц на горно-электромеханическом факультете СПГИ (ГУ). Действие прибора основано на анализе параметров акустической эмиссии по ГОСТ 27655-88.

С использованием этой установки были получены зависимости интегрального показателя трения (D) от давления в пятне контакта (P) для различных смазок типа индустриальное масло — при-

садка и для исходного масла И-20. В качестве реперных исходных твердых присадок к маслу использовали промышленно выпускаемые активированный уголь (С), предварительно растертый в ступке до пылеобразного состояния, и Al-пудру (ПАП-2). Кроме того, исследовали присадку ПАП-2/(А+Т), полученную газодиффузионным модифицированием пудры ПАП-2 парами, выделяющимися над смесью (А+Т) жидких препаратов на основе катионных ПАВ — алкамона и триамона.

По способности смазок снижать интегральный показатель трения в паре трения металл — металл их можно расположить в следующем ряду (из данных рис. 1):

$$\text{И-20/Al/(A+T)} > \text{И-20/Al} > \text{И-20/С} > \text{И-20/Al}^* > \text{И-20},$$

где Al* — присадка с массовой концентрацией 0,005 в масле; все другие присадки имели концентрацию 0,01 (Al — пудра ПАП-2).

Опыты показали, что для присадок на основе карбонильных металлов (Ni марки ПНК, Fe марки Р-10) понижение D в смазке в зависимости от вида поверхностной обработки присадки, происходит по мере ее гидрофобизации в последовательности

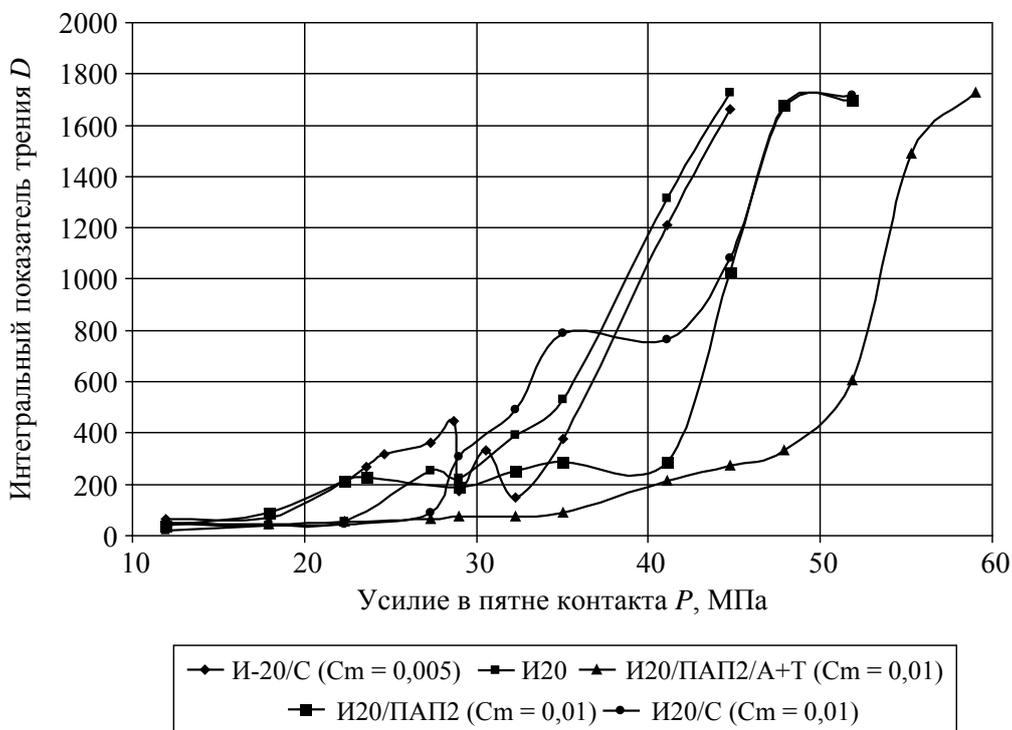


Рис. 1. Зависимость интегрального показателя трения D от давления в пятне контакта. А — алкамон (ГОСТ 10106-75) — катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония; Т — триамон (ТУ 6-14-1059-83) — катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония с низкомолекулярными (С1–С2) радикалами у атома азота; (А + Т) — смесь катионоактивных препаратов алкамона и триамона в массовом соотношении 1:1; С — присадка в виде активированного угля; ПАП-2 — порошок алюминия (ГОСТ 5494-71) $S_{уд.} = 2,6 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ).

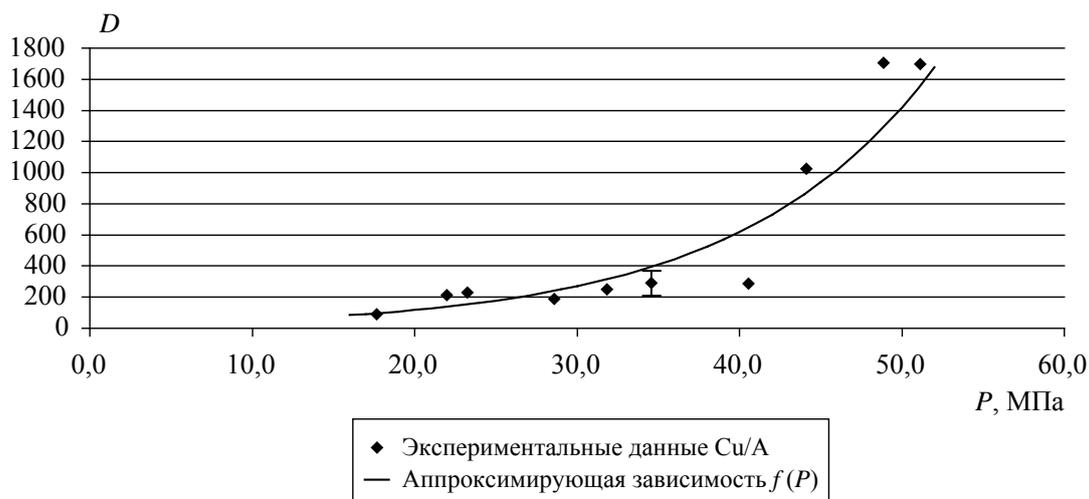


Рис. 2. Зависимость интегрального показателя D от давления P в пятне контакта для смазки с присадкой Cu/A: проведенная кривая соответствует расчетным данным, полученным по уравнению (2); нанесенные точки соответствуют экспериментальным данным.

M/(A+T), M/ГКЖ, M/A, M/T, M, M/T/A, где присадка M/(T+A) получена смесевой обработкой порошка металла, а M/T/A — последовательным молекулярным наслаиванием препаратов T и A на металл [6].

Для присадки на основе меди (ПМ) D снижается в последовательности: Cu, Cu/A, Cu/T, Cu/(A+T), Cu/T/A, Cu/ГКЖ. Интерес к изучению порошка меди как добавки к смазке обусловлен использованием порошка меди марки ПМ в триботехнике [2, 7] и использованием медьсодержащих поверхностей для достижения эффекта Гаркунова.

Анализ вида кривых на рис. 1 показывает, что все они, кроме кривой для присадки Al/(A+T), имеют сложную форму и характерный «зуб» зависимости при 25-30 МПа, отвечающий стадии притирки и распределения смазки по контактирующим поверхностям. Кривые для смазок с присадками Cu/(A+T) и Cu/A, как и в случае смазки с Al/(A+T), являются плавными и гладкими во всем диапазоне изменения давлений и могут быть, вероятно, описаны функцией $D = f(P)$ одного вида (см., например, рис. 2).

Математическая обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов (с использованием программного пакета MathCad) приводит к следующим уравнениям в виде показательной функции. Для смазки с добавкой Cu/(A+T) [6]:

$$D = 5,477 \cdot e^{0,131P} \quad (1)$$

Для смазки с добавкой Cu/A (совпадение данных расчета и эксперимента см. на рис. 2):

$$D = 22,382 \cdot e^{0,083P}, \quad (2)$$

где e — основание натурального логарифма, концентрация твердой добавки (C_m) в обоих случаях одинакова и составляет 0,5 мас.%.

Сравнение полученных выражений (1) и (2) с уравнениями, используемыми в трибологии [1, 2] и в теории контактного взаимодействия твердых тел [8], показывает, что по своей структуре полученные выражения напоминают зависимость вязкости изотермической смазки от давления:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\alpha P}, \quad (3)$$

где η — вязкость; η_0 — вязкость соответствующая внешнему давлению и температуре; α — постоянный коэффициент вязкости. По мнению автора работы [8], уравнение (3) является разумным описанием, подтверждаемым на опыте, для наблюдаемого изменения вязкости большинства смазок в характерном диапазоне давлений.

Подобие зависимостей D от P и η от P , учитывая линейную связь $F_{тр}$ и η в режиме внутреннего трения [9], свидетельствует в пользу жидкостного трения в смазке. Этот результат представляет особый интерес, поскольку с формированием наноструктур меди в смазке связаны первые наблюдения «эффекта безысности», подразумевающего переход трения в жидкостное [1, 3].

Для смазок с присадкой Al/(A+T) зависимость $D = f(P)$ удовлетворительно описывается уравнением: $D = 8,5e^{0,082P}$, где P в МПа (рис. 3). Восходящая ветвь (при P более 35 МПа) зависимости изменяется нелинейным образом: по экспоненте (или по закону параболы [10]). Для смазки с исходной Al-пудрой и самого масла И-20 соответствующие

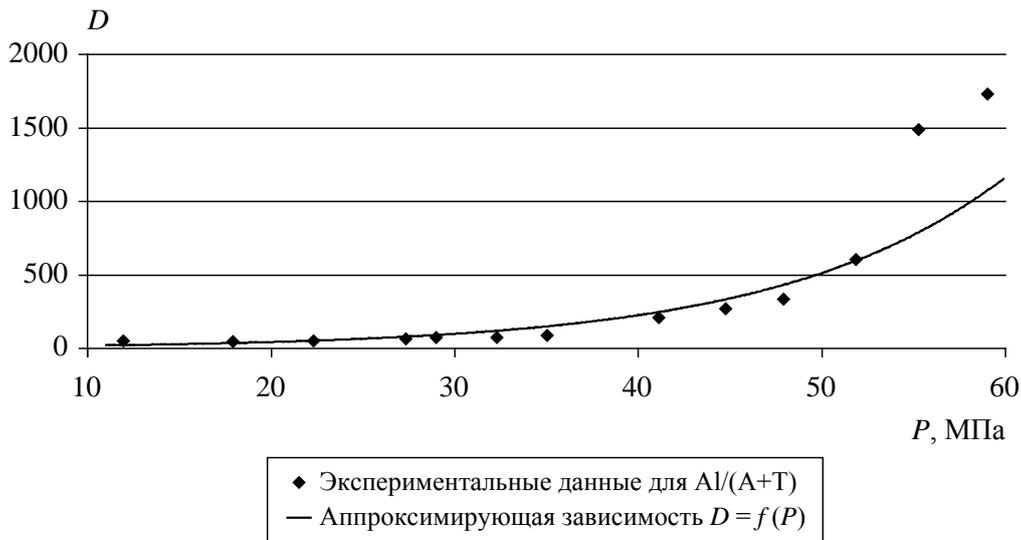


Рис. 3. Зависимость интегрального показателя D от давления P в пятне контакта для смазки с присадкой $Al/(A+T)$.

зависимости являются линейными (см. рис. 1 и работу [4]).

Анализ результатов этой и предыдущих [4, 6, 10] работ о влиянии типа присадки наноструктурированных металлов (Ni, Fe, Cu, Al) на показатель D смазки показывает, что при прочих равных условиях в интервале давлений 40—60 МПа минимальным значением D обладают смазки с присадками поверхностно-модифицированной Al-пудры.

Рассмотрим возможные причины того, почему в присутствии присадки $Al/(A+T)$ показатель D снижается максимально, по данным рис. 1, в 3—7 раз. Прежде всего, надо обратить внимание, что при повышенных давлениях, когда проявляются преимущества присадки $Al/(A+T)$, процесс приближается к режиму «сухого трения» (участку насыщения на кривых $D = f(P)$). Давление вращающего сверла на стальную пластину установки АРП-11 таково, что происходит выдавливание жидкой смазки из пятна контакта сверла и пластины. Очевидно, что в этой ситуации преимуществом будут обладать смазки, у которых твердые присадки обладают хорошими собственными антифрикционными свойствами и достаточно сильным сродством поверхности к маслу, на основе которого сделаны смазки.

По А. А. Абрамзону, антифрикционные свойства нанопленок поверхностно-активных веществ (ПАВ), нанесенных на твердую поверхность, тем выше, чем: 1) гидрофобнее ПАВ, 2) сильнее адгезия нанопленки ПАВ к поверхности [11]. Наши работы [5, 12], в целом, подтверждают эти представления, но выделяют в качестве приоритетного

второй фактор — адгезию нанопленки к модифицируемой поверхности.

Данные табл. 1 отчетливо показывают, что присадки на основе Al-пудры с сильно изменяющимися во времени величинами адсорбции (a) паров воды с временными зависимостями, трудно описываемыми элементарными математическими функциями, как правило, соответствуют большим D в смазке, чем при использовании достаточно гидрофобной присадки $Al/(A+T)$ со стабильными водоотталкивающими свойствами. Результаты, приведенные в табл. 1, получены на основе обработки экспериментальных зависимостей $a = f(t)$ из работы [14]. Относительное отклонение опытных данных от расчетных для каждого значения времени t_i определяли по формуле:

$$\frac{|a_i - a_p|}{a_i}$$

где a_i — полученное в опыте (эксикаторным методом) значение адсорбции паров воды, a_p — величина адсорбции, рассчитанная по уравнению I или II. Приведенные в табл. 1 средние относительные отклонения усреднялись не менее, чем по восьми текущим значениям a_i для каждой присадки. Логика выбора уравнения I для аппроксимации опытных данных связана с известной из литературы [15] логарифмической временной зависимостью для адсорбции простейших окислителей на неоднородных металлических поверхностях. Уравнение II, (см. табл. 1), являющееся, по сути, результатом наложения логарифмической, синусоидальной и степенной функций, применялось в связи с тем,

что большинство наблюдаемых опытных кривых $a = f(t)$ представляли собой осциллирующие зависимости [14]. Подобные зависимости, предполагающие изменение свойства по сложному гармоническому закону, в ряде случаев являются характерными для наноструктурированных материалов [3].

Константы $k_0, k_1, k_2, \alpha, \beta, \gamma$ в уравнениях I, II рассчитывали с помощью MathCad. Принятые константы для различных присадок имели соответственно следующие значения: Al (-0,317; 0,123; 0,00263; 0,87; 158,1; 0,65), Al/T/A (0,076; 0,042; -0,001359; 0,88; 158,2; 0,484), Al/T (-0,143; 0,068; -0,00049; 0,972; 150,5; 0,339)

Наблюдение наилучших антифрикционных свойств у смазки с присадкой Al/(A+T) и последовательность уменьшения D в зависимости от типа присадки (табл. 1) подтверждают, что нанесение гидрофобных веществ на поверхность присадки не гарантирует лучшие ее водоотталкивающие свойства и снижение D для соответствующей смазки. Принудительное нанесение гидрофобного катионоактивного препарата алкамона с длинным углеводородным радикалом у атома азота в присадке Al/T/A не приводит к уменьшению адсорбции воды. Образец смазки с присадкой Al/T, обработанный низкомолекулярным (C_1-C_2) катионоактивным препаратом, имеет лучшие антифрикционные свойства (табл.1), чем смазка с Al/T/A. В работе [14] достаточно высокие и стабильные водоотталкивающие свойства присадки Al/(A+T), полученной в смесевом режиме обработки парами А и Т, связывают с достаточно сильным химическим взаимодействием органических радикалов в А с

Таблица 2. Содержание адсорбированных на металле азота и серы по данным разных физических методов (данные EDX получены в режиме 6 кВ)

Образец	Содержание элементов			Отношение N/S
	ат. %		мас. %	
	N (EDX)	S (EDX)	S (РФЛА)	
Al	—	—	—	—
Al/T/A	0,55	0,43	0,81	1,27
Al/(A+T)	0,32	0,59	1,1	0,54

подобными радикалами близкой длины стеариновой нанопленки, наносимой на Al-пудру в заводских условиях. Второй возможный путь стабилизации структуры и свойств наносимой алкамонтриамоновой нанопленки — непосредственной гетероатомное взаимодействие стерически доступного азота в Т с поверхностными атомами металла со схемой смещения электронной плотности $N \rightarrow Al$. Реальность такого рода взаимодействия катионного ПАВ с металлом была доказана методом РФЭ-спектроскопии, в частности повышением энергии связи электронов уровня $N1s$ при совместной адсорбции А и Т примерно на 2 эВ [16].

Данные, приведенные в табл. 2, 3, обосновывают и количественно характеризуют адсорбцию катионоактивных препаратов, происходящую при газофазной обработке Al-пудры парами Т и А при комнатной температуре. Содержание азота и серы по результатам анализа методом EDX-спектро-

Таблица 1. Влияние типа присадки на интегральный показатель трения D , пределы изменения величины адсорбции (a) паров воды на присадке и средние относительные отклонения опытных данных от рассчитанных

по уравнениям: $a = k_0 + k_1 \ln t$ (I); $a = k_0 + k_1 \ln t + k_2 t^\alpha \sin\left(\frac{\beta}{t^\gamma}\right)$ (II) при $20 < t < 327$ ч

Образец присадки (1 мас. % в смазке)	Пределы изменения величины адсорбции воды, мас. %	Среднее относительное отклонение опытных значений от расчетных по уравнению I	Среднее относительное отклонение опытных значений от расчетных по уравнению II	Значение интегрального показателя трения для смазки с присадкой ($P = 47$ МПа)
Al	0,12—0,38	2,21	0,55	1690
Al/T/A	0,09—0,38	0,40	0,28	1000
Al/T	0,09—0,25	0,29	0,19	780
Al/(A+T)	0,10—0,13	Нет зависимости a от t при $t \geq 40$ ч		300

Таблица 3. Содержание химических элементов (ат. %) в составе полученных образцов по данным EDX-спектроскопии при разных энергиях луча

Различные энергетические режимы облучения образца	Образцы							
	Al/T/A				Al(A+T)			
	Al	O	C	N	Al	O	C	N
6 кВ	89,6	7,06	2,76	0,55	92,1	4,88	2,72	0,32
20 кВ	55,9	6,21	37,9	0	82,6	7,41	10,0	0

скопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy, прибор EDAX/TSL) находится на уровне 0,3—0,6 ат. %.

Рентгенофлюоресцентный анализ (РФА, прибор Explorer) показывает, как и EDX-метод, большее содержание серы в образце Al/(A+T), чем в образце Al/T/A. Мольное отношение N/S близко по порядку величины к соответствующему соотношению в исходных наносимых ПАВ (табл. 2).

Из данных табл. 3 следует, что весь азот сосредоточен в поверхностном слое образцов, поскольку он обнаруживается только при низкой энергии луча (поверхностно-чувствительный режим), при высокой же энергии луча, отвечающей 20 кВ, азот в составе образцов не фиксируется.

Во всех измеренных РФЭ-спектрах порошков на основе алюминия отчетливо видны пики 2p-уровня электронов алюминия [14]. Это показывает, что атомы металла «попадают» в глубину информационного слоя метода РФЭ-спектроскопии (3—5 нм), а нанесенные модифицирующие пленки ПАВ имеют, очевидно, по толщине нанометровые размеры.

Присадка Al/(A+T) снижает трение более чем в 7 раз по сравнению с исходной смазкой — маслом И-20 (рис. 1). При обсуждении эффекта безысности Гаркунова говорят о снижении сил трения примерно на порядок [3]. Авторы данной работы не ставили своей целью продемонстрировать этот эффект на новой смазке И-20/Al/(A+T). Но из обсужденных выше опытов с достаточной определенностью вытекает, что имеются, по крайней мере, три обстоятельства, с которыми связывается механизм эффекта безысности:

- 1) наличие пластичных металлов (и не обязательно меди) на границе раздела пары трения;
- 2) наличие нанометровых по толщине пленок на поверхности металлов;
- 3) существование нелинейных свойств и зависимостей в изучаемых системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трибология. Принципы и приложения / Гомель: ИММС НАНБ. 2002. 310 с.
2. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. М.: Физматлит, 2008. 368 с.
3. Абрамян А.А., Балабанов В.И., Беклемишев В.И. и др. Основы прикладной нанотехнологии. М.: Изд. Дом «Магистр-Пресс», 2008. 208 с.
4. Быстров Д.С., Фокин А.С., Пантюшин И.В. и др. // Записки горного института. 2009. Т. 182. С. 227—230.
5. Меретуков М.И., Цепин М.И., Сырков А.Г. и др. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2005. 128 с.
6. Тарабан В.В., Сырков А.Г., Быстров Д.С., Вахренева Т.Г. // Материалы 7 Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж: Изд. «Научная книга», 2009. С. 348—349.
7. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник / Под ред. В.М. Школьников, М.: Химия, 1989. 360 с.
8. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. М.: Мир, 1989. 510 с.
9. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Высшая школа, 2004. 530 с.
10. Плескунов И.В., Быстров Д.С. // Материалы XLVII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: Изд. НГУ, 2009. С. 225.
11. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзон, Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
12. Syrkov A.G. // Non-ferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. № 4. P. 10—16.
13. Вахренева Т.Г., Уразаева М.Р., Сырков А.Г. // Записки горного института. 2007. Т. 170. С. 240—243.
14. Сырков А.Г., Быстров Д.С., Журенкова Л.А. и др. // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 79-82.
15. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 263 с.
16. Махова Л.В., Сырков А.Г., Степанова И.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 423—428.

Тарабан Владимир Всеволодович — доцент, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Сырко́в Андрей Гордианович — профессор, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет); тел.: (812) 328-8206; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Быстров Дмитрий Сергеевич — инженер, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Вахренева Татьяна Геннадьевна — аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Taraban Vladimir V. — the senior lecturer, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university)

Syrkov Andrey G. — the professor, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university); phone: (812) 328-8206; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Bystrov Dmitry S. — the engineer, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university)

Vakhreneva Tatyana G. — the post-graduate student, St. Petersburg State Mining Institute of G. V. Plehanova (Technical university)

ПОВЕРХНОСТНОЕ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В КОМПОНЕНТАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ—ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР

© 2009 Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков, А. М. Черепяхин, И. В. Дубова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября 84, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 04.08.2009 г.

Аннотация. Получены экспериментальные данные по поверхностному и межфазному натяжению в экстракционной системе азеотропная смесь (0,84:0,16) — водно-солевой раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (17,5 %) в интервале температур 293—303 К. Показано влияние температуры и добавки фенола на величины поверхностного и межфазного натяжения в рассмотренной системе. Экстракционная система рекомендована для пробоподготовки в методике определения фенола с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: поверхностное и межфазное натяжение, ацетонитрил, фенол, азеотропная система, жидкостно-жидкостная экстракция.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильная система для жидкостно-жидкостной экстракции, включающая ацетонитрил и высаливатель $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ перспективна для выделения фенольных соединений из твердых и жидких матриц [1, 2]. Эта система хорошо сочетается с обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ОФ ВЭЖХ), в которой ацетонитрил является компонентом подвижной фазы и применяется на стадии пробоподготовки в хроматографическом анализе фенолов [3].

Органическая фаза в зависимости от природы гидрофильного растворителя и концентрации высаливателя в водно-солевом растворе может содержать различное количество воды (от 2 до 50 %), поэтому ее следует рассматривать как бинарную. В этом плане практический интерес представляет применение азеотропной смеси ацетонитрил — вода в объемном соотношении 0,84:0,16, которая образуется при добавлении 17,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водную пробу (рис. 1). Азеотроп с практической точки зрения интересен тем, что легко регенерируется простой перегонкой и может многократно применяться в качестве экстрагента в массовых рутинных анализах с применением спектрофотометрического и электрохимического способов детектирования [4].

В табл. 1. приведены коэффициенты распределения 5 фенолов для ацетонитрильного экстрагента. В экстрагентах с большим количеством воды

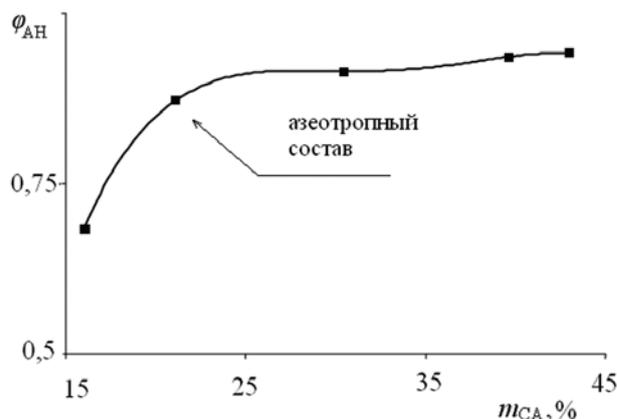


Рис. 1. Зависимость содержания ацетонитрила ($\varphi_{\text{АН}}$) в водно-органической фазе от массовой доли сульфата аммония (m_{CA}) в водно-солевой фазе.

Таблица 1. Коэффициенты распределения (D) фенола в системе вода — ацетонитрил при 298 К

$\varphi_{\text{АН}}$	Фенол	<i>o</i> -Крезол	Гидрохинон	Резорцин	Пирокатехин
0,685	490	420	410	365	270
0,840	450	370	400	320	260
0,870	420	340	370	275	250
0,915	390	275	330	205	195
0,936	330	240	265	180	150
0,941	280	190	230	165	110

коэффициент D может увеличиться в 1,8—2,5 раза. Таким образом, вариация количества воды в водно-органической фазе позволяет целенаправленно регулировать эффективность экстракционного извлечения фенолов.

Целью данной работы явилось изучение межфазного натяжения в двухфазной жидкостно-жидкостной системе, полученной из водно-ацетонитрильного азеотропа и водно-солевого раствора в диапазоне температур 293—303 К без и с добавкой в эту систему фенола.

Данные о межфазном натяжении, о влиянии на него температуры, поверхностной активности фенола в системе могут быть использованы в интерпретации механизма межфазного распределения фенолов в гидрофильных экстракционных системах, в оптимизации условий жидкостно-жидкостной экстракции и методики химического анализа с применением ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли фенол квалификации «х.ч.» («Merck», Германия), растворитель — ацетонитрил квалификации «о.с.ч. для ВЭЖХ» («Merck», Германия), воду бидистиллированную, высаливатель — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ квалификации «х.ч.».

Межфазное натяжение в системе определяли следующим образом: брали 100 мл воды или водного раствора фенола ($C = 0,60$ мг/л), подкисляли H_2SO_4 (2н) до pH 2—3, добавляли ~ 21 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 10 мл ацетонитрила и экстрагировали в делительной воронке на вибросмесителе в течение 15 мин. После образования двух фаз: водно-солевой (σ_1) и водно-органической (σ_2) определяли поверхностное натяжение.

Межфазное натяжение растворов рассчитывали по формуле Антонова [5]:

$$\sigma_{\text{мф.}} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (1)$$

Величины поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 были получены методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера по методике [6]. Для этого исследуемую жидкость наливали в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружается в нее, не более чем на 1 мм. Ячейку соединяли отводной трубкой с аспиратором и краном микроманометра. Устанавливали мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. После чего открывали кран аспиратора. В установке создавалось разрежение, в результате чего манометрическая жидкость поднималась в трубке. Сформировавшийся на конце капилляра пузырек воздуха при достижении $\Delta p_{\text{макс}}$ пробивал поверх-

ностный слой. В этот момент давление в системе снижалось, манометрическая жидкость опускалась, затем в результате образования нового пузырька она снова поднималась, что вызывало колебание уровня манометрической жидкости. Для уменьшения пульсации жидкости в измерительной трубке добивались равномерного проскока пузырька с интервалом 20—30 с. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулировали путем изменения скорости вытекания воды из аспиратора. Применение прибора Ребиндера хорошо минимизирует ошибки, обусловленные возможным изменением состава смешанного растворителя из-за испарения, кроме этого прибор позволяет термостатировать ячейку (в отличие от типовых сталагмометров) с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$ в термостатах с водным теплоносителем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСУЖДЕНИЕ

В работе [7] исследованы изотермы поверхностного натяжения от состава бинарных смесей растворителей, используемых в качестве подвижной фазы в различных вариантах ВЭЖХ, и в качестве экстрагентов в жидкостно-жидкостной экстракции (рис. 2). Показано, что для них характерна неаддитивность поверхностного натяжения σ от состава бинарной смеси. Компьютерный анализ показал, что изотермы поверхностного натяжения бинарных систем $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ адекватно описываются модифицированными полиномиальными уравнениями:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + B\sigma_1\varphi_2 + (C\sigma_2 - B\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2 + (\sigma_2 - C\sigma_2)\varphi_2^3, \quad (2)$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение смеси, σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение чистых растворителей, B и C — эмпирические коэффициенты, φ_2 — объемная доля более «активного» растворителя.

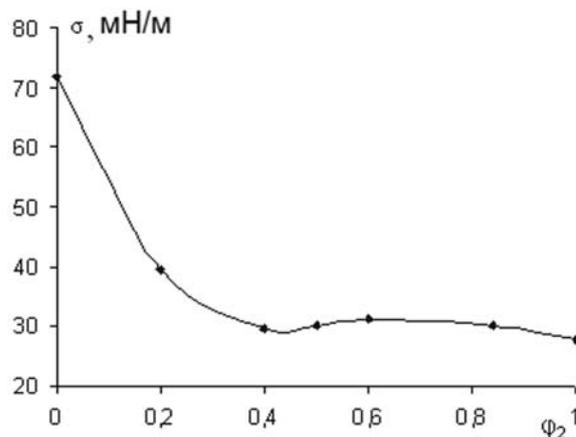


Рис. 2. Зависимость σ_{12} от φ_2 в бинарной системе: «вода — ацетонитрил» при 298 К.

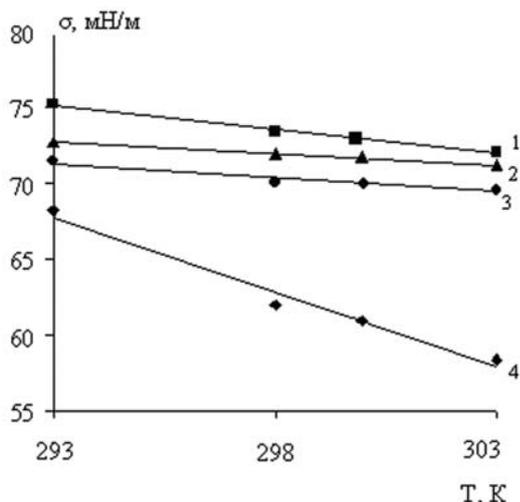


Рис. 3. Влияние температуры на поверхностное натяжение воды, водно-солевой фаз: 1 — водно-солевая фаза без фенола; 2 — чистая вода; водно-солевая фаза без фенола; 3 — водный раствор фенола (0,60 мг/л); 4 — водно-солевая фаза в присутствии фенола.

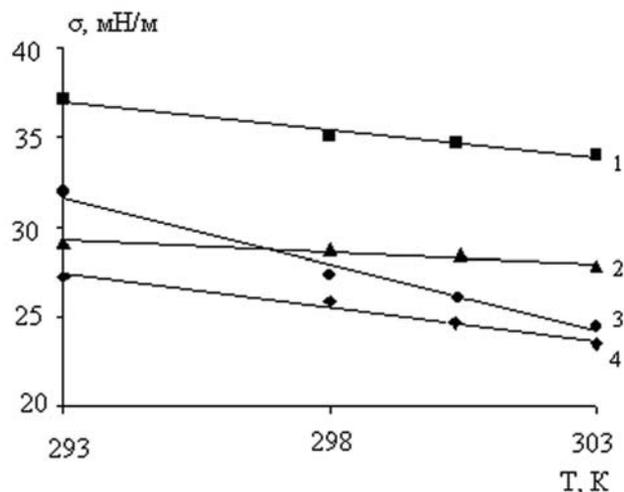


Рис. 4. Влияние температуры на поверхностное натяжение ацетонитрила, водно-ацетонитрильной фазы: 1 — водно-ацетонитрильная фаза без фенола; 2 — чистый ацетонитрил; 3 — водно-ацетонитрильная фаза в присутствии фенола; 4 — ацетонитрильный раствор фенола (0,012 мг/л).

Для уравнения (2) установлены граничные условия: при $\varphi_2 = 1$ $\sigma_{12} = \sigma_2$, при $\varphi_2 = 0$ $\sigma_{12} = \sigma_1$. Для системы «вода — ацетонитрил» при 298 К найдено: $\sigma_1 = 71,76$; $\sigma_2 = 27,86$; $B = -2,906$; $C = 7,138$.

На рис. 3 представлены зависимости поверхностного натяжения водной, водно-солевой фаз от температуры в присутствии и отсутствии в системе фенола. На рис. 4 приведены аналогичные зависимости для чистого ацетонитрила, водно-ацетонитрильной фаз. Из этих графиков следует, что поверхностное натяжение во всех случаях плавно уменьшается при повышении температуры в изученном диапазоне 293—303 К. В табл. 2 представлены найденные температурные зависимости.

Из полученных результатов видно, что добавка в систему фенола приводит к уменьшению поверхностного натяжения, т.е. фенол проявляет свою поверхностную активность в жидкой среде. На рис. 5 приведены результаты измерения межфазного натяжения в присутствии и отсутствии фенола в экстракционной системе, из которых видно, что добавки в систему фенола приводят к изменению параметров межфазных взаимодействий на границе раздела фаз жидкость-жидкость.

Установлено, что изменение температуры практически одинаково влияет на растворимость фенола как в ацетонитриле, так и в водно-солевой фазе, следовательно, коэффициенты распределения фенола в этом интервале температур существенно не изменяются.

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты температурных зависимостей $\sigma = a + bT$

Система	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
1	81,5	-0,32	0,99
2	75,9	-0,16	0,99
3	75,2	-0,19	0,94
4	87,4	-0,98	0,98
5	43,2	-0,31	0,96
6	31,8	-0,13	0,92
7	46,6	-0,75	0,98
8	34,9	-0,38	0,97

Примечание: 1 — водно-солевая фаза без фенола; 2 — чистая вода; водно-солевая фаза без фенола; 3 — водный раствор фенола (0,60 мг/л); 4 — водно-солевая фаза в присутствии фенола; 5 — водно-ацетонитрильная фаза без фенола; 6 — чистый ацетонитрил; 7 — водно-ацетонитрильная фаза в присутствии фенола; 8 — ацетонитрильный раствор фенола (0,012 мг/л); *R*² — степень аппроксимации.

Данные о закономерностях межфазного распределения фенолов в гидрофильных бинарных растворителях позволяют усовершенствовать стадию пробоподготовки для экстракционно-хроматографических методик определения низших фенолов и фенольных антиоксидантов из твердых и жидких матрицах.

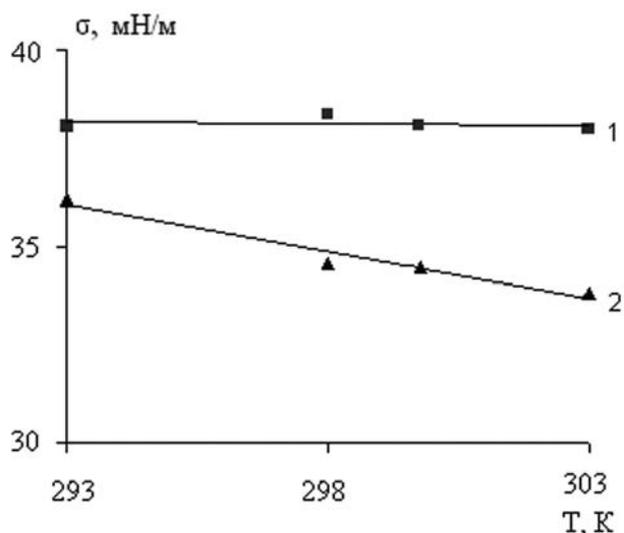


Рис. 5. Влияние температуры на межфазное натяжение в системе водно-ацетонитрильной фазы — водно-солевой раствор: 1 — без добавки в системе фенол; 2 — в присутствии в системе фенола.

Фенолы используются, как известно, в качестве мономеров для производства отделочных строительных материалов и стабилизаторов высокомолекулярных соединений. Наибольшую экологическую опасность представляют строительные и отделочные материалы на полимерной основе, полученные методом поликонденсации фенолов и оксосоединений (фенолформальдегидные смолы и их аналоги), содержащие свободные низшие фенолы и выделяющие их в окружающую среду в процессе эксплуатации. В результате деструкции таких материалов вредные химические вещества могут выделяться в количествах превышающих ПДК [8].

Для определения фенолов в рулонных, плиточных отделочных материалах на полимерной основе нами разработаны экстракционно-хроматографические методики анализа, схема одной из них представлена на рис. 6. При разработке этих методик учитывались свойства межфазных границ рассмотренных гетерогенных систем.

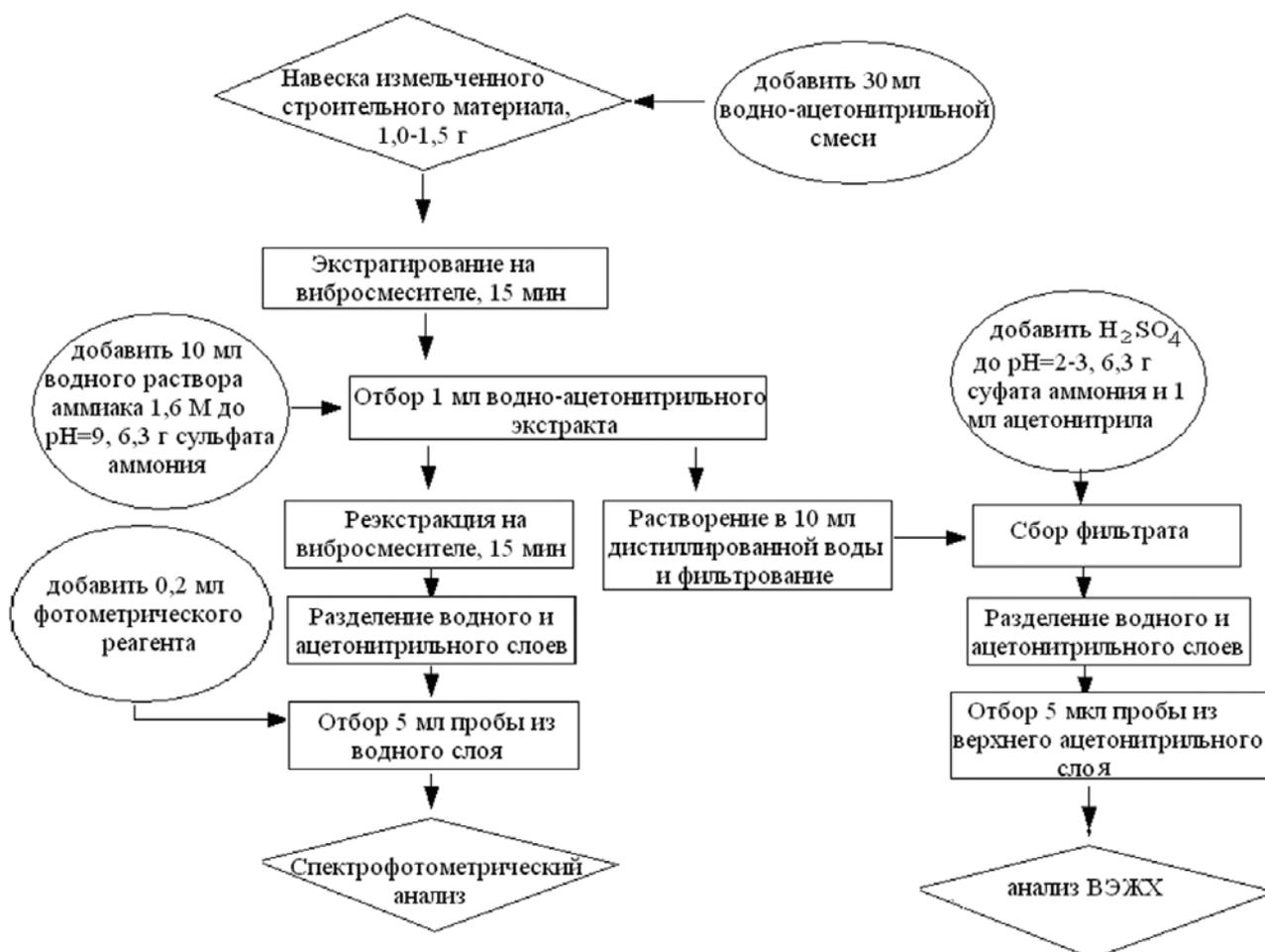


Рис. 6. Единая блок-схема экстракционной пробоподготовки полимерсодержащих строительных материалов для спектрофотометрической и хроматографической методик определения фенолов УФ-детектированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Григорьев А.М. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 599—602.
2. Хорохордина Е.А., Бочарникова И.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В. // Строительные материалы. 2007. № 10. Приложение Архитектура. № 9. С. 28—30.
3. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А. // Журн. физич. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 438—441.
4. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитонова Л.А. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 514—518.

5. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1985. 216 с.
6. Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Рудаков О.Б., Подолина Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 332—338.
7. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А. // Журн. физич. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 438—441.
8. Жукова В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1993. 23 с.
9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.

Хорохордина Елена Алексеевна — ассистент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: robi@vmail.ru

Черепашин Александр Михайлович — аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Дубова Инна Владимировна — аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Horo chordina Elena A. — assistant of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Rudakov Oleg B. — professor, chief of chemistry department, Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: robi@vmail.ru

Cherepashin Alexander M. — the post-graduate student of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Dubova Inna V. — the post-graduate student of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

СКЛОННОСТЬ ЛАТУНЕЙ К ОБЕСЦИНКОВАНИЮ В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2009 Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 01.11.2009 г.

Аннотация. Одновременное наблюдение за потенциалами индикаторного медного и латунного электродов при введении в хлоридную среду ионов меди путем растворения вспомогательного медного электрода позволяет установить начало псевдоселективного растворения латуни при определенных концентрациях продуктов окисления меди. Установлены оптимальные условия применения этого метода.

Ключевые слова: латуни, α - и β -фазы, медь, обесцинкование, потенциал, механизм.

ВВЕДЕНИЕ

Латуни подвергаются специфическому разрушению — обесцинкованию, в результате которого цинковая составляющая окисляется и переходит в раствор, а медная составляющая образует на поверхности латуни слой из мельчайших кристалликов. И хотя при этом латунное изделие практически сохраняет свою форму, механическая прочность его снижается. О наличии обесцинкования латуни можно судить визуально, наблюдая за цветом поверхности латуни. Она покрывается мелкодисперсной медью, имеющей цвет «свежеосажденной» меди. Такой способ крайне субъективен и поэтому ненадежен. Известен способ определения обесцинкования латуни по химическому анализу коррозионной среды на медь и цинк, но его осуществление не всегда возможно и требует высокочувствительных методов анализа. В связи с этим актуальна разработка простого и доступного метода определения обесцинкования латуни в лабораторных условиях. В [1] было предложено использовать значение электродного потенциала латуни в сравнении с потенциалом чистой меди в растворах, содержащих ионы Cu^+ , для определения склонности латуни к обесцинкованию. В настоящей статье развиты теоретические основы этого метода и проведена экспериментальная проверка его для латуни различного фазового и химического состава.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Механизм анодного растворения α - и β -фаз системы медь — цинк в хлоридных средах описан

в [1—5], согласно которому начальное селективное растворение цинка приводит к созданию поверхностного слоя с исходной кристаллической структурой, обогащенной медью и неравновесными вакансиями. Последние вызывают напряжение в кристаллической структуре этого слоя, обуславливают повышение свободной энергии атомов меди, или иначе говоря, повышают их термодинамическую активность. По этой причине окисление меди из этого поверхностного слоя происходит при электродных потенциалах, которые заметно отрицательнее, чем равновесный потенциал чистой меди при той же концентрации ионов меди.

Анодное растворение как чистой меди, так и меди с поверхности латуни, идет до степени окисления +1 и с формированием, в конечном счете, прочных комплексов типа CuCl_2^- [6]. Образующиеся при их диссоциации ионы Cu^+ вступают в равновесную реакцию с медью:



и определяют ее потенциал. В случае латуни потенциалопределяющая реакция имеет другой вид:



где $\text{Cu}^*(\text{спл})$ — атомы меди в поверхностном слое латуни с повышенной активностью, образовавшиеся в результате селективного растворения цинка. Из-за повышенной активности $\text{Cu}^*(\text{спл})$ квазиравновесный потенциал латуни оказывается более отрицательным, чем равновесный потенциал меди в собственной фазе при той же концентрации ионов меди. Это обстоятельство вызывает восстановление Cu^+ , предварительно образовавшихся при

анодном окислении латуни, в собственную фазу. Возможность и скорость этого процесса зависит от химического и фазового состава латуней, химического состава коррозионной среды, температуры и т.п. Если эта реакция имеет место, то ионы меди выступают как дополнительный деполяризатор коррозионного процесса, поэтому скорость коррозии латуни возрастает, что определяет опасность обесцинкования.

При восстановлении Cu^+ их концентрация в приэлектродном слое раствора уменьшается, и поэтому квазиравновесный потенциал латуни должен смещаться в отрицательную сторону. По этому признаку можно судить о наличии обесцинкования латуни.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использованы специально приготовленные по [7] α -латунь Cu_{25}Zn , β -латунь Cu_{48}Zn , и $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn . Цифры указывают атомный процент цинка в сплаве. В качестве коррозионной среды применяли хлоридный раствор, т.к. в нем наблюдали наиболее сильное обесцинкование латуней [5]. Растворы готовили из соли NaCl «ХЧ», ГОСТ 4233-77, и дистиллированной воды.

Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой со степенью зернистости от 1000 до 10000, затем шлифовали на фильтровальной бумаге и промывали дистиллированной водой. После этого его обезжировали оксидом магния, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

При коррозионных испытаниях растворы аэрировались воздухом, предельный ток по кислороду составлял $4 \cdot 10^{-4}$ А/см². При изучении анодного растворения латуней растворы деаэрировались путем продувания в них очищенного аргона. Это проводилось в электрохимической ячейке в течение 2 часов перед погружением электрода. Предельный ток по кислороду в таких опытах был не больше $8 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-6}$ А/см². Потенциал электрода был измерен относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ($\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$) и пересчитывался относительно стандартного водородного электрода.

Методика эксперимента состояла в том, что после погружения исследуемого и индикаторного электрода в подготовленную среду на вспомогательный медный электрод задавали анодный ток, равный 2 мА. При этом одновременно измеряли

потенциалы латунного и медного индикаторного электрода. Поскольку индикаторный медный электрод обратим по отношению к ионам Cu^+ , изменения концентрации их при восстановлении отражалась на значениях потенциала этого электрода. Исследование проводили в растворе 0,5М NaCl + 0,01М HCl . Латунь выдерживали в растворе в течение 5—10 мин. После этого на вспомогательный медный электрод подавали анодный ток, включали перемешивание магнитной мешалкой и следили за изменением потенциалов латунного и индикаторного электродов. Для измерения потенциалов применяли иономер универсальный ЭВ-74. Потенциал рассчитывается относительно потенциала нормального водородного электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что потенциал медного индикаторного электрода при введении в рабочий раствор ионов Cu^+ путем анодной поляризации вспомогательного медного электрода смещается в положительное направление. Зависимость $E-\lg t$ (кривая 1) имеет линейный вид с углом наклона $0,060 \pm 0,005$ В, что говорит о равновесности потенциала, определяемого реакцией (1). В случае α -латуни эта зависимость (кривая 2) также линейна и имеет наклон $0,060 \pm 0,005$ В, что подтверждает квазиравновесие (2). Однако эта зависимость смещена в сторону отрицательных потенциалов из-за увеличения активности атомов меди на поверхности латуни, благодаря повышенной концен-

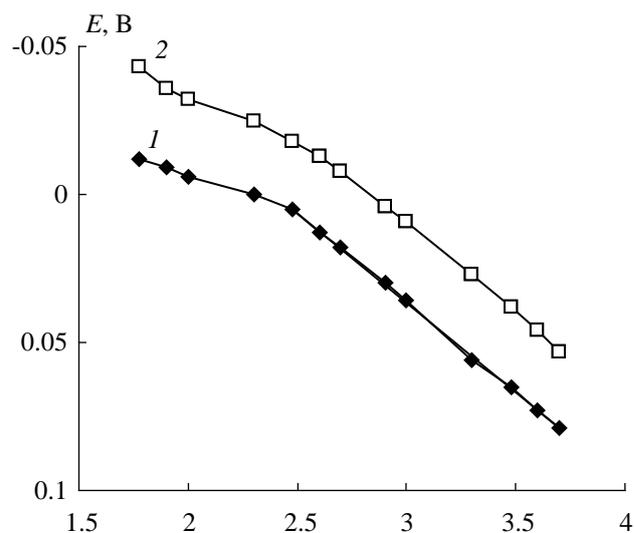


Рис. 1. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и α -латуни Cu_{25}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2$ мА).

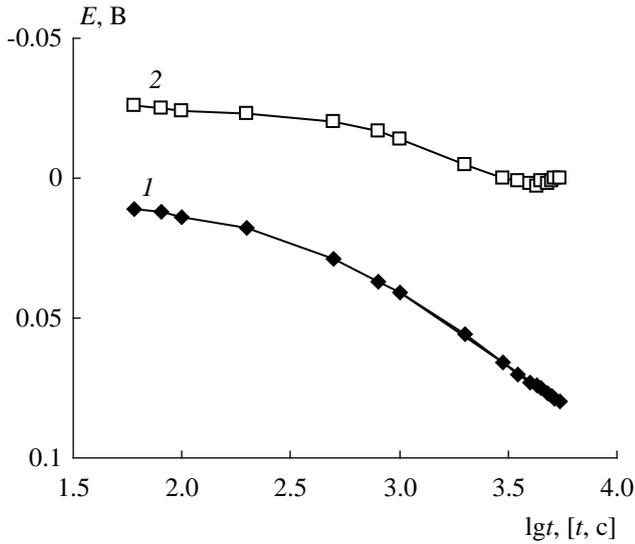


Рис. 2. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и β -латуни Cu_{48}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2 \text{ mA}$).

трации вакансий, образовавшихся вследствие селективного растворения цинка. При анодной поляризации вспомогательного медного электрода в рабочем растворе устанавливается концентрация ионов Cu^+ , определяемая константой нестойкости комплекса типа CuCl_2^- . Зависимости потенциалов меди и латуни от времени в этом случае представляются уравнениями:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0,059 \lg \frac{I}{nFV} + 0,059 \lg t \quad (3)$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^+(\text{n})} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0,059 \lg \frac{I}{nFV} + 0,059 \lg (t/\alpha_{\text{Cu}^+}) \quad (4)$$

где α_{Cu^+} — активность меди в поверхностном слое латуни.

Вычитая из уравнения (3) уравнение (4), находим активность атомов меди на поверхности латуни:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^+(\text{n})} = 0,059 \lg \alpha_{\text{Cu}^+}$$

Для α -латуни Cu_{25}Zn эта активность атомов меди равен 2,51, а для β -латуни Cu_{48}Zn — 5,25. Более отрицательный потенциал латуни по сравнению с медью обуславливает восстановление Cu^+ на поверхности латуни. Однако в случае α -латуни активность меди не столь велика и электродный потенциал не столь отрицателен чтобы преодолеть торможение образование зародышей металлической меди, поэтому концентрация меди в приэлек-

тродном слое остается без изменения и зависимости $E - \lg t$ для меди и α -латуни параллельны.

В случае β -латуни Cu_{48}Zn (рис. 2) активность меди на поверхности электрода еще больше возрастает ($\alpha_{\text{Cu}^+} = 5,25$) из-за значительного обесцинкования. Потенциал β -латуни существенно сдвигается в отрицательную сторону, поэтому начинается процесс восстановления Cu^+ . Уменьшение концентрации меди в приэлектродном слое раствора вызывает снижение электродного потенциала. Иначе говоря, расстояние между кривыми 1 и 2 возрастает, и это служит признаком наличия обесцинкования β -латуни. Такой же эффект наблюдается при испытании $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn , содержащей 38% Zn (рис. 3).

Может быть реализован другой вариант испытаний на обесцинкования латуней. В рабочий раствор напускается определенное количество ионов Cu^+ . Это достигается анодным растворением вспомогательного медного электрода в условиях, исключающих контакт исследуемых электродов с атмосферой. После погружения исследуемого и индикаторного электродов в коррозионную среду регистрируют временную зависимость их потенциалов. Потенциал на латуни во времени смещается в отрицательную сторону, так как концентра-

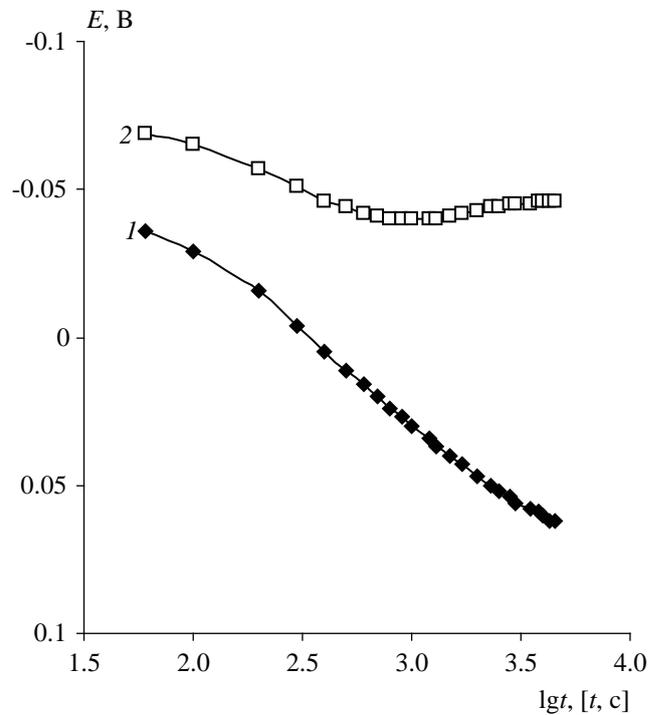


Рис. 3. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2 \text{ mA}$).

ция ионов меди в приэлектродном слое уменьшается за счет их восстановления (кривая 2, рис. 4). Потенциал же индикаторного электрода лишь незначительно дрейфует в том же направлении, ибо изменение концентрации Cu^+ в объем рабочего раствора будет мала.

Увеличить чувствительность предлагаемого метода для определения обесцинкования латуни можно предварительной деаэрацией рабочего раствора продуванием через него аргона, водорода или азота. На рис. 5 приведен результат испытания ($\alpha+\beta$)-латуни в деаэрированных растворах. Потенциалы индикаторного медного электрода как в аэрированных (рис. 3), так и в деаэрированных случаях (рис. 5) практически совпадают и наклон этих кривых равен $0,06 \pm 0,005$ В. Кроме того индикаторный электрод чувствительнее к обесцинкованию в деаэрированных условиях, чем в аэрированных. Кислород выступает как катодным деполяризатором и вызывает коррозию. Однако накопление продуктов коррозии также несколько нивелирует эффект от обесцинкования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциометрический метод определения начала обратного осаждения продуктов анодного растворения меди при обесцинковании латуни, состоящий в сравнении временных зависимостей электродных потенциалов исследуемой латуни и индикаторного медного электрода в растворе с

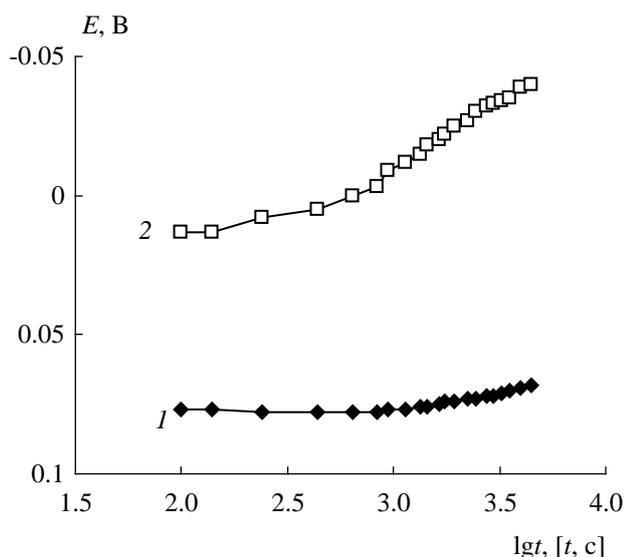


Рис. 4. Зависимость потенциалов медного индикаторного (1) и ($\alpha+\beta$)-латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при отключении тока ($I = 2$ мА) на вспомогательном медном электроде после его предварительной поляризации в течение 3600 сек.

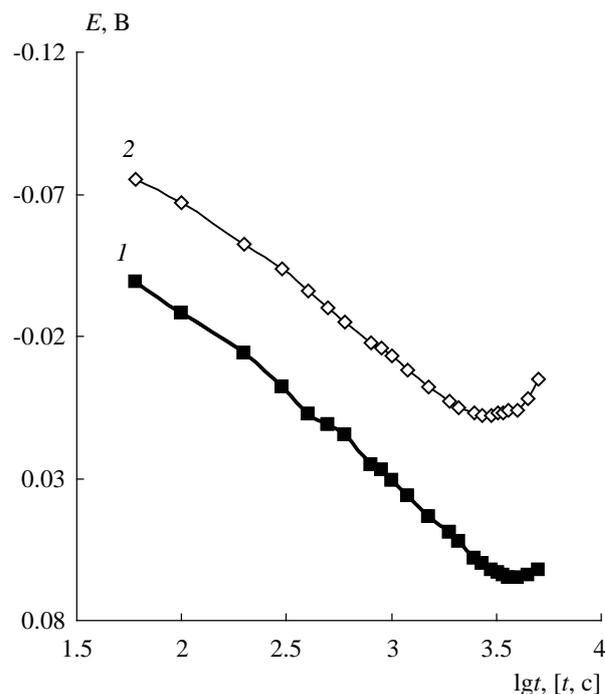


Рис. 5. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и ($\alpha+\beta$)-латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2$ мА) в деаэрированном растворе.

определенной концентрацией меди, может быть успешно применен на практике. Выбор рабочего раствора определяется природой коррозионной среды, в которой эксплуатируется конструкция из латуни. В настоящей работе было доказано, что данный метод применен для хлоридных подкисленных сред, где медь окисляется до +1 и потенциалы чистой меди и латуни в присутствии продуктов окисления меди обратимы. Чувствительность метода можно увеличить, проводя предварительную деаэрацию раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полунин А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1981. 138 с.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд. Воронеж. ун-та, 1988. 204 с.
3. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. // Журн. защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 258.
4. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Журн. электрохимия. 1979. Т. 15. № 6. С. 837.
5. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В. и др. // Журн. электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 477.
6. Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К., Клепинина Т.Н. // Журн. защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 477.

СКЛОННОСТЬ ЛАТУНЕЙ К ОБЕСЦИНКОВАНИЮ В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

7. Кондрашин В.Ю, Маршаков И.К. // Журн. защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.

8. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозии сплавов. Воронеж: Изд.во. Воронеж. ун-та.,1983. 166 с.

9. Справочник химика: химическое равновесие и кинетика свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.: Химия, 1965. С. 124.

Чан Фьонг Зунг — магистрантка 2 курса химического факультета кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 205-838; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 205-838; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-538

Tutukina Nina M. — the assistant, Voronezh State University Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538

Маршаков Игорь Кириллович — профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-538

Marshakov Igor K. — the professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538