

УДК 539.219:621.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРА В ПЛАСТИНАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2007 О.В. Александров, А.Е. Калядин

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 10.02.07

Вазработана модель внутреннего геттерирования за счет преципитации кислорода. Модель описывает три стадии термического отжига кремниевых пластин, выращенных методом Чохральского, с концентрацией кислорода от $5 \cdot 10^{17}$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см³. Основной модели является решение уравнения диффузии примеси кислорода в кремнии с учетом преципитации по модели Хэма. На каждой стадии внутреннего геттерирования получены распределения концентраций свободного и связанного кислорода, размеры преципитатов и их распределение по глубине. В качестве критерия эффективности внутреннего геттерирования выбрана суммарная площадь поверхности преципитатов.

ВВЕДЕНИЕ

В кремний, выращенный по методу Чохральского, кислород вводится в процессе роста кристалла с концентрацией от $5 \cdot 10^{17}$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см³. При термических отжигах происходит распад твердого раствора кислорода в кремнии с образованием преципитатов.

Преципитация кислорода лежит в основе формирования внутреннего геттера. Осаждение быстро диффундирующих загрязняющих примесей на кислородные преципитаты происходит во время охлаждения. За счет градиента концентрации загрязняющие примеси диффундируют из активных приповерхностных областей прибора или ИМС в пассивную область с внутренним геттером. Формирование внутреннего геттера обычно проводится в три этапа [1]. На первом этапе происходит создание приповерхностной зоны кремния, обедненной кислородом; этот этап проводится при повышенных температурах ($T \geq 1150^\circ\text{C}$). На втором этапе происходит формирование зародышей кислородных преципитатов; этот этап проводится при пониженных температурах (600 - 800^oC). На третьем этапе происходит рост кислородных преципитатов; этот этап проводится при средних температурах (900-1100^oC). Температурно-временные режимы всех трёх этапов формирования внутреннего геттера определяются обычно опытным путём.

Целью настоящей работы является разработка количественной модели всех трёх этапов формирования внутреннего геттера в пластинах кремния, выращенного по методу Чохральского.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Формирование внутреннего геттера в пластинах кремния с высоким содержанием кислорода можно описать с помощью уравнения диффузии для примеси свободного кислорода:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - P, \quad (1)$$

где t – время, x – глубина, отсчитываемая от поверхности пластины кремния, C – концентрация свободного кислорода, D – коэффициент диффузии кислорода в кремнии, P – скорость перехода кислорода в преципитаты (на первом этапе $P = 0$).

На первом этапе во время высокотемпературного отжига происходит испарение кислорода из пластины кремния наружу. Начальное распределение концентрации полагается однородным, $C(x,0) = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Решается задача обратной диффузии при связывающей границе на поверхности (при $x = 0$),

$$C(0,t) = 0. \quad (2)$$

На обратной стороне пластины (при $x = L$) полагается отражающая граница,

$$\frac{\partial C(L,t)}{\partial t} = 0. \quad (3)$$

На втором и третьем этапах происходит преципитация примеси кислорода. Граничными условия на втором и третьем этапах являлись условия отражения на обеих границах:

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial t} = \frac{\partial C(L,t)}{\partial t} = 0. \quad (4)$$

Чтобы учесть явление преципитации, в уравнение диффузии добавляют преципитационный член P . Знак минус перед преципитационным членом указывает на то, что свободная примесь убывает с ее захватом в преципитаты. В теории распада твердого раствора Хэма [2] преципитация контролируется диффузией, и преципитационный член имеет следующее выражение:

$$P(x, t) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot N_p \cdot r_p(x, t) \cdot [C(x, t) - C_{sol}], \quad (5)$$

где r_p - радиус преципитата, C_{sol} - предельная растворимость кислорода в кремнии,

$$C_{sol} = 9 \cdot 10^{22} \cdot \exp\left(\frac{-1.52}{kT}\right), \text{ см}^{-3}, N_p - \text{плотность}$$

преципитатов, имеющих критический радиус,

$$N_p = 0.15 \exp\left(\frac{2.65}{kT}\right), \text{ см}^{-3} \quad [3]. \text{ Согласно класси-}$$

ческой теории образования зародышей Кристианса [4] выражение для критического радиуса преципитата имеет вид:

$$r_c = \frac{2\sigma}{C_p kT \ln(C/C_{sol})}, \quad (6)$$

где, σ - свободная поверхностная энергия, $\sigma = 4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² для преципитатов SiO₂ в кремнии, C_p - концентрация кислорода в новой фазе SiO₂, $C_p = 4.4 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Предполагается, что растут только зародыши с радиусом больше критического, $r_p \geq r_c$, и что после зарождения плотность преципитатов не меняется.

Скорость роста преципитатов, согласно теории Хэма [2], описывается уравнением:

$$\dots, \quad (7)$$

Суммарное количество примеси в преципитатах C_{prec} можно найти с учетом того, что преципитаты имеют сферическую форму,

$$C_{prec} = \frac{4}{3} \cdot N_p \cdot \pi \cdot r_p^3 \cdot C_p, \quad (8)$$

Для решения дифференциального уравнения диффузии (1) с учетом преципитации (5)-(7) с начальными и граничными условиями (2)-(4) была составлена программа многоступенчатого геттерирования. Решения находилось конечно-разностным методом по неявной разностной схеме. В качестве критерия сходимости численного решения проверялось сохранение количества свободного

кислорода и связанного в преципитатах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРА

Создание обедненной кислородом зоны. На первом этапе термообработки решается задача обратной диффузии при связывающей границе на поверхности $C(0, t) = 0$. В кремнии, выращенной по методу Чохральского, кислород изначально равномерно распределен по пластине с концентрацией около $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см³. В процессе первого этапа термообработки происходит диффузия кислорода наружу и образование приповерхностной зоны с пониженным содержанием кислорода (рис. 1). Приповерхностная область, в которой значения концентрации кислорода меньше соответствующей предельной растворимости C_{sol} (рис. 2), именуют «чистой» зоной. Размеры чистой зоны можно изменять, увеличивая температуру отжига (см. рис. 1), время отжига, а также температуру третьего этапа отжига.

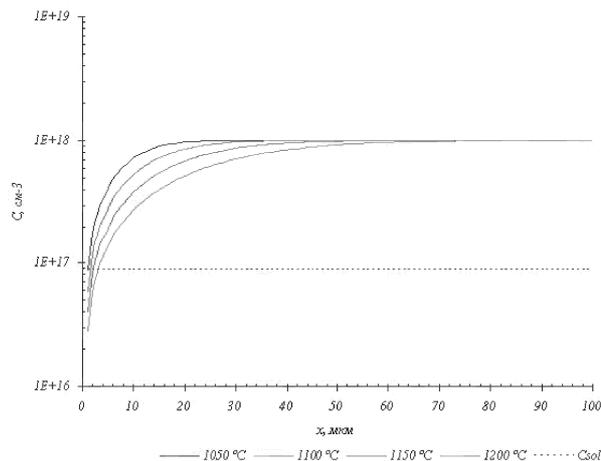


Рис. 1. Распределение концентрации свободного кислорода по глубине пластины после первого этапа ($t = 4$ час). Пунктиром соответствующего цвета показаны предельные растворимости при температурах 950 °C, 1000 °C, 1050 °C.

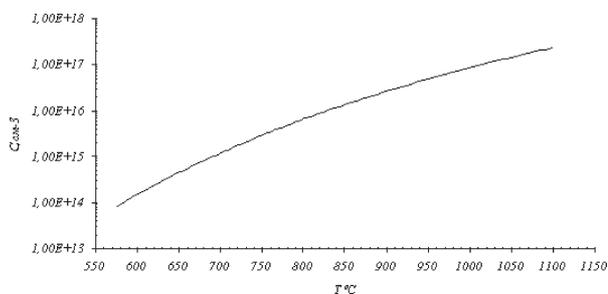


Рис. 2. Зависимость предельной растворимости кислорода в кремнии от температуры.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРА В ПЛАСТИНАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

В задаче моделирования для всех последующих этапов термообработки была выбрана температура первого этапа термообработки $T = 1100^\circ\text{C}$ и время $t = 7$ час, что дает возможность формировать относительно чистую зону шириной около 8 мкм.

Формирование зародышей преципитатов.

Второй этап происходит при условии отражающей границы (4) на обеих поверхностях пластины. Температура отжига составляет обычно $600\text{--}800^\circ\text{C}$, при этом разность предельной растворимости и концентрации свободного кислорода весьма высока, поэтому созданные условия приводят к возникновению кислородных преципитатов.

Согласно теории Кристианса [4], кислородные зародыши возникают мгновенно. Плотность зародышей зависит от температуры отжига, как показано на рис. 3.

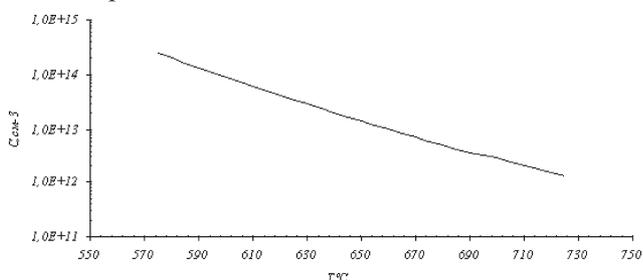


Рис. 3. Зависимость плотности преципитатов от температуры.

Начальный радиус зародыша определяется отношением концентраций свободного кислорода и предельной растворимости - чем ближе значение концентрации свободного кислорода к предельной растворимости при данной температуре, тем выше значение начального радиуса. В обедненной зоне концентрация свободного кислорода падает, и значения начальных радиусов у поверхности больше (рис. 4).

Зародыш преципитата разрастается за счет поглощения свободного кислорода. Скорость рос-

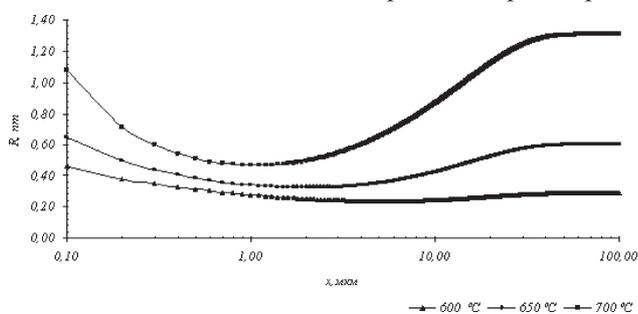


Рис. 4. Распределение значений радиуса преципитата по глубине пластины после второго этапа отжига в течение 10 ч при температурах: 600°C , 650°C и 700°C .

та зародыша (7), согласно теории Хэма [2], лимитируется диффузией. При высоких температурах рост преципитатов в объеме пластины происходит быстро за счет высокой концентрации свободного кислорода. В чистой зоне у поверхности свободного кислорода меньше и рост замедлен. Приток свободного кислорода замедлен при более низкой температуры отжига. Изменение распределения свободного кислорода слабо заметно. С течением времени и при увеличении температуры радиусы преципитатов в объеме увеличивается и превышают размеры радиусов в чистой зоне.

Сильное повышение температуры второго этапа нежелательно из-за уменьшения плотности преципитатов, и соответственно эффективности геттера. Основной задачей второго этапа является формирование преципитатов с достаточной плотностью, а длительные времена второй стадии стабилизируют преципитаты, не влияя на быстрый рост преципитатов на третьем этапе.

Рост преципитатов. На третьем этапе при температурах отжига $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ происходит быстрый рост преципитатов в объеме пластины (рис. 5). В приповерхностной зоне, где концентрация свободного кислорода меньше, преципитаты вместо роста растворяются, образуя зону чистую от преципитатов (см. рис. 5). Изменение температуры третьего этапа влияет на качество геттерирования. При низких температурах чистой зоны не возникает, а при температуре 950°C (см. рис. 5) у поверхности остаются нерастворенные преципитаты, которые при дальнейших термообработках могут испортить элементы прибора или ИМС.

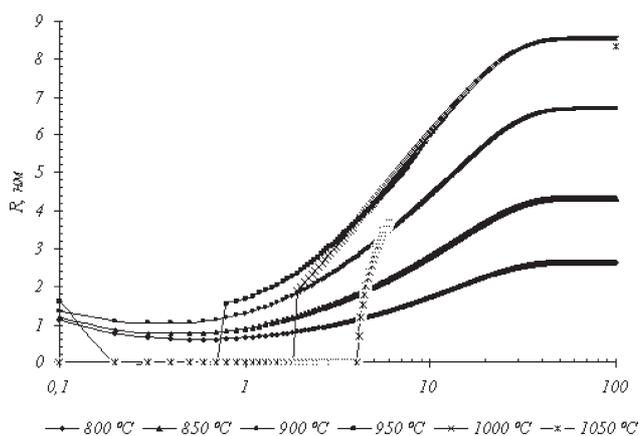


Рис. 5. Распределение значений радиуса преципитатов по глубине пластины после третьего этапа отжига в течение 2 ч при температурах: 800°C , 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C , 1050°C и температуре второго этапа 700°C в течение 10 ч.

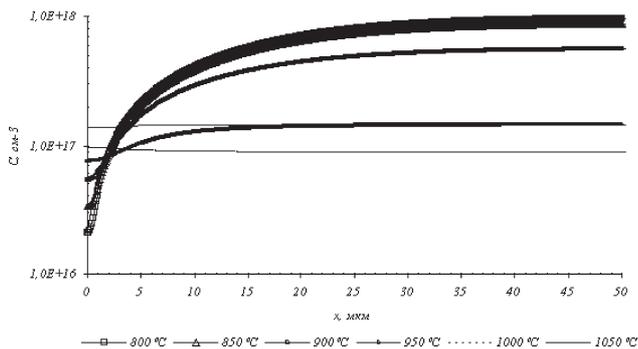


Рис. 6. Распределение свободного кислорода по глубине пластины после третьего этапа отжига в течение 2 ч при температурах: 800, 850, 900, 950, 1000, 1050⁰С и температуре второго этапа 700⁰С в течение 10 ч.

Распределение свободного кислорода (рис. 6) изменяется в зависимости от температуры третьего этапа. При низких температурах ($T \leq 850^{\circ}\text{C}$) распределение кислорода изменяется мало (см. рис. 6), но с повышением температуры рост преципитатов ускоряется, и падение концентрации в объеме становится всё более заметным.

При наибольшей температуре отжига 1050⁰С концентрация свободного кислорода несколько больше, чем при 1000⁰С из-за того, что при высоких температурах возрастает растворимость кислорода, а рост преципитатов обусловлен разностью предельной растворимости и концентрации свободного кислорода.

Эффективность геттерирования. В качестве эффективности геттерирования нами предложено использовать суммарную площадь поверхности преципитатов, определяемую произведением радиуса на плотность преципитатов, $R \cdot N_p$. Из-

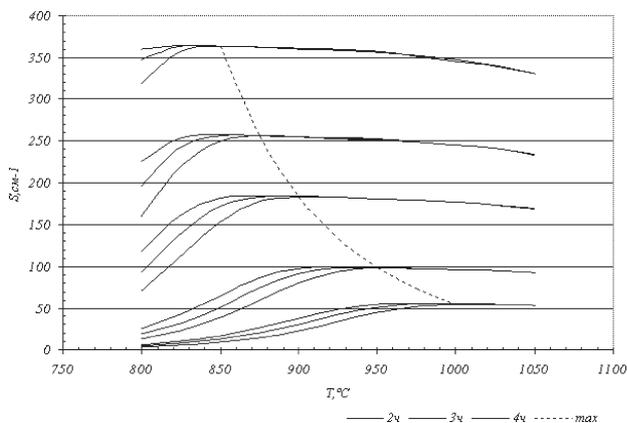


Рис. 7. Зависимость суммарной площади преципитатов от температуры третьего этапа при температурах второго этапа: 575, 600, 625, 675, 725⁰С.

менение температуры второго этапа сильно влияет на плотность преципитатов, а третий этап на размеры. На рис. 7. проиллюстрировано влияние температуры третьего этапа при различных температурах и временах второго этапа.

Как видно из рисунка, все зависимости имеют максимум. Увеличение суммарной площади при начальном увеличении температуры третьего этапа до максимума, определяется простым ростом преципитатов и зависит от времени третьего этапа.

Значение плотности преципитатов на третьем этапе определяется только вторым этапом, следовательно уменьшение суммарной площади после прохождения максимума вызвано уменьшением радиуса преципитатов за счет повышения температуры третьего этапа.

Максимальные значения суммарной поверхности преципитатов имеют зависимости с низкой температурой второй стадии 575⁰С.

Если сопоставить температуры второго и третьего этапа при времени третьего этапа больше 2 час (пунктир на рис. 7), то получаем прямолинейный график зависимости температур для максимального значения суммарной площади (рис. 8). Этот график иллюстрирует минимальную температуру третьего этапа, при которой возрастание суммарной площади происходить больше не будет. Повышая температуру выше заданной графиком, можно изменять ширину чистой зоны.

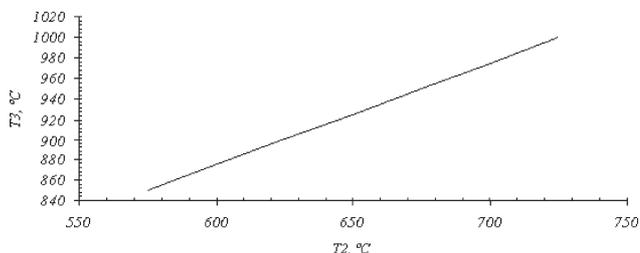


Рис. 8. Зависимость температур третьего этапа от второго для получения, максимальной суммарной поверхности преципитатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная модель позволяет рассчитывать оптимальные температурно-временные режимы формирования внутреннего геттера с учётом конкретных конструктивно технологических параметров приборов и ИМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Том 1. / Пер. с англ. под ред. Э.П. Дома-

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРА В ПЛАСТИНАХ КРЕМНИЯ,
ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО**

- шевской. // Воронеж. Изд-во «Водолей». 2004. 982 с. *ко О.В.* // Физика и техника полупроводников. 1999.
2. *Nam F.S.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 10. Т. 33. Вып. 11. С. 1281-1286.
Р. 1518-1525. 4. *Дж. Кристиан.* Теория превращений в ме-
3. *Булярский С.В. Светухин О.В. Приходь-* таллах и сплавах. // М. Мир. 1978. 570 с.

УДК 546.86.681:538.973

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2007 В.В. Арбенина, А.А. Мармалюк¹, Д.Е. Арбенин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,
¹ООО “Сигм Плюс”

Поступила в редакцию 10.02.07

Проведено исследование процесса травления слоев металлизации, сформированных на гетероструктуре GaAs/AlGaAs/GaAs, в жидких травильных композициях с применением метода симплекс-решеточного планирования. Разработан программный комплекс для обработки результатов эксперимента, проведена оптимизация соотношения компонентов в трехкомпонентной травильной композиции состава $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})$ и подобраны условия, позволяющие с приемлемой для технологического процесса скоростью удалять однослойную металлизацию при создании мезаструктур.

Доказана возможность эффективного использования метода жидкостного химического травления в технологии лазерных диодов.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры (ГС) GaAs/AlGaAs/GaAs с квантовыми ямами, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии, применяются для создания лазерных диодов, работающих в ИК-области спектра. При формировании контактов металлические слои Au, Pt, Ti, Ni, входящие в систему многослойной металлизации, наносят на подконтактный слой GaAs методами термовакуумного напыления и/или магнетронного распыления. Металлизация создается после завершения процесса формирования полупроводниковой ГС, поэтому при создании лазерных диодов полосковой конструкции требуется контролируемое удаление слоев металлизации при создании мез. В этом случае метод жидкостного химического травления (ЖТ) может служить хорошей альтернативой применяемому в настоящее время методу ионно-химического травления, благодаря более мягкому воздействию на ГС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основная задача, которую требуется решить для эффективного использования метода ЖТ в технологии создания лазерных диодов – контролируемое удаление тонких металлических слоев толщиной 500-4000 Å с поверхности подконтактного слоя ГС. В связи с этим к процессу травления предъявляются следующие требования: 1) достаточно

высокая скорость для сокращения длительности процесса травления; 2) высокая воспроизводимость для обеспечения контролируемого снятия слоев заданной толщины; 3) отсутствие селективного воздействия на полупроводниковую пластину, чтобы ее поверхность после травления была пригодной для дальнейших операций планарной технологии; 4) минимизация вредного воздействия на оператора, возможность утилизации травильных отходов; доступность компонентов травителя, что важно при больших объемах производства.

В работе исследовались травильные композиции, в состав которых входят неорганические кислоты (HNO_3 , HCl , HF), органические спирты (глицерин, этиленгликоль) или силиконовое масло. Ход процесса травления контролировался с помощью оптического микроскопа МИМ-7 и сканирующего электронного микроскопа JSM-840A в режиме вторичной электронной эмиссии, позволяющем при исследовании поверхности образцов регистрировать как композиционный, так и топографический контрасты. Анализ состава поверхности образцов после травления осуществляли методом Оже-электронной спектроскопии.

Была выявлена зависимость кинетики химического травления от состава, соотношения компонентов и способа приготовления травильной композиции, а также от характеристик границы раздела металл/полупроводник [1,2]. Установлено,

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs ...

что роль органического компонента заключается не только в замедлении скорости диффузии реакционноактивных компонентов в травильном растворе, но и в участии в химической реакции на поверхности твердотельного образца, что приводит к образованию хелатных комплексов с атомами металла и облегчает перевод трудно растворимых металлов в растворимые комплексные соединения. Влияние способа приготовления травильного раствора на скорость травления вероятнее всего вызвано различием в химизме реакций, протекающих в растворе при различных условиях приготовления и времени выдержки травильной композиции перед началом травления.

Подбор соотношения компонентов в травильной композиции. При использовании 3-компонентной травильной композиции подбор оптимального соотношения компонентов методом однофакторного эксперимента процесс очень трудоемкий. При изменении концентрации одного из компонентов меняются не только концентрации других компонентов, но и вязкость раствора, и как следствие, скорости химических реакций и диффузионных процессов. Поэтому оптимизацию состава травителя проводили ме-

тодом симплекс-решеточного планирования (СРП) [3]. Для получения удовлетворительного приближения использовали симплекс-решеточные планы не ниже 4-го порядка, которые позволяют выявить взаимное влияние компонентов травителя на процесс травления. Расположение экспериментальных точек в этом случае представляет {3,4}-решетку на симплексе, число коэффициентов в уравнении функции отклика равно 15. Количественными характеристиками служили скорость травления металлического слоя ($V_{тр}$) и качество поверхности ГС после травления, для оценки которого использовали ранжирование.

Программный комплекс (ПК) для обработки результатов эксперимента. Для обработки экспериментальных данных по методу СРП была разработана компьютерная программа (язык программирования Pascal, среда программирования Borland Delphi). На рис. 1 представлен расчетный модуль ПК с введенными экспериментальными данными, полученными при исследовании процесса травления межфазной границы Au/GaAs.

Программный комплекс позволяет: проводить расчеты коэффициентов функции отклика, пересчитывать значения квазикомпонентов в значения ис-

Точка	Скорость	X1	X2	X3
1	5	0,9	0	0,1
2	2	0,1	0,8	0,1
3	46	0,1	0	0,9
12	15	0,5	0,4	0,1
13	13	0,5	0	0,5
23	18	0,1	0,4	0,5
1112	8	0,7	0,2	0,1
1222	4	0,3	0,6	0,1
1113	10	0,7	0	0,3
1333	50	0,3	0	0,7
2223	8	0,1	0,6	0,3
2333	62	0,1	0,2	0,7
1123	33	0,5	0,2	0,3
1223	33	0,3	0,4	0,3
1233	56	0,3	0,2	0,5

B1	B23
5	-170,666666666667
B2	D12
2	-130,666666666667
B3	D13
46	296
B12	D23
46	330,666666666667
B13	C1123
-50	581,333333333333
B23	C1223
-24	808
G12	C1233
13,3333333333333	850,666666666667
G13	
-104	

Поиск точек

Выполнено: 100 %
 Времени прошло: 0:00:11 с
 Времени осталось: 0:00:00 с
 Точек найдено: 5

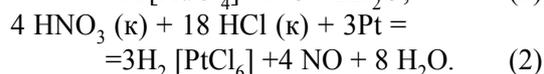
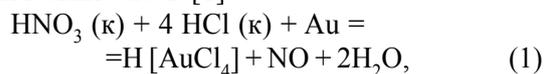
Поиск окончен

Рис. 1. Расчетный модуль программного комплекса для обработки результатов эксперимента по травлению, проводимому по планам СРП.

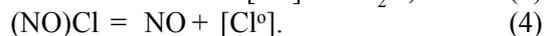
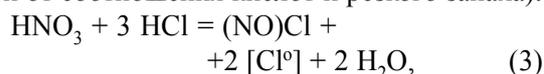
ходных компонентов при работе на локальном симплексе, проводить проверку адекватности полученного уравнения, рассчитывать значения функции отклика для любой точки симплекса с заданной точностью, осуществлять поиск точек на симплексе по заданному значению функции отклика, проводить графические построения проекций линий равных значений функции отклика на плоскости концентрационного треугольника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для травления слоев Au и Pt, нанесенных на ГС GaAs/AlGaAs/GaAs, была выбрана травильная композиция, содержащая HNO₃, HCl и глицерин C₃H₄(OH). При взаимодействии смеси азотной и соляной кислот с Au и Pt в результате окисления атомов металла образуются устойчивые ионы [AuCl₄]⁻¹ и [PtCl₆]⁻², что приводит к растворению металлических слоев [1]:



Выбранный способ подготовки травильной композиции: азотная и соляная кислоты смешивались в заданном соотношении, полученная смесь выдерживалась 2 часа, затем добавляли глицерин и проводили травление. При взаимодействии неорганических кислот идут реакции с образованием хлорида нитрозила и выделением атомарного хлора (реакции сопровождаются появлением у раствора желтой окраски различной интенсивности в зависимости от соотношения кислот и резкого запаха):



Растворение золота и образование тетрахлораурата (III) водорода происходит в результате воздействия на металлический слой атомарного хлора в момент выделения:



В случае, когда до смешивания с глицерином устанавливается равновесие в реакции взаимодействия азотной и соляной кислот, процесс травления протекает наиболее устойчиво и характеризуется хорошо воспроизводимыми значениями скорости травления. При высокой концентрации атомарного хлора и хлорида нитрозила активно идет растворение золота, хотя частично (NO)Cl и [Cl^o] расходуются на взаимодействие с глицерином.

При исследовании кинетики травления Au в выбранной травильной композиции область факторного пространства была ограничена составами: HNO₃: HCl=90 : 10 (x₁) и HNO₃: HCl= 10 : 90 (x₃), лежащими на стороне HNO₃ – HCl; и точкой с составом HNO₃: HCl: C₃H₄(OH) = 10 : 10 : 80 (x₂), лежащей внутри треугольника, что обусловлено необходимостью исключить области «пассивации», когда продукты травления осаждаются на поверхности образца и препятствуют его дальнейшему взаимодействию с травителем. Для получения математической модели было проведено экспериментальное определение скоростей травления в 10 точках (составы, лежащие в области треугольника X₁(HNO₃) – X₂(C₃H₄(OH)) – X₃(HCl)). Для оценки скорости травления Au в смеси кислот (без глицерина) использованы данные из справочника [4]. Получить воспроизводимые значения скорости травления в смеси кислот на образцах тонко-слоевых контактов Au/GaAs невозможно из-за очень бурно протекающей реакции. Результаты определения скоростей травления в травильных композициях, выбранных по плану СРП, а также рассчитанные коэффициенты полинома показаны в расчетном модуле (рис. 1).

Полученное методом СРП уравнение для скорости травления межфазной границы Au/GaAs в травильной композиции состава HNO₃ : C₃H₄(OH) : HCl имеет вид:

$$Y (\text{А/сек}) = 5 x_1 + 2 x_2 + 46 x_3 + 46 x_1 x_2 - 50 x_1 x_3 - 24 x_2 x_3 + 13,3 x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 104 x_1 x_3 (x_1 - x_3) - 170,7 \{ x_2 x_3 (x_2 - x_3) - 130,7 (x_1 - x_2)^2 x_1 x_2 + 296 (x_1 - x_3) x_1 x_3 + 330,7 (x_2 - x_3) x_2 x_3 + 581,33 x_1^2 x_2 x_3 + 808 x_1 x_2^2 x_3 + 850,7 x_1 x_2 x_3^2 \},$$

где x₁, x₂, x₃ – концентрации соответствующих квазикомпонентов в м.д.

В полученном уравнении регрессии наибольшие значения имеют коэффициенты членов с тройными взаимодействиями, что указывает на преобладающее влияние на процесс травления металлических слоев соотношения компонентов в данной травильной композиции. Так как коэффициенты значимы и в уравнении присутствуют все члены с двойными и тройными взаимодействиями на поверхности отклика наблюдаются несколько экстремумов (1 максимум и 2 минимума). Описание поверхности отклика в виде математического уравнения наиболее удобно для технологических целей, поскольку позволяет с заданной точностью определять скорость травления в любой точке фактор-

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs ...

ного пространства. Переход от значений квазикомпонентов к значениям исходных компонентов в области исследованного локального симплекса проводился аналитически с помощью ПК.

Проверка адекватности математической модели. С целью сокращения объема экспериментов в работе для проверки адекватности уравнения зависимости скорости травления контактов Au/GaAs от состава травильной композиции использовали данные предварительных экспериментов, которые не вошли в матрицу планирования. При проверке адекватности представления исследуемых свойств функцией Y в проверочных точках симплекса вычисляется расчетный критерий Стьюдента [3]:

$$t = (Gy \cdot r) / (s \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}),$$

где Gy - разница между расчетным и экспериментальным значениями функции, n - число параллельных опытов в проверочной точке, s^2 - оценка дисперсии (СКО), r - параметр, определяемый комбинацией значений x и рассчитываемый по определенным формулам для моделей соответствующих порядков, величина $\frac{1}{n}$ зависит только от состава смеси. Для трехкомпонентных смесей и полинома 4-го порядка значения параметра $\frac{1}{n}$ представлены графически проекциями линий уровня на симплексе [3], для выбранных проверочных точек $\frac{1}{n} = 1$.

Экспериментальные и расчетные значения скоростей травления в проверочных точках и расчетные и табличные значения t -критерия приведены в табл. 1.

Так как расчетное значение t -критерия меньше табличного, полученная модель является адекватной. Доверительный интервал для предсказанного значения функции (при $\frac{1}{n} = 1$) составляет $\pm 1,3$.

Таким образом в результате изучения процесса травления, поставленного по плану СРП 4-го порядка, проведена оптимизация состава травильной композиции и подобраны условия, позволяю-

щие с приемлемой для технологического процесса скоростью удалять однослойную металлизацию на полупроводниковой гетероструктуре. Использованный подход позволил также решить вторую проблему – подобрать состав травителя, который не только обеспечивает контролируемое травление с нужной скоростью, но и удовлетворяет условию сохранения гладкой (безрельефной) поверхности полупроводниковой пластины, чтобы после воздействия травителя она была пригодна для выполнения последующих операций технологического маршрута. Созданный для этих целей программный комплекс позволяет проводить обработку результатов эксперимента и оперативные расчеты с максимальной эффективностью.

По результатам анализа Оже-спектров было сделано заключение, что на поверхности образцов после удаления слоев Au жидкостным травлением возможно образование оксидных пленок, присутствие атомов углерода, а также Cl, поступающего из травильной композиции, содержащей HCl.

На основе изучения кинетики процесса травления и микроструктуры слоев металлизации разработаны предложения по режимам формирования контактов на гетероструктуре GaAs/AlGaAs/GaAs для использования метода химического травления при создании приборных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Арбенина, Р.Х. Акчурун, Е.Б. Демиденко, А.А. Мармалюк, В.А. Маслов. Особенности формирования микроструктуры и анализ диффузионных процессов в системах металлизации, используемых в технологии лазерных диодов на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs. // Конденсированные среды и межфазные гра-

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения скоростей травления и коэффициента Стьюдента в проверочных точках.

Соотношение компонентов в ТК	Содержание компонентов в травильной композиции, об. %			Скорость травления, А/сек.			Коэффициент Стьюдента	
	HNO ₃ (X1)	HCl (X3)	C ₃ H ₄ (OH) (X2)	у _{эсп.}	у _{расч.}	Gy	t _{расч.}	t _{табл.}
1 : 4 : 2	14,3	57,1	28,6	45	42,9	2,1	2,2	2,23
1 : 4 : 4	11,1	44,45	44,45	20	21,5	1,5	1,67	2,23
2 : 3 : 4	22,2	33,3	44,5	33	31	2	2,15	2,23

ницы. 2002. Т. 4. № 4. С. 293-297

2. *Е.А. Волкова, В.В. Арбенина, Е.Е. Якимова.* Исследование процесса химического травления тонких слоев золота, используемых в качестве контактных в полупроводниковых приборах на основе арсенида галлия. / Ученые записки МИТХТ (информационно-аналитический бюллетень). Вып. 5. // М. МИТХТ. 2002. С. 69-72

3. *Чемлева Т.А., Микешина Н.Г.* Применение симплекс-решеточного планирования при исследовании диаграмм состав - свойство. / Сб. «Новые идеи в планировании эксперимента». П/ред. Налимова В.В. // М.: Наука. 1969. С. 192-208

4. *Л.В. Баранова, Э.Л. Демина.* Металлографическое травление металлов и сплавов. / Справочник. // М.: Металлургия. 1986. С.256.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ В СОЛЕВОЙ МАТРИЦЕ

© 2007 А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А.С. Ванцев, А.С. Шапорев

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Поступила в редакцию 10.02.07

Проведено исследование твердофазного взаимодействия Fe_2O_3 и NiO в присутствии солевой добавки (NaCl) при температурах 700–800°C. Формально-кинетический анализ экспериментальных данных показал, что введение солевой добавки в реакционную смесь приводит к существенному увеличению скорости протекания реакции ферритообразования, а также к изменению механизма взаимодействия. Изучено влияние количества введенной солевой добавки, а также использования высокотемпературной ультразвуковой обработки на скорость формирования феррита никеля.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современного неорганического материаловедения является разработка новых методов синтеза, позволяющих в значительной степени сократить продолжительность получения конечных продуктов. Очевидно, что при решении этой задачи необходимо учитывать физико-химические закономерности процессов фазообразования, протекающих в реакционной системе. В частности, известно, что основной особенностью твердофазных реакций является возникновение на начальных стадиях взаимодействия бинарных реакционных зон. Характер организации сформировавшихся реакционных зон в существенной степени определяет характер дальнейшего протекания реакции, в том числе диффузионного выравнивания концентрационных градиентов, минимизации флуктуаций химического состава и формирования продукта взаимодействия. Скорость протекания твердофазной реакции может быть в значительной степени увеличена, если исходные реакционные смеси будут содержать дополнительную буферную среду, в которой коэффициенты диффузии компонентов реакционной смеси достаточно высоки и заметно превышают как соответствующие объемные, так и поверхностные коэффициенты диффузии. В этом случае будут реализованы условия, в которых каждый компонент реакционной смеси может взаимодействовать со всеми остальными компонентами. Важно подчеркнуть, что при этом может измениться не только скорость протекания реакции, но и ее механизм.

Ранее было показано, что в качестве таких буферных сред могут выступать солевые и оксидные расплавы [1,2]. В частности, расплавы оксидов и некоторых солей кислородсодержащих кислот успешно применялись для выращивания монокристаллов функциональных материалов из растворов в расплаве [3]. Наиболее перспективными буферными средами, по-видимому, являются галогениды щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов, которые обладают следующими существенными преимуществами:

1) галогениды ЩМ и ЩЗМ и их эвтектические смеси обладают существенно различающимися температурами плавления, что позволяет охватить достаточно широкий диапазон температур синтеза – 280–850°C.

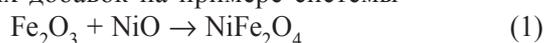
2) галогениды ЩМ и ЩЗМ достаточно хорошо растворимы в воде, что позволяет отделять их от синтезированного твердофазного продукта.

Необходимо отметить, что количество и химическая природа вводимой в реакционную смесь добавки в значительной степени определяет специфику ее влияния на процессы формирования конечного продукта. Так, при использовании малого количества добавки (до 5 масс.%, что заведомо ниже порога перколяции) должно происходить, в основном, увеличение количества межфазных контактов и, тем самым, увеличение скорости протекания взаимодействия за счет интенсификации диффузии. При введении значительного количества солевой добавки – до 50 масс.% и более – значительную роль могут играть процессы растворения

компонентов реакционной смеси в солевой матрице и их последующей кристаллизации из расплава. В этом случае наличие солевых добавок будет приводить к дополнительному пространственному разделению частиц продукта взаимодействия и, тем самым, препятствовать их агрегации даже при проведении синтеза при достаточно высоких температурах (700–850°C).

В то же время, до настоящего времени систематических исследований влияния солевых добавок на процессы формирования сложных оксидных фаз не проводилось.

Целью настоящей работы явилось изучение механизма твердофазных реакций в присутствии солевых добавок на примере системы



Выбор данной системы обусловлен тем, что кинетические закономерности и механизм формирования феррита никеля к настоящему времени можно считать надежно установленными [4,5,–6], что позволяет рассматривать ее в качестве модельной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный оксид железа (III) синтезировали термическим разложением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) на пламени горелки, после чего полученный продукт подвергали дополнительному изотермическому отжигу при температуре 800°C в течение 3 часов. Синтез оксида никеля проводили по идентичной методике, используя в качестве исходного вещества гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.).

Стехиометрическую смесь предварительно перетертых в агатовой ступке оксидов подвергали гомогенизации в лабораторной мельнице планетарного типа Fritsch Pulverizette 7 (агатовые размольные стаканы и мелющие тела, в качестве рабочей жидкости использовали гептан). К смеси оксидов добавляли NaCl (х.ч.) из расчета получения смесей, содержащих 3 и 50 масс.% хлорида натрия. После этого полученные смеси подвергали повторной гомогенизации в тех же условиях, высушивали и таблетировали на гидравлическом прессе Carver Model C (120 кг/мм²). Высокотемпературную обработку компактированных порошков проводили при 700, 750 и 800°C. Скорость нагрева образцов до температуры изотермической выдержки во всех случаях составляла 20°/мин. После окончания изотермической выдержки образцы закачивали на воздухе. Температурный режим поддерживали с помощью регулятора температу-

ры КТ-0203 (погрешность $\pm 1^\circ\text{C}$). Высокотемпературную ультразвуковую обработку реакционных смесей проводили в аналогичных условиях на установке, описанной в [7]. Резонансная частота волноводной системы и амплитуда колебаний торца активного волновода составляли $21,6 \pm 0,1$ кГц и $10,0 \pm 0,7$ мкм соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М ($\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, съемка с шагом $0,03^\circ$, экспозиция 5 сек). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS PDF2.

Степень превращения (α) в твердофазной реакции (1) определяли методом количественного рентгенофазового анализа. В качестве эталонов использовали механические смеси $(1-x)\{\text{NiO} + \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3\} + (x)\text{NiFe}_2\text{O}_4$ с различным мольным соотношением эквимольной смеси NiO с оксидом железа (III) и феррита никеля NiFe_2O_4 . Синтез однофазного порошка феррита никеля, использовавшегося в качестве стандарта, был проведен нагреванием предварительно гомогенизированной в планетарной мельнице стехиометрической смеси оксида железа (III) и оксида никеля до температуры 1000°C с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 10 часов.

Расчет значений α проводили с помощью соотношения

$$x = 1.67(2) \cdot Y - 0.67(2) \cdot Y^2 \quad (2)$$

($R^2 = 0.998$), где

$$Y = \frac{I_{220}}{I_{220} + I_{104}} \quad (3)$$

Здесь I_{104} – интегральная интенсивность дифракционного максимума (104) фазы $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; I_{220} – интегральная интенсивность дифракционного максимума (220) фазы NiFe_2O_4 ; x – мольная доля образовавшегося феррита никеля (степень превращения).

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) оксида железа (III) и феррита цинка проводили, используя соотношение Селякова-Шерера:

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (4)$$

где $B = \beta_{hkl} - s$ (β_{hkl} – общее уширение дифракционного максимума (hkl), аппроксимируемого функцией Лоренца, s – инструментальное уширение, равное для используемого дифрактометра $0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что скорость формирования феррита никеля в реакционных смесях, содержащих добавки NaCl, заметно превышает скорость реакции в контрольных экспериментах. Так, степень протекания реакции за 2 ч при температуре 800°C в контрольном эксперименте не превышает 0,2, в то время как при наличии солевой добавки степень протекания реакции составляет 0,50±0,01 уже через 15 мин.

Аналогичная ситуация наблюдается и при 700°C – здесь в контрольной серии степень превращения достигает 0,21 за 6 ч изотермического отжига, а в присутствии соли такая же степень превращения достигается уже примерно за 1 час.

Сопоставление кинетических данных позволяет сделать вывод о том, что скорость твердофазного взаимодействия в присутствии различных количеств солевой добавки (3 и 50%) практически не различается. Действительно, различия в степенях превращения в этих случаях не превышают 5%, то есть находятся в пределах ошибки метода количественного РФА.

Формально-кинетический анализ полученных данных свидетельствует о том, что в контрольных экспериментах во всем исследованном температурном интервале лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является диффузия ионов через слой продукта реакции. Об этом свидетельствует удовлетворительное описание кинетических данных в рамках модели Яндера:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_d \tau \quad (3)$$

Необходимо отметить, что указанное описание экспериментальных данных находится в хорошем соответствии с проведенными ранее исследованиями кинетики твердофазной реакции (1) [8]. Известно, что модель Яндера описывает кинетику протекания твердофазных реакций, лимитируемых объемной диффузией одного из компонентов через слой продукта, то есть принадлежит к группе так называемых диффузионных моделей. С другой стороны, кинетические кривые для реакционных смесей, содержащих добавки соли, наилучшим образом описываются в координатах уравнения Таммана:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_T \ln \tau \quad (4)$$

Уравнение Таммана в свою очередь описывает кинетику реакций, лимитируемых химическим

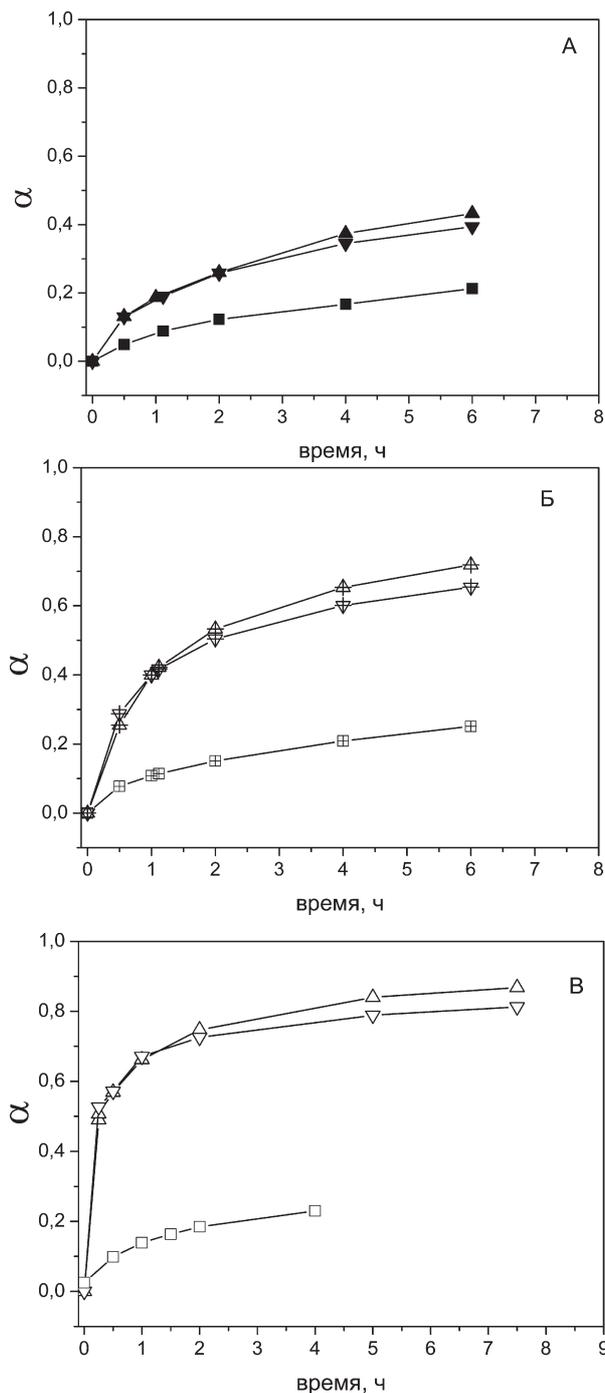


Рис. 1. Кинетические кривые реакции (1), протекающей при температурах 700 (А), 750 (Б) и 800°C (В), в присутствии солевой добавки (3% – ▲, ▴, △; 50% – ▼, ▽, ▾) и без нее (■, □, ◻).

взаимодействием на границе раздела фаз, при этом скорость изменения толщины слоя продукта реакции обратно пропорциональна продолжительности взаимодействия, то есть параметры твердофазного процесса заметно изменяются во времени.

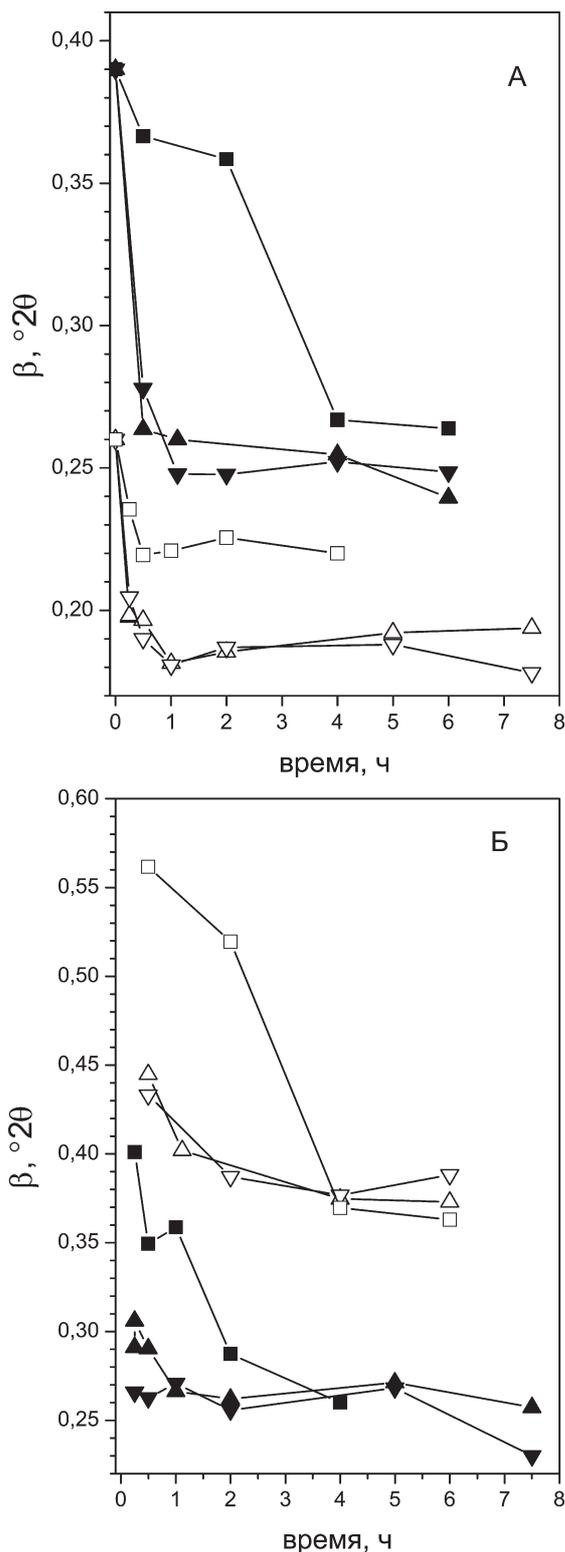


Рис. 2. Зависимости физических уширений дифракционных максимумов (104) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (А) и (220) NiFe_2O_4 (Б) от продолжительности термической обработки реакционной смеси при температурах 700 (▲, ▼, ■) и 800°C (△, ▽, □) в присутствии солевой добавки (3% – ▲, △; 50% – ▼, ▽) и без нее (■, □).

Необходимо подчеркнуть, что хотя зачастую в качестве достаточного критерия для выбора адекватной кинетической модели описания экспериментальных данных используют значение коэффициента парной корреляции (в рассматриваемых случаях оно составляло не менее 0.997), для дополнительного подтверждения правильности результатов формально-кинетического анализа необходимо учитывать также информацию о реальной структуре компонентов реакционной смеси.

На рис. 2. приведены зависимости величин физических уширений дифракционных максимумов исходного вещества – гематита и продукта взаимодействия – феррита никеля.

Из приведенных данных можно видеть, что различий в величинах уширений дифракционных максимумов оксида железа в реакционных смесях с добавками различных количеств соли, обработанных при одинаковых температурах, практически не наблюдается. Аналогичная ситуация наблюдается и для уширений дифракционных максимумов продукта реакции – феррита никеля. Это служит дополнительным подтверждением одинакового характера протекания твердофазного взаимодействия при различном содержании соли в реакционной смеси.

Помимо этого, обращает на себя внимание, что как для контрольных, так и для солесодержащих реакционных смесей по мере увеличения степени превращения происходит уменьшение величин уширения как исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и продукта реакции, что свидетельствует о росте областей когерентного рассеяния соответствующих фаз. Указанное увеличение ОКР связано, очевидно, с протеканием процессов когерентного срастания первичных кристаллитов новой фаз, скорость которых при высоких температурах (сопоставимых с температурой Таммана) достаточно высока. Отметим, что такое поведение системы находится в соответствии с теоретическими представлениями моделей Яндера и Таммана, в которых как исходный реагент, так и продукт реакции рассматриваются в качестве компактных фаз, в которых имеются все условия для протекания процессов когерентного срастывания кристаллитов.

Из приведенных данных также следует, что во всем исследованном температурном интервале скорость увеличения размеров ОКР как NiFe_2O_4 , так и Fe_2O_3 в контрольных реакционных смесях заметно меньше, чем в реакционных смесях, содержащих добавку соли. По-видимому, это связано с уменьшением диффузионных ограничений на

протекание твердофазных процессов, в том числе и на рост индивидуальных кристаллитов компонентов реакционных смесей.

Таким образом, на основании данных формально-кинетического анализа можно сделать вывод о том, что введение солевой добавки приводит к изменению механизма твердофазного взаимодействия – лимитирующей стадией реакции становится не диффузия, а химическое взаимодействие на границе раздела фаз. Данный эффект находится в соответствии с данными о том, что наличие солевого расплава в реакционной смеси способствует увеличению эффективности межфазных контактов и увеличению скорости диффузионных процессов на границах раздела фаз.

Оценка величины энергии активации твердофазной реакции в присутствии 3 и 50% добавки соли с использованием уравнения Аррениуса привела к значению 42 ± 2 кДж/моль и 30 ± 1 кДж/моль, соответственно. Отметим, что величина энергии активации в отсутствие солевой добавки составляет 190 ± 5 кДж/моль. Таким образом, изменение механизма реакции и снятие диффузионных ограничений приводит к существенному (примерно в 5 раз) снижению энергии активации процесса.

С целью установления влияния ультразвукового (УЗ) воздействия на скорость твердофазных реакций в присутствии солевых добавок нами была дополнительно проведена акустическая обработка реакционных смесей $Fe_2O_3 + NiO$, содержащих 3 и 50 масс.% солевой добавки (NaCl), при различных температурах (700–800°C). Было показано, что УЗ воздействие на начальных стадиях протекания реакции (при относительно низких температурах и малых продолжительностях термической обработки) приводит к дополнительному увеличению скорости твердофазной реакции. Так, степень превращения при температуре 700°C в УЗ поле за 1 час изотермической выдержки увеличивается на 5–7% по сравнению с контрольным экспериментом и составляет величину 0,26–0,28. В дальнейшем, по мере протекания реакции, скорость взаимодействия в УЗ поле снижается по сравнению с контрольными реакционными смесями и после отжига в течение 1 ч при 800°C степень превращения составляет, в частности, 0,61–0,63 (аналогичная величина в контрольном эксперименте составляет 0,68–0,70). Указанный эффект снижения скорости твердофазной реакции в УЗ поле при высоких степенях превраще-

ния может быть связан с разрушением межфазных контактов за счет воздействия механических знакопеременных напряжений.

Таким образом, нами было показано, что использование солевой добавки является эффективным подходом, позволяющим существенно увеличить скорость твердофазного взаимодействия при высоких температурах, при этом изменение количества введенной соли не оказывает существенного влияния на характер протекания взаимодействия. С другой стороны, использование ультразвуковой активации реакционных смесей, содержащих солевую добавку, не приводит к дополнительному увеличению скорости реакции, что связано, по-видимому, с эффектом разрушения межфазных контактов в акустическом поле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№06-03-33042) и гранта Президента РФ (МК-5317.2007.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Braunstein *Advances in Molten Salt Chemistry*. // Springer. 1971. P. 296.
2. P. Afanasiev, C. Geantet *Synthesis of solid materials in molten nitrates* // *Coord. Chem. Rev.* 178180. 1998. P. 1725.
3. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. *Строение и свойства расплавленных оксидов*. // Екатеринбург: УрО РАН. 1999. С. 500.
4. Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. // М.: Издательство Иностранной Литературы. 1962. С. 504.
5. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. // М.: Металлургия. 1979. С. 470.
6. A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov, Yu. D. Tretyakov *Kinetics and mechanism of nickel ferrite formation under high temperature ultrasonic treatment* // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. V. 14. P. 131–134.
7. Barantchikov A.E., Baranov A.N., Ivanov V.K., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu. D. *Processes in oxide systems under ultrasonic treatment at high temperatures* // *Solid State Ionics*. 2001. V. 141-142, P. 689-694.
8. Barantchikov A.Ye., Ivanov V.K., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu.D. *Kinetics and Mechanism of high temperature sonochemical synthesis of spinel-type ferrites* // *Mendeleviev Communications*. 2004. № 4. P. 143–144.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ЛИНЕЙНЫМ ОТОБРАЖЕНИЕМ

© 2007 А.Н. Бобрышев, Р.В. Козомазов, П.В. Воронов, А.В. Лахно, Н.Н. Туманова,
А.А. Валюхов, В.Т. Перцев¹

Пензенский государственный архитектурно-строительный университет,
¹ Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Поступила в редакцию 10.02.07

Кинетика процессов релаксации, ползучести, длительной и циклической прочности, коррозии, усадки определяет долговечность и надежность строительных материалов и конструкций. Эти процессы с позиции эволюционности рассмотрены в работе. Получила развитие теория управления трудно наблюдаемыми процессами. Предложены модели процессов, выполнен их анализ с учетом различных начальных условий. Дана оценка адекватности моделей реально протекающим процессам, показана их практическая значимость.

В реальных условиях эксплуатации материалов и конструкций эволюционность проявляется как последовательное изменение показателей в виде релаксации, ползучести, длительной и циклической прочности, коррозии, набухания и т.п. С позиции детального рассмотрения эти процессы имеют особенности, позволяющие выделять их по характерным параметрам (деформации ползучести, глубины коррозии, степени набухания и др.). Тем не менее, в кинетическом рассмотрении они имеют выраженную универсальность, обусловленную общностью природы эволюционных процессов.

Весьма часто кинетика изменения изучаемого параметра x имеет затухающий характер с последовательным приближением к асимптотическому значению x_m , предопределяющему специфичность процессов (ограниченная ползучесть, ограниченное набухание). Динамика таких процессов с внешним ограничением описывается равенством (1) с решением в виде известного кинетического уравнения

$$x = x_m [1 - \exp(-kt)], \quad (1)$$

где k – постоянная величина, t – текущее время.

Зависимость (1) дается в приближении среднего поля и во многих случаях не обеспечивает адекватных решений для гетерогенных композитных систем. Кинетика (1) легко устанавливается при известном значении асимптоты x_m . Однако нахождение x_m связано с определенными трудностями, обусловленными длительностью эволюционного перехода $x \rightarrow x_m$, в связи с чем нахождение x_m требует иных подходов.

Отображения с дискретными временными интервалами. При моделировании кинетических процессов все большую популярность приобретают эволюционные зависимости с дискретными временными интервалами

$$x_{t+1} = f(x_t), \quad (2)$$

где x_{t+1} и x_t – величины изучаемого параметра, отстоящие на единичный интервал времени. Зависимости (1) соответствует итерационная рекуррентная последовательность значений x в виде $x_1 @ f(x_0); x_2 @ f(x_1) \dots x_{t,1} @ f(x_t)$.

В данной интерпретации предполагается два типичных сценария с линейным и нелинейным отображением. Линейное отображение выражается в простой форме:

$$\frac{x_{t+1} - x_t}{x_m} = r_1 \frac{x_m - x_t}{x_m}, \quad (3)$$

где x_m – внешнее асимптотическое ограничение или стационарное значение x , r_1 – параметр роста или управляющий параметр, определяемый в виде постоянной величины.

Нелинейное отображение наиболее прозрачно представлено эволюционной моделью Ферхюльста [1], в которой исходной величиной является относительный прирост параметра x за единицу времени $(x_{t+1} - x_t)/x_t$. Далее предполагается, что поскольку в эволюционной системе действует внешнее ограничение x_m , то относительный прирост с увеличением x_t должен уменьшаться пропорционально разности $(x_m - x_t)$:

$$\frac{x_{t+1}-x_t}{x_t} = r_2 \frac{x_m-x_t}{x_m}, \quad (4)$$

где r_2 – параметр роста.

При нормировке равенств (3) и (4), с учетом условия $x_m=1$, они принимают более простой вид

$$x_{t+1}-x_t = r_1(1-x_t), \quad (5)$$

$$x_{t+1}-x_t = r_2(1-x_t)x_t, \quad (6)$$

где $1 > x_t > 0$. В обозначенной форме квадратичная зависимость (6) известна как логистическое отображение.

Уравнение (4) имеет две особые точки $x_t=0$ и $x_t=x_m$. При $x_t=0$ решение дает $x_{t+1}=0$. Это свидетельствует о том, что (6) обеспечивает решения лишь при наличии начального возмущающего изменения параметра x в начальный момент ($t=0$) процесса. Когда $x_t=x_m$, уравнение (4) прогнозирует $x_{t+1}=x_m$, что собственно характеризует выход процесса к аттрактору, каковым является асимптотическое значение x_m .

Однако, использование динамического уравнения Ферхюльста не дает прогностической оценки наиболее важной величины x_m в процессах типа (1), поскольку параметр роста r_2 в (4) не является величиной постоянной.

Произведем проверку сделанного предположения. Пусть кинетическая зависимость изменения параметра известна и подчиняется уравнению (1). Определяя величины x_t и x_{t+1} , соответствующие значениям времени t и $t+1$, из уравнения (1) и подставляя их в равенство (4), находим:

$$r_2 = \frac{\dot{x}_{t+1}}{x_{t+1}} - \exp\left[k \frac{\dot{x}_t}{x_t} - \exp\left[k t \frac{\dot{x}}{x}\right]\right].$$

Следовательно, для рассматриваемого уравнения (1) в модели Ферхюльста параметр роста r_2 не остается величиной постоянной и нелинейно изменяется в течение кинетического процесса. Обращает на себя внимание частный случай сходимости $r_2 \rightarrow r_1$ при $t \rightarrow \infty$. В данной ситуации параметр роста вырождается в постоянную $r_2 = 1 - \exp(-k)$, по существу являющуюся параметром роста r_1 в линейном отображении (3). Можно показать, что в области асимптоты $t \rightarrow \infty$, уравнения (3) и (4) равнозначны.

Поскольку для рассматриваемого случая $x_t \sim x_m$, то в левой части равенства (3) нормировочную величину x_m можно заменить на x_t . Тогда линейное динамическое уравнение полностью переходит в уравнение Ферхюльста. При этом совпадают и значения параметра роста. Таким образом,

в зоне приближения к аттрактору x_m реализуются оба динамических уравнения (3) и (4).

Тем не менее, между этими решениями имеются существенные отличия, связанные как с характером уравнения, так и с величиной параметра роста r . Проанализируем равенства (3) и (4), для чего произведем оценку взаимосвязи малых отклонений $h_t @ x_m$ $0 < h_t$ и $\varepsilon_{t+1} = x_m - x_{t+1}$ в зоне асимптоты, в соответствии с этими зависимостями. Для обоих уравнений, с учетом линеаризации, справедливо условие $\varepsilon_{t+1} = -r_t \varepsilon_t$.

Отсюда следует, что при $0 > r > 2$ решения уравнений (3) и (4) асимптотически устойчивы по Ляпунову, поскольку отклонение последующего значения h_{t+1} всегда меньше отклонения предыдущего h_t . Поэтому значение x_m в этом случае является аттрактором. Напротив, при $r > 2$ наблюдается расходимость решений, когда аттрактором является бесконечность.

Параметрическая зависимость. Логистическое отображение широко обсуждается и исследуется в нелинейной динамике. В свою очередь, линейная зависимость (3) считается тривиальной и подробно не изучалась. Тем не менее, в линейном отображении скрыты особенности, проявляющиеся по мере роста управляющего параметра r_1 , которые приводят к нелинейному динамическому поведению кинетически активных систем. В области значений управляющего параметра $1 > r_1 > 0$ эволюционные процессы описываются кинетическим уравнением (1).

Знание эволюционной закономерности (1) позволяет произвести оценку значения параметра r_1 . В результате подстановки x_t и x_{t+1} , выраженных в соответствии с равенством (1), в соотношение (3), получим:

$$r_1 = \frac{\exp(-kt) - \exp[-k(t+1)]}{\exp(-kt)} = 1 - \exp(-k). \quad (6)$$

С учетом (6), уравнение (1) можно представить в параметрическом виде

$$\dot{x} = x_m [1 - (1 - r_1)^t]. \quad (7)$$

При $1 > r_1 > 0$ решения равенства (7) дают наиболее часто наблюдаемое последовательное асимптотическое приближение изучаемого параметра x (рис. 1а), что изначально предполагается в линейном отображении (3). Однако диапазон управляющего параметра $1 > r_1 > 0$ хотя и является типичным, тем не менее, не отражает всего разнообразия режимов кинетических процессов. В этой связи, для различных величин параметра роста r_1

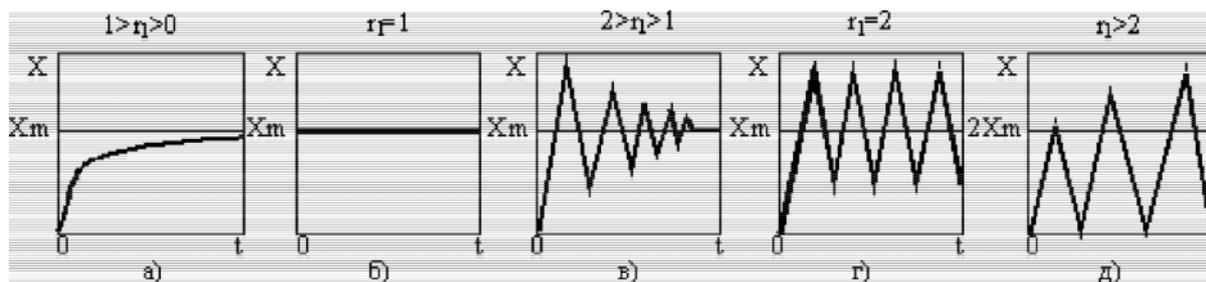


Рис. 1. Кинетические зависимости, соответствующие решениям уравнения (5).

возможны несколько характерных нелинейных решений (7), проиллюстрированных на рисунке 1. Здесь к особым следует отнести варианты неасимптотической (взрывной) устойчивости ($r = 1$) и периодических колебаний с неизменной амплитудой ($r = 2$) параметра x .

Стробоскопическая сходимость кинетических решений – «овершут». Особенность нелинейных решений при $r_1 > 1$ заключается в переходе аргумента $(1-r_1)$ в область комплексных значений, когда параметрическое кинетическое уравнение (7) принимает вид:

$$x = x_m [1 - (Ae^{i\pi t})^t], \quad (8)$$

где $A = |1-r_1|$, $(-1) = e^{i\pi}$. Вследствие периодичности функции $e^{i\pi t}$, значения параметра x также изменяются по периодическому закону (рис. 1в). Если модуль $A < 1$, то решения (8) устойчивы по Ляпунову и наблюдается колебательно-асимптотическая сходимость ($x \rightarrow x_m$) к аттрактору x_m .

В зависимости от инерционности системы здесь возможны две особенности эволюционного изменения x . Если инерционность незначительна, происходит собственно колебательно-асимптотический процесс (рис. 2а). При высокой инерционности системы колебательных изменений x не происходит. Тогда параметр x , достигнув наивысшей величины x_1 , спадает до стационарного значения x_m так, что наблюдается лишь верхняя огибающая (рис. 2б). Таким образом, в целом система проявляет стробоскопические свойства, отслеживая лишь макси-

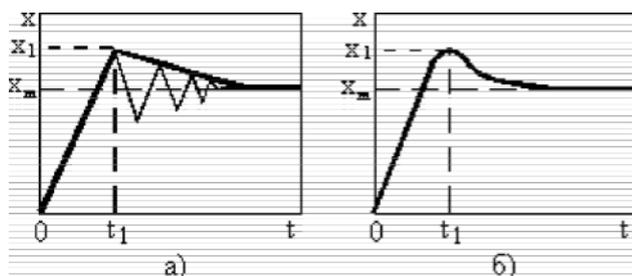


Рис. 2. Кинетические зависимости, соответствующие режиму овершут.

мальные значения x с нечетным периодом по сценарию овершут (overshoot – проезжать) (рис. 2б).

Нижняя стробоскопическая огибающая с четными периодами (при $2 > r > 1$) по существу дает монотонную зависимость (рис. 1а), которая обеспечивается классическим равенством (1), не имеющим кинетических особенностей. Действительно, кинетика нижней огибающей описывается уравнением

$$x = x_m [1 - A^t e^{2i\pi t}]. \quad (9)$$

Но поскольку $e^{2i\pi t} = 1$, то решения равенства (9) последовательно приближаются к асимптоте x_m , как и для соотношения (7), с эквивалентным классическим представлением (1).

Стробоскопическое отображение с дискретными временными интервалами, отвечающее сценарию овершут (рис. 2б), определяется выражением $x_{t+2} = r_1(2-r_1) + x_t(1-r_1)^2$, где начальное значение x_t соответствует максимальному возмущению параметра x_1 при t_1 (рис. 2а). При этом кинетика эволюционного изменения параметра x описывается, согласно (8), отображением

$$x = x_m [1 - A^t e^{i\pi(2t+1)}]. \quad (10)$$

Так, например, ограниченное набухание композиционных материалов и кинетика изменения внутренних напряжений могут протекать в подобном режиме.

Стробоскопические отображения режима расходимости кинетических решений. Когда параметр роста начинает превышать величину $r_1 = 2$, происходит бифуркационная смена кинетических режимов, схематически изображенная на рисунке 3. В результате режим сходимости к аттрактору x_m сменяется на режимы сходимости к бесконечности.

Произведем анализ возможных кинетических режимов для условия ($r > 2$) расходимости решений параметрического равенства (8). Поскольку в практике преимущественно реализуются процессы с плавным изменением изучаемого параметра x , рассмотрим лишь стробоскопические отображения эволюционной зависимости (рис. 1д), которые описываются параметрическими выражениями (9)

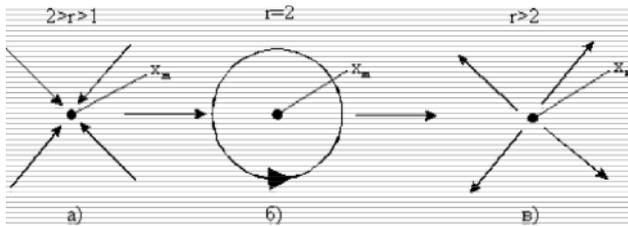


Рис. 3. Схематическое изображение бифуркационной смены кинетических режимов: а) сходимость решений, б) предельный цикл, в) расходимость решений.

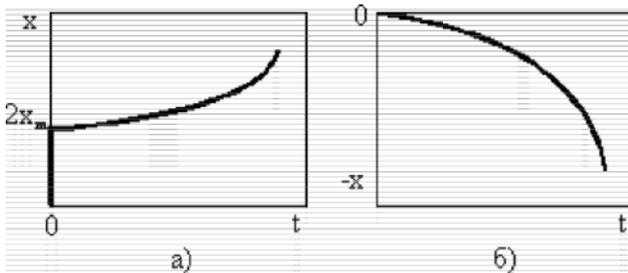


Рис. 4. Стробоскопические отображения эволюционной кривой (рис. 1д).

и (10). В подобном рассмотрении выделяются два стробоскопических отображения в виде верхней (с нечетными временными интервалами) и нижней (с четными временными интервалами) огибающими, характерный вид которых изображен на рисунке 4.

Следует отметить, что оба типа зависимостей (рис. 4) характеризуют поведение неустойчивых (разгонных) процессов с аттрактором в бесконечности. Так, кривая рис. 4б отражает процесс активного растворения композита в агрессивной среде, вплоть до полного перехода матричного материала в раствор, когда относительное изменение массы образца непрерывно снижается. Такой процесс, протекающий в режиме стробоскопического отображения с четными временными интервалами (рис. 1д), является типично разгонным с аттрактором в бесконечности. Для данного примера аттракторным проявлением служит полная деструкция материала композита в результате растворения матричного связующего. Аналитическое описание кинетики растворения дается уравнением (9) с модулем $A > 1$.

Отдельного рассмотрения заслуживает стробоскопическое отображение с нечетными временными интервалами (рис. 1д, 4а), типичное для неограниченной ползучести, протекающей в разгонном режиме. Аттракторное проявление при неограниченной ползучести реализуется в виде разрушения. Здесь параметр x представляется деформацией ползучести h . В этой связи, согласно (10), эволюция ползучести описывается зависимостью

$$\varepsilon = 0,5\varepsilon_s [1 - A^t e^{i\pi(2t+1)}], \quad (11)$$

где h_s – сумма мгновенной упругой деформации и деформации неустановившейся стадии ползучести, $A > 1$ – модуль параметра $(1-r_1)$ при $r_1 > 2$.

Здесь более подробно необходимо остановиться на величине A . В детальном рассмотрении ползучесть относится к стохастическим процессам существенно зависит от приложенного напряжения ν и температуры T . В данной интерпретации параметр A следует рассматривать как плотность вероятности процесса ползучести. В кинетической теории прочности [2] подобная плотность вероятности определяется выражением:

$$\exp\left\{-\frac{\tilde{A}}{A} \gamma \delta - V_0 / kT \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right\} \quad (12)$$

где $j\#$ структурно-чувствительный коэффициент, k – постоянная Больцмана, V_0 – энергия активации процесса ползучести. Подставляя (12) в (11) получим зависимость деформации ползучести:

$$\varepsilon = 0,5\varepsilon_s \frac{\tilde{A}}{A} \left[1 - \exp\left\{-\frac{\tilde{A}}{A} \gamma \delta - V_0 / kT \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right\} \exp\left\{i\pi(2t+1)\right\} \right] \quad (13)$$

Отличительной особенностью полученной формулы является то обстоятельство, что (13) относится к немногим зависимостям, в которых деформация ползучести h в явном виде выражена через параметры t , ν и T .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федер Е. Фракталы.// М.: Мир. 1991. 260с.
2. Регель В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел. / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский.// М.: Наука. 1974. С. 560.

УДК 541.13; 541.138.2

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ПЛАТИНЕ

© 2007 М.Д. Веденяпина, А.К. Ракишев, А.А. Веденяпин, А.М. Скундин, Т.Л. Кулова, Е.Д. Стрельцова

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН
Поступила в редакцию 10.02.07

Изучен механизм электрокаталитического окисления салициловой кислоты. Показано, что на платине реакция протекает через образование ряда промежуточных продуктов – диокси- и дигидроксibenзойных кислот, а конечными продуктами являются алифатические непредельные кислоты. Изучена кинетика всех стадий процесса, найдены для них константы скорости реакции. Показано, что удаление из ячейки разделительной мембраны приводит к незначительному увеличению выхода по току за счёт обратимости стадий окисления гидроксibenзойных кислоты в оксibenзойные кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Салициловая кислота (1) как и целый ряд других медикаментов, подавляют жизнедеятельность и рост колоний микроорганизмов, использующихся на очистных сооружениях и перерабатывающих органические компоненты стоков. Это приводит к проскоку необработанных стоков в окружающую среду [1-3]. Попадание же в природу самих лекарств приводит к проникновению их в живые организмы [2].

Для предотвращения этого негативного явления необходима разработка методов и средств разрушения лекарственных средств, попадающих в промышленные, сельскохозяйственные и больничные стоки. Использование озонирования здесь может иметь ограничения из-за токсичности самого озона, оказывающего на человеческий организм большее негативное воздействие чем, сами медикаменты. В связи с этим представляло интерес исследование возможности использования альтернативного метода окисления медикаментов в стоках электрохимического анодного окисления.

В последнее время этот метод используется многими авторами для окислительной деградации токсичных органических соединений, загрязняющих сточные и природные воды. Наиболее полно исследованы реакции электрокаталитического окисления фенола и его производных. Показано, что фенол в ходе каталитического окисления на аноде может быть окислен вплоть до полной его минерализации – образования воды и CO_2 [4-7]. Так при концентрации 2-4 г/л фенол в циркуляционном режи-

ме может быть извлечен из стоков с вполне приемлемыми экономическими затратами [6]. Созданы и апробированы стендовые и пилотные установки по электрокаталитическому окислению фенола в сточных водах. [7]. Однако коммерческое использование этого метода затруднено из-за высоких эксплуатационных расходов, связанных с тем, что для полного окисления фенола до CO_2 на один моль субстрата необходимо затратить 28 фарадей (750 А ч) электричества. Кроме того, в ряде работ указывается на образование поверхностной пленки на аноде, затрудняющей окислительный процесс.

Соединение 1 также привлекает внимание исследователей как объект электрокаталитического окисления. В целом электрохимическое поведение 1 сходно с поведением фенола, что не удивительно, принимая во внимание близость строения этих соединений. Так, в некоторых работах было найдено, что электрохимическое окисление 1 на Pt, как и в случае фенола приводит к образованию плотной поверхностной полимерной плёнки, препятствующей дальнейшему протеканию реакции [8]. В [9] показано, что 1 являясь акцептором гидроксил-радикалов, аналогично фенолу образует гидроксипроизводные – 2,5- и 2,3-дигидроксibenзойные кислоты (2, 3). Сделан вывод также о том, что возможно и дальнейшее окисление этих промежуточных продуктов по с образованием катехола, хинонов, алифатических кислот и даже CO_2 . Однако работ по исследованию электроокисления 1 довольно мало и не выясне-

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ПЛАТИНЕ

ны детально природа промежуточных продуктов реакции и возможность минерализации 1 в ходе её электроокисления. Недавно в работе [10] была изучена кинетика электрокаталитической деградации 1 в ячейке с разделением анодного и катодного пространств мембраной. В настоящей работе была поставлена задача изучить механизм электроокисления 1 без разделения катодного и анодного пространств и определить различие в затратах электричества на окисление 1 в этих условиях по сравнению с мембранным процессом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление исследуемых органических соединений проводили в стеклянной ячейке. Анод и два катода располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Катодами служили платиновые пластины площадью 10 см². В качестве анодов использовали также Pt пластины. Фоном служили 0.1 и 0.01 N растворы H₂SO₄. Изучение электрохимического поведения 1 и продуктов её окисления – 2, 3, 2,5-диоксibenзойной (4) и 2,3-диоксibenзойной (5) кислот изучали потенциодинамическим методом с использованием потенциостата Solartron модель 1286. Все значения потенциалов в работе приведены относительно серебряно-сульфатного электрода.

Анализ растворов и продуктов реакции, выделяемых методом лиофильной сушки, проводили при помощи ВЭЖХ, УФ-спектроскопии и элементного анализа. Газовую фазу анализировали методом ГЖХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматографический анализ реакционной смеси при окислении 1 как в 0.1 так и в 0.01 N H₂SO₄ показал, что в ходе анодного его окисления образуются те же твёрдые и растворимые продукты, что и в мембранном процессе, хотя в несколько иных соотношениях. Основная часть этих продуктов была идентифицирована при помощи эталонных соединений. Лишь менее 5% от образующихся продуктов осталась не идентифицированной. В газовой фазе обнаруживалось небольшое количество CO₂, в сумме не превышающее 3% от эквивалентного исходного количества 1. Общая схема образования водорастворимых продуктов электроокисления 1 приведена на рис. 1. Из неё видно, что электроокисление исходного субстрата в отсутствии мембраны может осложняться восстановлением на катоде продуктов 4 и 5.

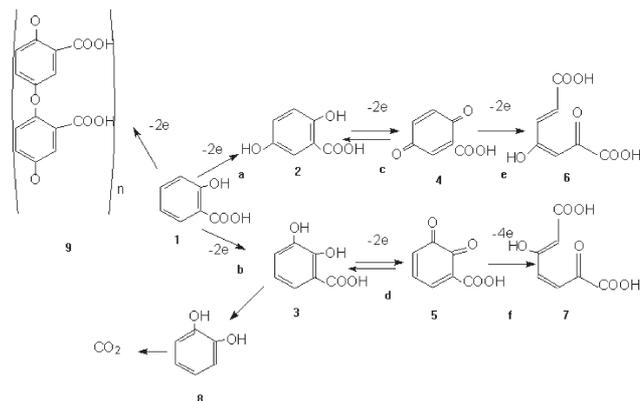


Рис. 1. Схема электрокаталитического окисления салициловой кислоты на платине в кислой среде без разделения анодного и катодного пространств.

Возможность катодного восстановления 4 и 5 была показана непосредственным проведением восстановления индивидуальных соединений 4 и 5 в ячейке с мембраной. Хроматографический анализ указывает на протекание реакций, приведённых на рис. 1. При этом было найдено, что кинетика этих реакций может быть описана уравнением первого порядка. Рассчитанные константы скоростей этих реакций приведены в таблице.

Подтверждение обратимости стадий с и d (рис. 1) непосредственно в условиях электроокисления 2 и 3 было получено потенциодинамическим методом при изучении электрохимического поведения как индивидуальных соединений 2, 3, 4 и 5, так и реакционных смесей, получаемых при электроокислении 2 и 3. Результаты этих опытов представлены на рис. 2 и 3. В верхней части рисунков (А) даны I,E-кривые индивидуальных 2 и 3, в средней части (В) приведены I,E – кривые реакционных смесей, полученных окислением 2 и 3, а в нижней части рисунков даны кривые, полученные для индивидуальных 4 и 5. Рассмотрение анодных ветвей кривых рис. 2 и 3 показывает, что индивидуальные 2 и 3 подвергаются анодному электроокислению в области потенциалов 0,40 – 0,41 В. На кривых для реакционной смеси присутствуют такие же анодные пики, отвечающие, по-видимому, окислению 2 и 3, и лежащие в области потенциалов 4 – 4,3 В.

На катодных ветвях кривых рис. 2 и 3, отвечающих индивидуальным 4 и 5, имеются пики восстановления этих соединений (0 – 0,1 В). Такие же пики восстановления имеются и на катодных ветвях I,E – кривых реакционных смесей (0 – 0,1 В). Приведённые данные показывают, что обратимость реакций окисления 2 и 3 наблюдается не

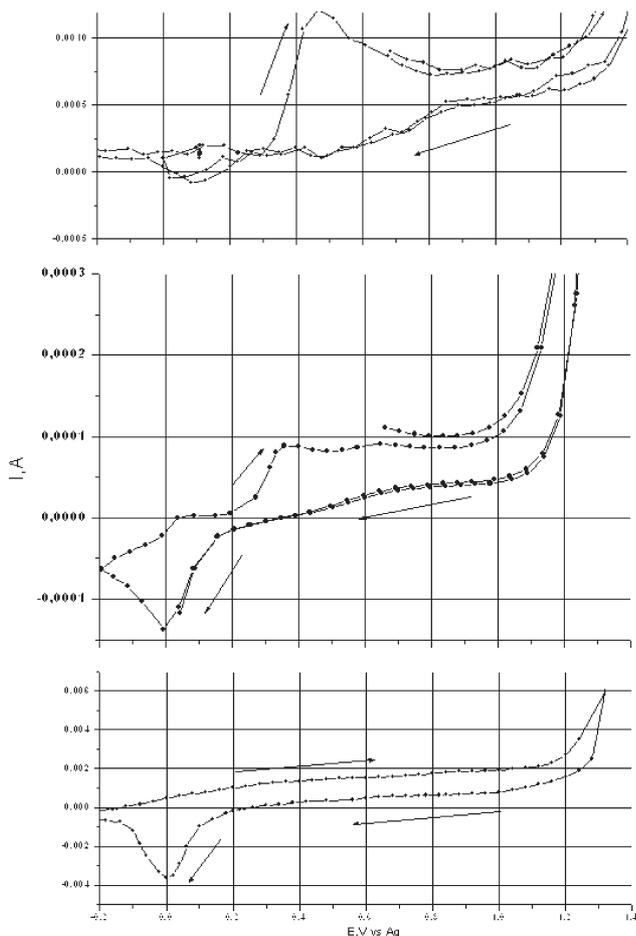


Рис. 2. Изменение состава реакционной смеси при электроокислении салициловой кислоты на Pt с ростом количества электричества прошедшего через ячейку. 1 – салициловая кислота, 2 и 3 – 2,5- и 2,3- дигидрооксибензойные кислоты, 4 и 5 – 2,5- и 2,3-диоксибензойные кислоты, 6 – сумма алифатических кислот.

только для индивидуальных соединений, но и для реакционных смесей, образующихся при электроокислении соединений 1, 2 и 3, на основании чего в схеме реакции, данной в [10], стадии образования 4 и 5 приняты обратимыми (рис. 1).

На рисунке 4 приведены типичные кривые изменения концентрации исходного субстрата и промежуточных и конечных продуктов и растворе. Содержание промежуточных продуктов сначала возрастает, а затем падает.

Для математического описания закономерностей окисления 1 было принято, что все реакции, протекающие с образованием растворимых продуктов, протекают по первому порядку. В соответствии с этим кинетика окисления 1 должна описываться следующей системой уравнений, учитывающей возможность катодного восстановления промежуточно образующихся 4 и 5.

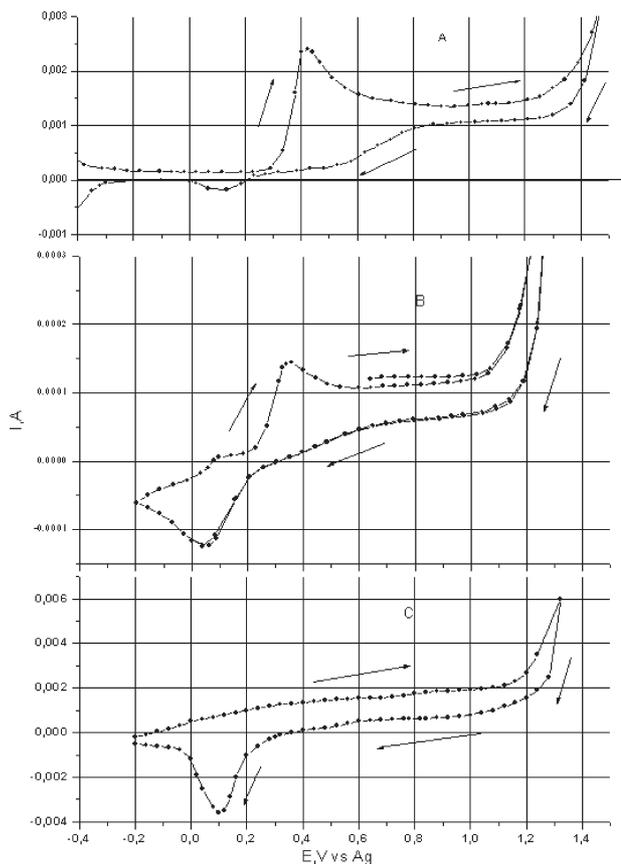


Рис. 3. I, E-кривые 2,5-дигидроксибензойной кислоты (А), 2,5- дигидроксибензойной кислоты после её частичного окисления (В) и 2,5- диоксибензойной кислоты (С).

$$\left. \begin{aligned} 1. \frac{dC_1}{dt} &= -(k_1 + k_2) C_1 \\ 2. \frac{dC_2}{dt} &= k_1 C_1 - k_3 C_2 + k_3' C_4 \\ 3. \frac{dC_3}{dt} &= k_2 C_1 - k_4 C_3 + k_4' C_5 \\ 4. \frac{dC_4}{dt} &= k_3 C_2 - k_5 C_4 - k_3' C_4 \\ 5. \frac{dC_5}{dt} &= k_4 C_3 - k_6 C_5 - k_4' C_5 \\ 6. \frac{d(C_6 + C_7)}{dt} &= k_5 C_4 + k_6 C_5 \end{aligned} \right\}$$

где C_i обозначает концентрацию i -того компонента, а k_i – константы скорости первого порядка реакции, указанные на схеме, значения которых приведены в таблице.

На рис. 4 наряду с данными хроматографического анализа реакционных смесей, получаемых при электроокислении 1 (точки), приведены также расчётные кривые (сплошные линии). Видно, что расчётные и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом.

Из таблицы видно, что 3 оказывается вдвое более устойчивым по сравнению 2, что может быть связано со стерическим затруднением окисления этого соединения на поверхности металла из-за близости всех трёх функциональных групп в соединении.

Константы скоростей отдельных стадий электроокисления СК.

Константа скорости реакции, (мин) ⁻¹	Значения констант, найденных из опытов по окислению				
	Салициловой кислоты	2,3-дигидроксибензойной кислоты	2,3-диоксибензойной кислоты	2,5-дигидроксибензойной кислоты	2,5-диоксибензойной кислоты
k_1	0.0030	0.0057)*			
k_2	0.0026				
k_3	0.0091			0.0078	
k_4	0.0041	0.0035			
k_5	0.0060				0.007
k_6	0.0061		0.0061		
k_3'	0.0078				
k_4'	0.0091				

)* Суммарная константа скорости (k_1+k_2) рассчитана по кривой падения концентрации 1 во времени.

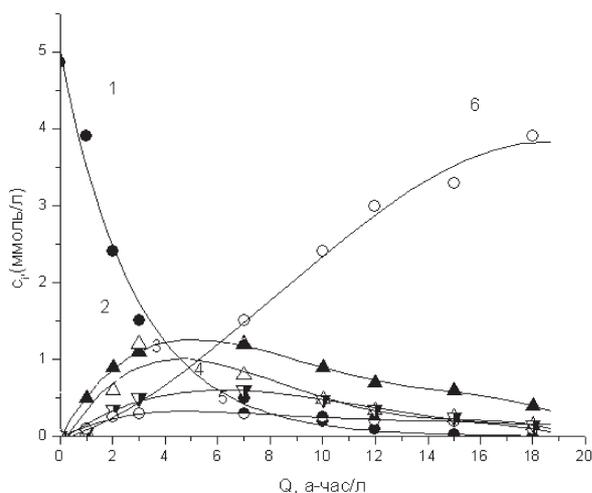


Рис. 4. I, E-кривые 2,3-дигидроксибензойной кислоты (А), 2,3-дигидроксибензойной кислоты после её частичного окисления (В) и 2,3-диоксибензойной кислоты (С).

Возможно именно в связи с относительно низкой скоростью окисления 3 он, хотя и в небольшой степени, подвержен декарбоксилированию с образованием катехола (8), который затем, согласно литературным данным [11], окисляется до CO_2 . Именно благодаря этому в газовой фазе обнаруживается небольшое количество этого газа.

Предположение, что все реакции, указанные на схеме, протекают по первому порядку, означает, что скорость каждой из этих реакций и общая скорость

окисления 1 в 5 и 6 не должны зависеть от начальной концентрации 1. Для оценки глубины окисления 1 в алифатические кислоты при различных начальных её концентрациях была использована УФ-спектроскопия. Было найдено, что спектры 1, 2, 3, 4 и 5 содержат пики поглощения при 302 нм (I_{302}), в то время как конечные продукты 6 и 7 в УФ области не активны. Поэтому мерой глубины окисления 1 в конечные продукты может служить величина I_{302} . На рис. 5 приведены изменения по ходу окисления 1

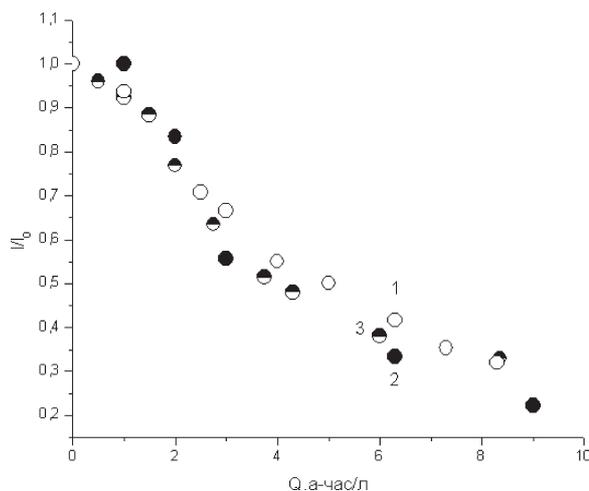


Рис. 5. Изменение относительной интенсивности поглощения реакционной средой при 302 нм в ходе электроокисления салициловой кислоты. Начальная концентрация салициловой кислоты 0,49 (1), 0,98 (2) и 4,9 (3) ммоль/л.

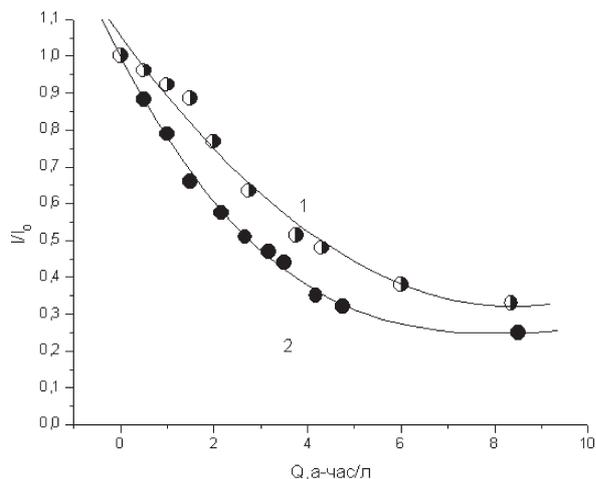


Рис. 6. Изменение относительной интенсивности поглощения реакционной средой при 302 нм в ходе электроокисления салициловой кислоты на Pt 1 – без мембраны, 2 – с мембраной. Начальная концентрация салициловой кислоты 4,9 ммоль/л.

величины I_{302} для различных начальных её концентрациях, отнесённой к величине поглощения индивидуального 1 при 302 нм ($(I_{302})_0$). Видно, что во всех опытах относительная интенсивность поглощения при 302 нм падает с увеличением заряда, прошедшего через ячейку. При этом экспериментальные точки для разных концентраций 1 мало отличаются друг от друга. Это подтверждает справедливость предположения, что все реакции при окислении 1 протекают по первому порядку.

Оценка методом УФ-спектроскопии различий в интенсивности окисления 1 в ячейках с мембраной и без мембраны показала (рис. 6), что окисление в присутствии мембраны протекает несколько интенсивнее, чем без неё.

На основании данных хроматографического анализа реакционных смесей, образуемых при электроокислении 1 в различных ячейках “с мембраной и без неё” по формуле, приведённой ниже, были рассчитаны выходы по току P для различных значений количества электричества, затраченных за данную длительность опыта на 1 дм³ рабочего раствора.

$$P = \frac{((y_2 + y_3) \times 2 + (y_4 + y_5) \times 4 + (y_6 + y_7) \times 6) \times m \times F}{M \times I \times t}$$

Здесь y_2, y_3, y_4 и y_5 – содержание в смеси 2, 3, 4 и 5, y_6 и y_7 – содержание конечных продуктов – алифатических кислот (см. рис. 1). Изменение рассчитанных таким образом P_1 и P_2 – для процессов с мембраной и без мембраны, соответствен-

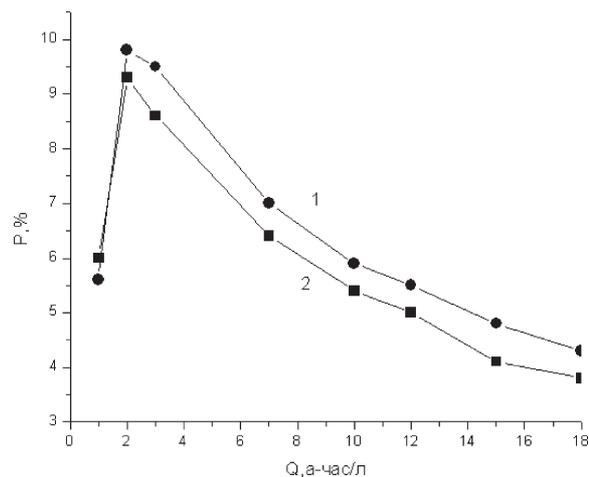


Рис. 7. Изменение выхода по току по ходу электроокисления салициловой кислоты 1 – с мембраной, 2 – без мембраны.

но, по ходу электроокисления, приведены на рис. 7. Видно, что выход по току при проведении реакции без мембраны, хотя и незначительно, но ниже, чем с мембраной. Это объясняется дополнительными затратами электричества в безмембранном процессе, которые идут на восстановление диоксибензойных кислот 3 и 4.

Таким образом, проведённое исследование показало, что окисление 1 без мембраны осложняется обратимостью окисления промежуточных продуктов, в результате чего проведение процесса без мембраны требует больших затрат электричества, чем проведение реакции в электролизере с мембраной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *N.Huppert*. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion // Diss. 1999. Karlsruhe.
2. *Arzneimittel in Umwelt, eine Bedrohung?* // Stuttgart. 2002. Tagung.
3. *Baden-Württemberg ISF (Institut für Seeforschung) handesanstalt für Umweltschutz.* // Baden-Württemberg. 2001. Bericht „Zum Vorkommen von Arzneimitteln im Bodensee und im Baden-Württembergischen Zuflüssen.“
4. *Ch. Comninellis, C. Pulgarin*. // *J. Appl. Electrochem.* 1991. V. 21. 703.
5. *M.A.Rodrigo, P.A.Michaud, I.Duo, M.Pannizza, G.Cerisola, Ch.Comninellis*. // *J. Electrochemical Society.* 2001. V. 148. P. D60.
6. *H. Sharifian, D. Kirk*. // *J. Electrochem. Soc.*

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ПЛАТИНЕ

1986. V. 133. P. 921.

7. *Ch. Comninellis, C. Pulgarin.* // *J. Appl. Electrochem.* 1993. V. 23. P. 108.

8. *J. Klna, C. Bernard* // *J. Electroanalyt. Chem.* 1999. V. 462. P. 181.

9. *B. Marsell, J. Garcia-Gomes, P. A. Michaud, M. A. Rodrigo.* // *J. Electrochemical Soc.* 2003

V. 150. P. D70.

10. *Вайхгребе Д., Данилова Е., Грубее С., Розенвинкель К.-Х., Веденяпин А.А., Батурова М.Д., Скундин А.М.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2003. Т. 5. С. 143

11. *Dodge A.G, Wackett L.P* // *Applied and Environmental Microbiology.* 2005. 876.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИН

© 2007 О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Изучена кинетика электровосстановления ионов никеля из водных электролитов, содержащих глицин, в зависимости от ряда факторов: концентрации аминокислоты, рН раствора, природы фона, температуры, скорости сканирования потенциала и частоты вращения дискового электрода. На основании полученных данных и термодинамических расчетов предложен возможный механизм процесса, предполагающий, что все существующие в растворе комплексы восстанавливаются одновременно, и регистрируемый катодный ток определяется долей каждого из них. При этом восстановление комплексных ионов Ni(II) происходит необратимо в смешанно-диффузионном режиме с преимущественным контролем стадией переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагентов и предшествующей химической реакцией.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных нетоксичных комплексообразователей, широко используемых в современной гальванотехнике для нанесения никелевых покрытий, важное место занимают аминокислоты, поскольку их применение с одной стороны значительно повышает лабильность внутренней координационной сферы комплексов, открывая практически неограниченные возможности управления процессом электровосстановления, а с другой – позволяет решить проблему утилизации отходов [1]. Одной из часто используемых в электролитах никелирования аминокислот является глицин (HGly), который помимо комплексообразующих проявляет высокие буферные свойства и позволяет поддерживать относительное постоянство рН при катодного слоя [2]. Изучению характерных особенностей выделения никеля из электролитов, содержащих глицин, был посвящен целый ряд работ [3-9 и ссылки в них], однако до сих пор вопрос о природе разряжающейся частицы и механизме процесса остается открытым. Такое положение дел обусловлено, с одной стороны, сложным составом электролита, а с другой – значительным различием экспериментальных условий, даже у одних и тех же авторов. Исследования проводились как на твердом никелевом [3-5, 7-9], так и на ртутном капельном [6] электродах при разных соотношениях концентраций основных компонентов раствора (при-

чем сами эти концентрации различаются иногда на порядок), с фоновым электролитом [5, 6, 9] или без [3, 4]; с поддержанием постоянной ионной силы [6, 9] или концентрации фона [5]. В связи с этим целью данного исследования было установление влияния ряда факторов на кинетику электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащих электролитов и уточнение механизма этого процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Базовый электролит для исследования кинетики катодного восстановления ионов Ni²⁺ из комплексов с глицином имел следующий состав (моль/л): NiCl₂·6H₂O – 0.08; NH₂CH₂COOH·H₂O – 0.20; Na₂SO₄·10H₂O – 0.60. Варьировали концентрацию аминокислоты от 0.02 до 2.00 М, рН раствора (2.5–9.0) и природу аниона фона (SO₄²⁻, Cl⁻, Ac⁻). При этом концентрацию фона выбирали таким образом, чтобы ионная сила раствора была постоянна и равна 2 моль/л. Нужного значения кислотности достигали прибавлением 10%-ных растворов HCl и NaOH и контролировали посредством универсального иономера ЭВ-74 (точность ± 0.05).

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и лабораторным двухкоординатным самописцем ПДА-1. Применяли трехэлектродную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих использовали Ni(99.99)-электроды – статичный (S=0.52 см²) и

вращающийся дисковый ($S=0.71 \text{ см}^2$). Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платина большой площади. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед каждым экспериментом рабочий электрод подвергали механической зачистке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающимся размером зерна, затем полировали оксидом магния и мягкой замшей и обезжиривали этиловым спиртом. Подготовленный таким образом электрод поляризовали от стационарного значения потенциала (E_{st}) до -1.2 В и обратно. Скорость сканирования потенциала v варьировали в пределах $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$. Частоту вращения дискового электрода ω изменяли от 2 до 25 об/с. Температурные исследования проводили при помощи универсального термостата УТ-15 (точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$) в интервале $20 - 70^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было исследовано влияние на параметры процесса электровосстановления ионов никеля двух групп факторов. Первая группа включает в себя факторы, определяющие состав электролита: рН, концентрация аминокислоты C_{HGly} и природа аниона фона; вторая – условия эксперимента: скорость развертки потенциала v , частота вращения дискового электрода ω и температура T .

Рассмотрим вначале основные аспекты влияния факторов первой группы. Роль рН раствора и концентрации аминокислотной кислоты была рассмотрена на примере сульфатных электролитов никелирования. Было установлено, что варьирование указанных величин сказывается, прежде всего, на значении стационарного потенциала никелевого электрода. Данный параметр становится более отрицательным как с ростом C_{HGly} , так и с повышением рН (табл. 1). Потенциал пика (E_p) сдвигается в отрицательную область по мере подкисления раствора; при увеличении концентрации аминокислоты этот сдвиг менее заметен (табл. 1). Изменяется также и величина катодного тока пика (I_p). Зависимости¹ I_p от C_{HGly} для различных значений рН представлены на рис. 1. Характерно, что малые концентрации аминокислоты ($0.04 - 0.08 \text{ М}$) способствуют ускорению процесса, тогда как дальнейшее увеличение C_{HGly} вызывает его замедле-

¹ Здесь и далее анализируются значения токов пика, исправленные на величину фоновго тока.

Таблица 1
Влияние концентрации глицина на стационарный потенциал никелевого электрода и потенциал пика катодных поляризационных кривых, снятых в сульфатных растворах с различными значениями рН ($v = 0.05 \text{ В/с}$)

C_{HGly} М	$E_{st}, \text{ В}$				$E_p, \text{ В}$			
	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0
0.02	-0.017±0.004	0.005±0.007	0.000±0.042	-	-0.930±0.014	-0.910±0.014	-0.890±0.006	- ¹
0.04	-0.015±0.003	0.007±0.006	-0.050±0.020	- ¹	-0.947±0.031	-0.925±0.028	-0.910±0.017	- ¹
0.08	-0.014±0.006	0.017±0.012	-0.070±0.017	- ¹	-0.998±0.025	-0.957±0.012	-0.940±0.036	- ¹
0.20	-0.015±0.004	0.017±0.035	-0.053±0.011	-0.220±0.003	-0.950±0.013	-0.950±0.010	-0.938±0.046	-0.905±0.018
0.40	-0.013±0.003	0.006±0.006	-0.065±0.022	-0.244±0.017	-0.942±0.010	0.955±0.035	-0.970±0.017	-0.970±0.017
0.80	-0.012±0.003	-0.013±0.006	-0.105±0.007	-0.265±0.009	-0.965±0.036	-0.965±0.036	-0.990±0.020	- ²
2.00	-0.015±0.010	-0.035±0.007	-0.140±0.007	-0.315±0.023	-0.955±0.014	-1.017±0.048	-	- ²

¹ Раствор нестабилен (выпадает осадок гидроксида никеля); ² Пик на катодной кривой отсутствует

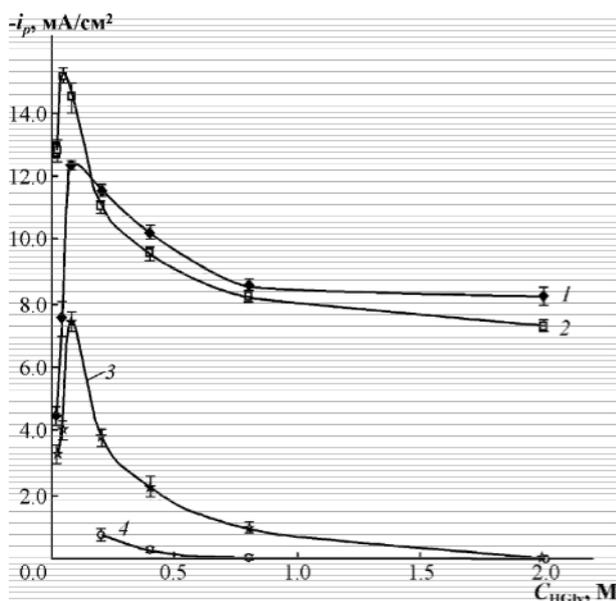


Рис. 1. Зависимости плотности тока катодного пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах с различными значениями pH, от концентрации глицина; $\nu = 0.05$ В/с, pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0.

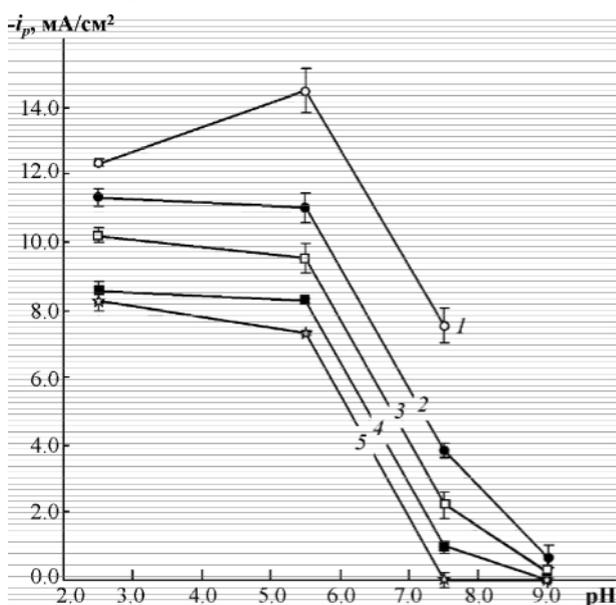


Рис. 2. Зависимости плотности тока катодного пика от кислотности раствора для разных концентраций аминокислоты: 1 – 0.08; 2 – 0.20; 3 – 0.40; 4 – 0.80; 5 – 2.00 моль/л (сульфатные электролиты, $\nu = 0.05$ В/с).

ние. На рис. 2 показана зависимость плотности тока пика от pH для разных C_{HGly} . Видно, что чем выше концентрация аминокислоты, тем быстрее ток пика спадает до нуля.

Для изучения роли природы фона был выбран электролит с pH 5.5 и $C_{HGly} = 0.20$ М, $C_{Ac^-} @ C_{Cl^-} @ 1.8$ М; $C_{SO_4^{2-}} @ 0.60$ М (для получения

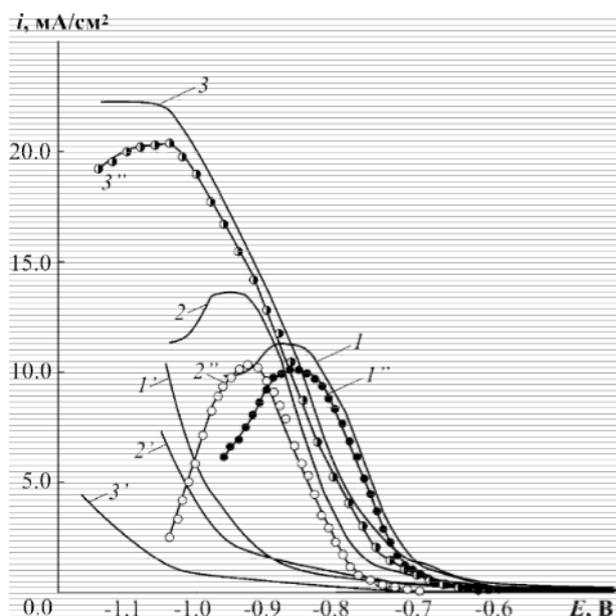


Рис. 3. Вольтамперные кривые электровосстановления ионов никеля, полученные в растворах с различной природой фонового аниона: 1 – SO_4^{2-} , 2 – Cl^- , 3 – Ac^- , соответствующие фоновые кривые (I' – I''') и вольтамперограммы за вычетом фона (I' – I'''). $C_{HGly} = 0.20$ М; $C_{Cl^-} @ C_{Ac^-} @ 1.80$ М, $C_{SO_4^{2-}} @ 0.60$ М; $\nu = 0.05$ В/с.

постоянной ионной силы $I=2$). На рис. 3 представлены катодные вольтамперограммы, снятые в сульфатном (1), хлоридном (2) и ацетатном (3) электролитах никелирования, и соответствующие фоновые (I' – I''')

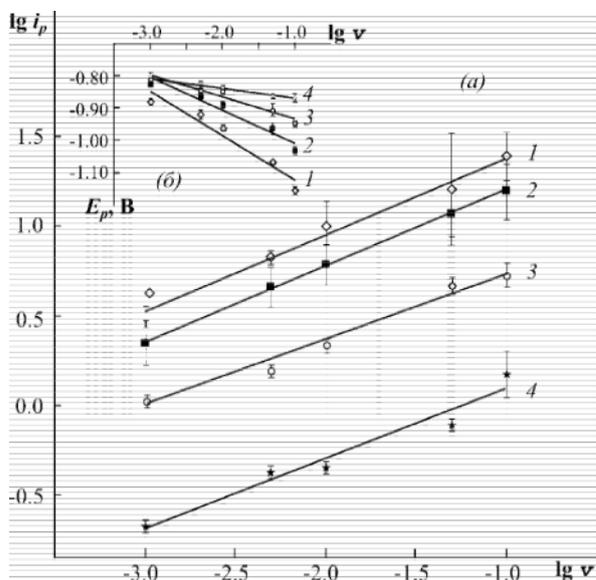


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на величину плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0. ($C_{HGly} = 0.20$ М, $C_{SO_4^{2-}} @ 0.60$ М).

кривые. Оказалось, что природа аниона фона оказывает заметное влияние на величину и положение катодного максимума: i_p увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов в ряду $\text{Cl}^- \circ \text{SO}_4^{2-} \circ \text{Ac}^-$. После вычитания фонового тока скорости процесса в сульфатном и хлоридном электролитах выравниваются; в то же время скорость восстановления ионов никеля в ацетатном растворе остается аномально высокой.

Влияние факторов второй группы на параметры исследуемого процесса изучали в базовом электролите никелирования с различными значениями pH. Было установлено, что увеличение скорости развертки, как в кислых, так и в щелочных средах, вызывает заметное возрастание плотности тока пика, пропорциональное ν^n с коэффициентом корреляции не хуже 0.97 (рис. 4а), а также сдвиг потенциала пика в отрицательном направлении, причем последний линейно зависит от $\ln \nu$ (рис. 4б). Полученные зависимости плотности тока от частоты вращения дискового электрода для различных pH раствора приведены на рис. 5 в критериальных координатах $i/\sqrt{z} \circ 1/z$. Рост z от 2.0 до 17.0 об/с приводит к заметному возрастанию скорости процесса в сильноокислых средах; по мере подщелачивания раствора скорость меняется с частотой менее резко. Дальнейшее увеличение z до 25 об/с во всех случаях практически не оказывает влияния на величину тока пика. Рост температуры оказывает существенное влияние на параметры процесса: при всех значениях pH раствора $GE @ E_p \circ E_{st}$ выделения никеля существенно снижается, а скорость процесса увеличивается. Рассчитанные по полученным данным значения эффективной энергии активации ($W_{акт}$) приведены в табл. 2 в зависимости от pH раствора и поляризации ΔE ,

Таблица 2

Значения эффективной энергии активации процесса электроосаждения ионов никеля из сульфатно-глицинатных электролитов с разными значениями pH

$GE @ E \circ E_{st}$, мВ	$W_{акт}$, кДж/моль			
	pH 2.5	pH 5.5	pH 7.5	pH 9.0
-500	27.94	51.39	40.57	36.48
-600	25.33	38.66	50.40	31.65
-700	25.13	23.61	48.14	26.66
-800	15.89	17.33	43.71	24.34

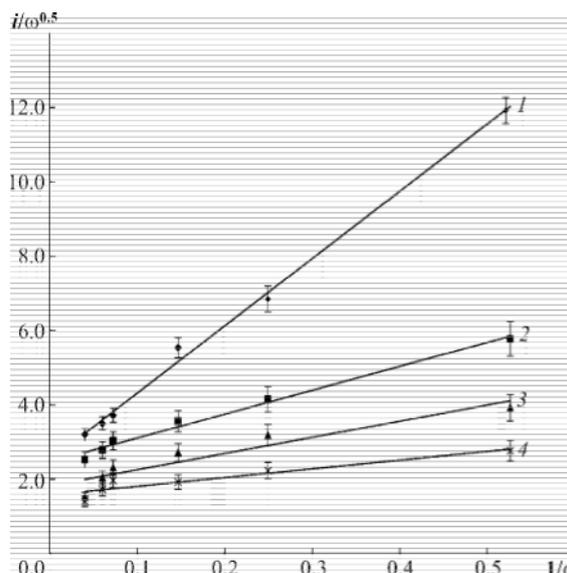


Рис. 5. Влияние частоты вращения дискового электрода на величину плотности тока пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0 ($C_{\text{Hgly}} = 0.20 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60 \text{ M}$, $\nu = 0.05 \text{ В/с}$).

при которой измерялась плотность тока. Согласно данным табл. 2, энергия активации процесса восстановления ионов никеля, вне зависимости от поляризации, максимальна в растворе с pH 7.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных растворах ионы никеля в зависимости от соотношения концентраций компонентов и кислотности раствора образуют с б-аминоуксусной кислотой комплексы трех типов: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$ и $[\text{NiGly}_3]^-$, а также существуют в виде гексагидратов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Анионы фона также способны к комплексообразованию с ионами Ni^{2+} . В результате в растворе устанавливаются сложные ионные равновесия, представленные в табл. 3. Распределительные диаграммы для систем $\text{Ni}^{2+} - \text{Gly}^- - \text{X}^-$ (где X^- – это SO_4^{2-} , Cl^- или Ac^-), полученные на основании стандартного термодинамического анализа, представлены на рис. 6 в зависимости от концентрации глицина C_{Hgly} и pH раствора. В кислой среде в ацетатных и сульфатных электролитах в широкой области концентраций глицина преобладают комплексы никеля с анионами фона, в то время как в растворах, содержащих в качестве фона NaCl, основным видом частиц являются аквакомплексы. При pH в интервале от 3.0 до 8.0 в электролитах никелирования обнаруживаются комплексы различ-

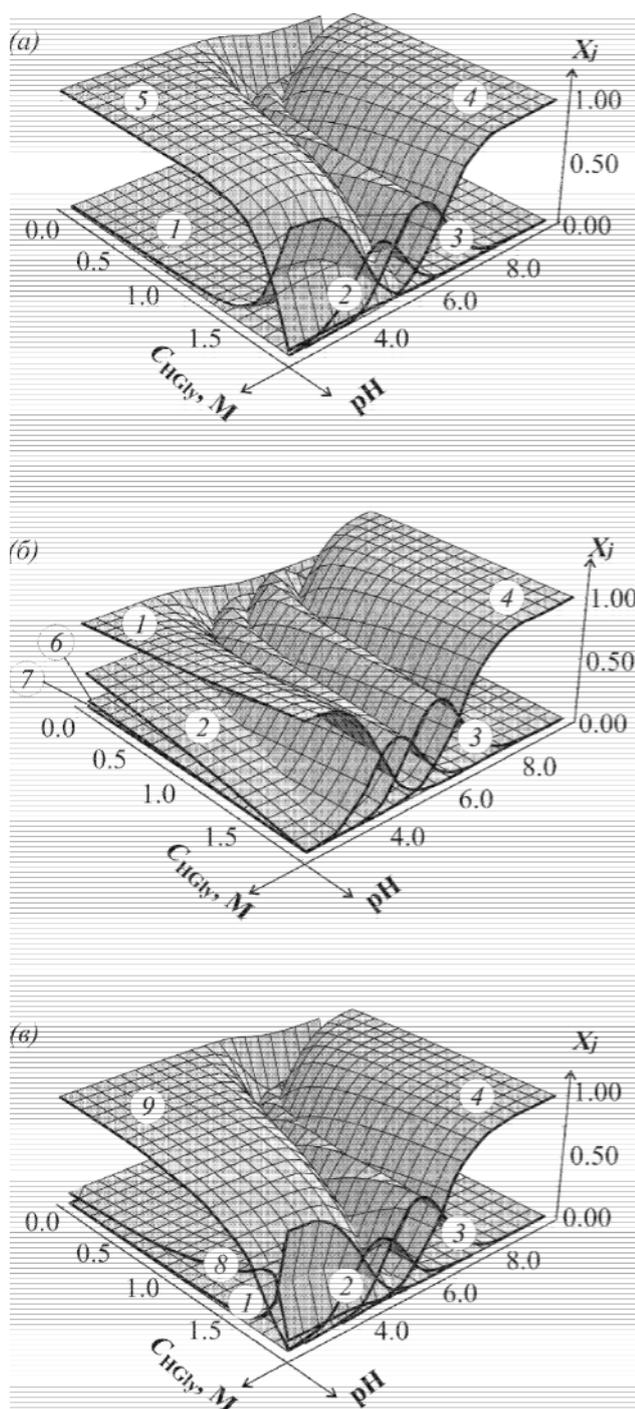


Рис. 6. Зависимости степеней накопления комплексов Ni(II) в электролитах никелирования с различной природой фона от концентрации глицина и pH: *а* – сульфатный; *б* – хлоридный, *в* – ацетатный. 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$; 5 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$; 6 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$; 7 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$; 8 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ac}]^+$; 9 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}_2]^0$.

ного состава в зависимости от соотношения $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{HGly}}$. Дальнейшее повышение pH (8-10) приводит к тому, что Ni(II) находится преимущественно в виде $[\text{NiGly}_3]^-$.

Различия потенциалов катодных пиков на *i*,*E*-кривых, полученных в сульфатных, хлоридных и ацетатных растворах (рис. 3), могут быть связаны, с одной стороны, с пассивацией поверхности, характерной для никелевых электродов, а с другой – с различием устойчивости комплексов Ni²⁺ с анионами фона. Известно, что Cl-ионы, в отличие от SO₄²⁻ и Ac⁻, являются хорошими активаторами, чем, возможно, и объясняется меньшая поляризация выделения никеля ($\partial E @ E \circ E_{sr}$) в хлоридных растворах. Высокая поляризация при осаждении из ацетатных электролитов обусловлена, вероятно, большой прочностью комплексов $[\text{NiAc}]^+$ и особенно $[\text{NiAc}_2]^0$ (см. табл. 3). Несмотря на это скорость осаждения никеля в этих растворах остается аномально высокой по сравнению с хлоридными и сульфатными электролитами даже после вычета фонового тока. Это явление отмечалось и ранее в работах авторов [12] и объяснялось миг-

Таблица 3

Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с различной природой фона (*l* = 2) [10, 11].

Равновесие		lg K
с участием глицина	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}]^+$	5.87
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}_2]^0$	10.54
	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}_3]^-$	14.26
	$\text{H}^+ + \text{Gly} \cdot \rightleftharpoons \text{HGly}$	9.72
	$\text{H}^+ + \text{HGly} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Gly}^+$	2.56
с участием ионов SO ₄ ²⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$	2.32
	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	3.00
	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	-1.92
с участием ионов Cl ⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiCl}]^+$	-0.69
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiCl}_2]^0$	-1.89
	$\text{H}^+ + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons \text{HCl}$	7.00
с участием ионов Ac ⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{Ac} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiAc}]^+$	1.43
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiAc}_2]^0$	2.12
	$\text{H}^+ + \text{Ac} \cdot \rightleftharpoons \text{HAc}$	-4.76

рацией монолигандных ацетатных комплексов. Анализ приведенных на рис. 6 распределительных диаграмм позволяет объяснить наблюдаемый сдвиг в отрицательном направлении E_{st} с ростом pH и концентрации глицина (а E_p – с уменьшением pH) перераспределением ионов никеля между комплексами различного состава: при подкислении раствора заметно уменьшается доля глицинатных комплексов никеля, что приводит к накоплению свободной аминокислоты. Последнее, в свою очередь, вызывает сдвиг равновесного потенциал а разряда комплексных ионов в отрицательном направлении согласно уравнению [13]:

$$E_{[NiGly_i]^{2+/Ni}} @ E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=0}^m e_i [Gly]^i \cdot \frac{RT}{zF} \ln C_{Ni^{2+}},$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал пары $[NiGly_i]^{2oi} / Ni$; β_i – константа устойчивости соответствующего комплекса. Наличие зависимости i_p от C_{HGly} в кислых растворах (pH 2.5), где никель существует лишь в виде комплексов с анионами фона или гидратированных ионов может быть связано только с влиянием адсорбированного глицина: его малые концентрации облегчают процесс выделения никеля за счет мостикового механизма [4], а дальнейшее накопление на поверхности приводит к ее блокировке. В растворах с преобладанием глицинатных комплексов никеля вид кривой $i_p @ f(C_{HGly})$ однозначно определяется плавным изменением качественного и количественного состава раствора по мере увеличения концентрации аминокислоты. Спад тока до нуля при высоких C_{HGly} и pH раствора связан с накоплением комплексов $[NiGly_3]^-$, разряд которых в обычных условиях затруднен.

Если в кислых (pH 2.5) и щелочных (pH 9.0) растворах пик на поляризационной кривой (или его отсутствие) однозначно определяется только одним видом комплексов, то в растворах с промежуточными значениями pH, где одновременно присутствуют несколько частиц, способных разряжаться, единственность катодного пика порождает вопрос об установлении природы электроактивного комплекса. Здесь возможны следующие варианты:

- восстанавливается лишь один вид ионов (преобладающий в растворе при данных условиях), а другие комплексные частицы в разряде не участвуют;
- разряжается только какой-либо конкретный комплекс, а остальные переходят в него в резуль-

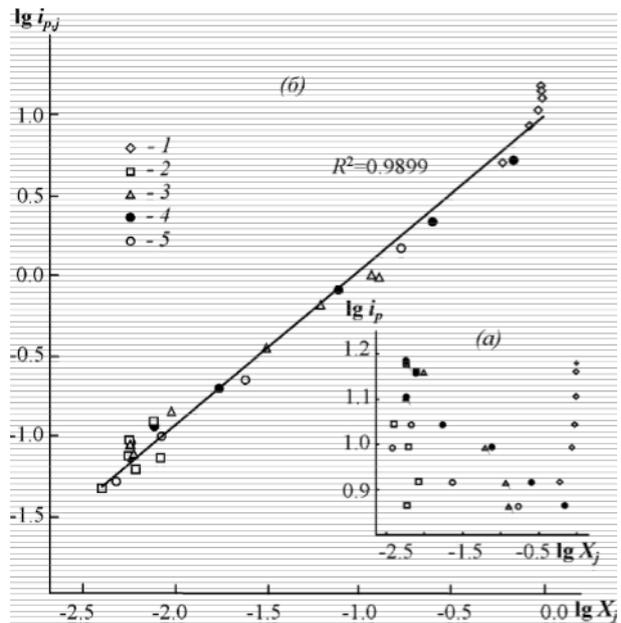


Рис. 7. Зависимости полного (а) и парциальных (б) токов восстановления комплексов никеля (II) от их степени накопления в сульфатном электролите в биполярных координатах ($v = 0.05$ В/с).

тате предшествующей диссоциации, как это предполагалось в работе [7];

- все существующие в растворе частицы восстанавливаются параллельно.

В первом случае следовало бы ожидать пропорциональной зависимости тока пика от доли электроактивного комплекса. Вместе с тем представленные на рис. 7а данные не выявляют такой зависимости. Это связано с тем, что ток восстановления не зависит от долей сульфатных и аквакомплексов и уменьшается с ростом концентрации глицинатных.

Если же электроактивны все частицы, присутствующие в растворе, то суммарный ток катодного процесса i_p в отсутствие специфической адсорбции на металлическом электроде выражается уравнением [14]:

$$i_p @ \sum_{j=1}^n i_{p,j} @ \sum_{j=1}^n i_p \phi X_j, \quad (\dagger)$$

$i_{p,j}$ – парциальный ток восстановления j -го комплекса, X_j – доля j -го комплекса в растворе. Рассчитанные по уравнению (†) значения парциальных токов для всех исследованных pH электролита и концентраций аминокислоты показаны на рис. 7б в зависимости от соответствующих долей комплексов в объеме раствора. Тот факт, что эти зависимости представляют собой прямую линию, на кото-

рую укладываются данные для всех изученных условий эксперимента, на наш взгляд, свидетельствует в первую очередь о том, что состав комплексов в объеме раствора коррелирует с составом приповерхностного слоя, а также об участии в осаждении всех присутствующих комплексов металла.

Итак, мы установили, что все существующие в растворе комплексы металла восстанавливаются параллельно. Для уточнения механизма протекающих реакций полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью ряда диагностических критериев метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (табл. 4). Наиболее распространенным критерием для качественной оценки обратимости электродного процесса является скоростной критерий Семерано $X_v @ \gg \lg i_p / \gg \lg v$, величины которого в зависимости от pH раствора составляют 0.36-0.43. Такие значения свидетельствуют о необратимости изучаемого процесса. На это же указывает и разность потенциалов катодного и анодного пиков поляризационной кривой, составляющая более 1.0 В [15].

Независимость параметра i_p / v от v , имеющая место в нашей системе, является признаком того, что изучаемый процесс может лимитироваться диффузией, химической реакцией или стадией переноса заряда [16-18]. Однако наличие прямолинейной зависимости скорости реакции от частоты вращения дискового электрода (рис. 5) свидетель-

ствует о том, что диффузия не является скоростью-определяющей стадией процесса [15]. С другой стороны, при переходе от кислых к щелочным средам параметр i_p / \sqrt{v} все слабее зависит от v , указывая тем самым на нарастание диффузионных ограничений в системе, связанных с накоплением отрицательно заряженных комплексов $[\text{NiGly}_3]^-$. Быстрый рост отношения i_p / C_{HGly} при малых концентрациях глицина наряду с линейной зависимостью параметра i_p / v от $1/v$ также указывает на то, что диффузия не является скоростью-определяющей стадией процесса электровосстановления ионов никеля, а наблюдаемое смещение потенциала пика в отрицательном направлении с ростом скорости развертки и линейная зависимость E_p от $\lg v$ являются отчетливыми признаками контроля процесса стадией переноса заряда [18]. Частичным подтверждением этого служат данные зависимости плотности тока от температуры (табл. 2). Тот факт, что значения энергии активации меняются в зависимости от поляризации, свидетельствует о контроле процесса стадией переноса заряда. Вместе с тем, порядок полученных величин $W_{\text{акт}}$ указывает, скорее, на смешанный контроль. По данным [19], энергия активации реакции примерно равняется энергии образования реагирующего комплекса, тогда изменение величины $W_{\text{акт}}$ в зависимости от pH раствора можно объяснить изменением количественного состава раствора, а максимальное значение

Таблица 4

Диагностические критерии.

№ п/п	Критерий	Поведение			
		pH 2.5	pH 5.5	pH 7.5	pH 9.0
1	$X_v = (\gg \lg i_p / \gg \lg v)_c$	0.4388	0.4332	0.3682	0.3931
2	$X_c = (\gg \lg i_p / \gg \lg C)_v$	0.0802	-0.1539	-0.1980	-
3	$i_p - v^n$	Прямая пропорциональность			
3	i_p / \sqrt{v}	Не зависит от v			
4	$i_p / \sqrt{v} - i_p$	Линейная зависимость			
5	i_p / C_{HGly}	Быстрый рост при малых значениях C_{HGly}			
6	i / \sqrt{v}	Линейная зависимость			
7	$E_p - v$	Смещение E_p в область более отрицательных значений с ростом v			
8	$E_p - \ln v$	Линейная зависимость			

энергии активации процесса при pH 7.5 приписать разряду нейтральных комплексов $[\text{NiGly}_2]^0$, доля которых при этих условиях максимальна.

Осложняющими электродный процесс факторами могут быть адсорбция реагирующих частиц на поверхности электрода и химическая реакция. О наличии стадии адсорбции свидетельствует быстрый рост отношения i_p/C_{HGly} при малых концентрациях глицина, а также нецелочисленность значений концентрационного критерия Семерано [15]. Для решения вопроса о роли химических реакций в процессе были проанализированы дополнительные критерии. Основным признаком того, что химическая реакция с участием аминокислоты не лимитирует исследуемый процесс, является наблюдаемое увеличение плотности тока пика с ростом скорости сканирования потенциала и отсутствие прямой пропорциональности i_p концентрации реагента. Вместе с тем параметр i_p/v линейно, хотя и с небольшим наклоном, зависит от i_p , свидетельствуя о существовании предшествующей разряду химической стадии. Такой стадией может являться, например, диссоциация комплексов никеля [3]



или взаимный переход между комплексами различного состава в результате изменения pH при электродного слоя в процессе электролиза [6]. Для выяснения природы этих реакций необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. // Л.: Химия. 1990. 288 с.
2. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.
3. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1990. Т. 56. № 10. С. 1062.

4. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1991. Т. 57. № 1. С. 51.
5. Иванов С.В. // Украинский химический журнал. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.
6. Ohnaka N., and Matsuda H. // Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1975. V. 62. P. 245.
7. Городыский А.В., Кублановская А.И., Кузьминская Г.Е. Теоретические вопросы электрохимической кинетики. // Киев: Наук. думка. 1984. С. 67.
8. Будников Г.К., Михайлов В.А., Гайнутдинова Н.А., Белавин В.А. / «Известия ВУЗов». Химия и химическая технология. 1971. Т. 14. С. 38.
9. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 923.
10. Kiss T., Syvögy I., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. No. 4. P. 597.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. // С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. С. 103.
12. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. №9. С. 1190-1193.
13. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. // Л.: Химия. 1985. С. 28.
14. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. // Киев: Наук. думка. 1989. С. 464.
15. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа // М.: Мир. 1974. С. 554.
16. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа // М.: Высш. школа. 1983. С. 121.
17. Иванов С.В. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 1. С. 3.
18. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications // N.-Y.: Wiley. 2001. P. 833.
19. Измайлов А.В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 12. С. 2813.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2007 О.В. Зизевских, О.В. Бобрешова¹, Л.А. Новикова²

Липецкий государственный технический университет,

¹Воронежский государственный университет,

²Воронежская государственная лесотехническая академия

Поступила в редакцию 10.02.07

С помощью метода хронопотенциометрии исследован электроосмотический перенос растворителя в электромембранных системах с мембранами МА-41И и МА-100 и растворами глицината и глутамината натрия. Показано, что числа переноса воды коррелируют с удельными влагоемкостями мембран. С ростом концентрации равновесного раствора электроосмотическая проницаемость мембран уменьшается.

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные методы получения и очистки аминокислот приобретают в последнее время все большее значение [1 – 3]. Использование электродиализа с ионообменными мембранами позволяет не только отделить аминокислоты от других веществ, но и осуществить конверсию аминокислоты из ее соли [4]. Главной проблемой, возникающей при электродиализной очистке аминокислот, является электроосмотический перенос растворителя через ионообменные мембраны, который лимитирует степень электродиализного концентрирования. В [4, 5] показано, что электроосмотический перенос при электродиализной конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина значительно превышает перенос растворителя в электромембранных системах с растворами минеральных электролитов. Электроосмотический перенос растворителя, возникающий в электромембранных системах с растворами неорганических солей, хорошо изучен [6 – 14]. В то же время систематические исследования влияния концентрации внешнего раствора, природы аминокислоты и мембраны на электроосмотический перенос при электродиализе практически отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей переноса растворителя через анионообменные мембраны при транспорте анионов аминокислот. Конкретной задачей стала оценка электроосмотических проницаемостей и чисел переноса воды через гетерогенную мембрану МА-

41И и гомогенную мембрану МА-100 в растворах глутамината и глицината натрия и выявление влияния характеристик системы на электроосмотические проницаемости исследуемых мембран.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основными процессами переноса растворителя в мембране, находящейся в электрическом поле, являются диффузия, электроосмос и осмос [15]. В результате электроосмоса и противоионы, и коионы могут переносить с собой определенное количество воды. Этот процесс включает в себя как собственно электроосмос, так и перенос воды в связи с первичной гидратацией ионов. Перенос растворителя в значительной степени определяется гидратируемостью противоиона. Так, например, электроосмотические проницаемости мембран в формах щелочных металлов уменьшаются от лития к калию. Противоион движется не только с первичной гидратной оболочкой, но вовлекает также вторичную, а, возможно, и последующие, образующие сложную гидратную атмосферу иона. Четкая зависимость электроосмотической проницаемости от плотности тока не установлена, хотя, особенно в разбавленных растворах, наблюдается тенденция к некоторому уменьшению проницаемости мембран с ростом силы тока [6, 8]. Еще одна причина переноса воды – это сила трения между «свободными» молекулами воды и мигрирующими ионами. В этом случае перенос воды вызван электроконвекцией. Такое движение воды обусловлено в основном движением противоионов, т. к.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

содержание коионов в фазе мембраны мало, и сила трения, действующая на воду с их стороны, не компенсирует силу трения противоионов. Интенсивность этого вида переноса зависит от концентрации противоионов, напряженности поля, сопротивления материала мембраны потоку жидкости.

В [16] с применением метода хронопотенциометрии определены числа переноса ионов через ионообменные мембраны. В [17] была решена электродиффузионная задача и получено соотношение, связывающее переходное время w^* с обобщенным числом переноса $t_{1,s}$ в системе с горизонтально расположенной катионитовой мембраной при наложении на систему постоянного тока:

$$\tau^* @ \pi D_1 \frac{d \cdot \alpha \beta \beta \cdot C_1^0 z_1 F \bar{U}}{\bar{A} \cdot \alpha \beta t_{1,s} 01 \bar{g} b \left| \frac{2i_0}{\bar{A}} \right.} \quad (1)$$

где D_1 и D_2 – коэффициент диффузии противоиона и коиона соответственно, $\text{см}^2/\text{с}$; C_1^0 – исходная концентрация, моль/л ; z_1, z_2 – зарядовые числа противоиона и коиона соответственно; $d = -z_2/z_1$; $e = D_2/D_1$; i_0 – плотность тока, мА/см^2 ; $t_{1,s}$ – обобщенное, усредненное по времени число переноса противоиона на границе «мембрана/раствор». Таким образом, с помощью хронопотенциометрии можно оценивать числа переноса ионов на границе раздела мембрана/раствор и числа переноса ионов в мембранах. В [18] метод хронопотенциометрии был впервые применен для оценки электроосмотической проницаемости катионообменных мембран в растворах моногидрохлорида лизина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные анионообменные мембраны МА-41И и МА-100, имеющие одинаковые ионогенные группы (четвертичного аммониевого основания $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). Мембрана МА-41И, изготовленная на основе ионита АВ-17 изопористой структуры, является гетерогенной и в качестве наполнителя содержит полиэтилен. Гомогенную мембрану МА-100 изготавливают сополимеризацией стирола и дивинилбензола в гранулах набухшего полиэтилена низкой плотности, экструзией совмещенной полимерной системы полиэтилен - сшитый полистирол в матрице мембраны и последующей химической обработкой [19].

Структуры исследованных аминокислот показаны на рисунке 1.

Выбор аминокислот обусловлен их принадлежностью к различным классам: глицин относится к

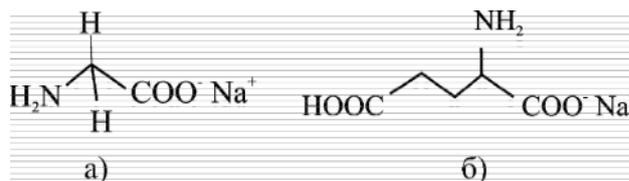


Рис. 1. Структуры глицината (а) и глутамината натрия (б).

нейтральным аминокислотам и глутаминовая кислота с двумя карбоксильными группами – к кислотам. В настоящей работе были исследованы следующие пары аминокислота – мембрана: глутаминат натрия – МА-41И; глутаминат натрия – МА-100; глицинат натрия – МА-41И; глицинат натрия – МА-100. Концентрации растворов находились в интервале 0,01 – 0,05 моль/л.

Перед экспериментом мембраны переводили в соответствующие аминокислотные формы по обычной методике [20]. Влагосодержание мембран в аминокислотных формах определяли гравиметрическим методом. Согласно литературным данным [21], ток в анионообменных мембранах переносят анионы аминокислот. Таким образом, в исследованных мембранах единственными противоионами и, следовательно, основными переносчиками электричества являются глицинат- и глутаминат-ионы.

Исследования нестационарного электропереноса в растворах аминокислот различных концентраций были проведены с помощью хронопотенциометрических измерений. Хронопотенциометрический метод позволяет изучать процессы массопереноса в электрообменных системах в сильно неравновесных условиях и при интенсивных токовых режимах, вследствие чего время завершения процесса сокращается до нескольких секунд.

Измерения проводились в ячейке из оргстекла (рис. 2.) с горизонтально расположенной мембраной (1), которая разделяла камеры обессоливания

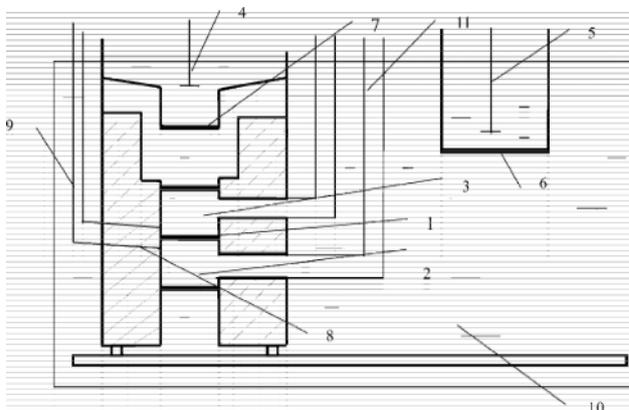


Рис. 2. Ячейка для хронопотенциометрических измерений.

(2) и концентрирования (3), соединенные узким каналом. Камера обессоливания находилась под, а камера концентрирования - над мембраной. Такое расположение камер было обеспечено помещением анода (4) над мембраной, а катода (5) – в объеме раствора. Таким образом, внешняя разность потенциалов во всех случаях была приложена таким образом, что ионы, переносимые через мембрану, двигались снизу вверх. Тогда у нижней поверхности мембраны образуется зона с пониженной концентрацией электролита, а у верхней – с повышенной. В результате плотные слои раствора в нижней камере не дают возможности обессоливаемому раствору спуститься вниз, в верхней камере происходит обратное явление. Такое расположение электродов и мембран позволяет исключить естественную конвекцию раствора. Рабочая площадь мембраны составляла 1 см².

Электроды 4 и 5 были изготовлены из платинированного титана. Чтобы предотвратить попадание продуктов электродных реакций в рабочий раствор, анод и катод были отделены от раствора анионо- и катионообменными мембранами соответственно (6,7). К мембране сверху и снизу на расстояние около 0,5 см были подведены хлорсеребряные электроды (8), с помощью которых измерялось падение напряжения по обе стороны мембраны в процессе электропереноса. Проводники (9), находящиеся в растворе, были изолированы.

Ячейка была помещена в стеклянную емкость (10), заполненную рабочим раствором. К верхней и к нижней камерам были подведены тонкие шланги из ПВХ (11), по которым в камеры подавался свежий рабочий раствор. Такие же шланги были предусмотрены для отвода раствора (на рис. 2 не показаны). Все шланги снабжались зажимами. Выходы шлангов были подведены близко к поверхности мембраны. Камеры концентрирования и обессоливания сверху и снизу дополнительно ограничивались анионообменными мембранами (12).

Постоянную силу тока задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Зависимость падения напряжения от времени фиксировали самописцем. Рабочая плотность тока для каждого раствора была подобрана так, чтобы переходное время было не меньше 3-х секунд (такие времена из-за инерционности самописца не фиксируются) и не превышало 2-х мин, т. к. при таких временах трудно предохранить раствор от сотрясений. Таким образом, диапазон плотностей тока составил от 0,5 до

28 мА/см² в зависимости от концентрации раствора. Переходные времена определяли графически методом касательных [22]. Каждое измерение проводили 5-15 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения удельного влагосодержания мембран в аминокислотных формах приведены в таблице.

Таблица

Влагосодержание мембран МА-41И и МА-100 в аминокислотных формах.

Мембрана	МА-41И		МА-100	
	Влагосодержание, %	Glu ⁻	45,6	Glu ⁻
	Gly ⁻	52,2	Gly ⁻	55,1

В ходе хронопотенциометрических исследований были получены зависимости падения напряжения на мембране от времени при пропускании через систему постоянного тока (хронопотенциограммы). В качестве примера на рис. 3 приведена хронопотенциограмма для системы «GluNa – МА-41И» в растворе концентрации 0,1 моль/л при плотности тока 10 мА/см².

Начальная величина падения напряжения ($w=0$) обусловлена сопротивлением мембраны и прилегающих к ней слоев свободного раствора.

При пропускании тока через мембрану (участок I) наблюдается незначительный, практически линейный рост падения напряжения, вызванный омической и концентрационной поляризацией системы

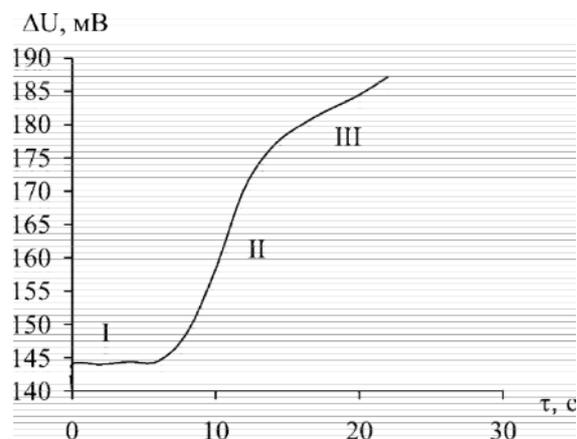


Рис. 3. Зависимость падения напряжения на мембране от времени в системе «0,1 М раствор GluNa – МА-41И» при пропускании тока плотностью 10 мА/см².

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

вследствие уменьшения концентрации раствора у нижней поверхности мембраны. Из-за отсутствия конвективных потоков у обеих поверхностей мембраны образуются области с повышенной (вверху) и пониженной (внизу) концентрацией раствора. При этом повышение сопротивления диффузионного слоя, расположенного ниже мембраны, не компенсируется понижением сопротивления диффузионного слоя с повышенной концентрацией по другую сторону мембраны. При расходовании всего вещества в примембранном слое падение напряжения начинает быстро изменяться. В момент, когда концентрация раствора у нижней поверхности мембраны падает до нуля, происходит очень быстрый (в некоторых системах скачкообразный) рост падения напряжения (участок II). На последнем участке кривой процесс продолжает протекать в условиях предельного диффузионного тока. Монотонный рост падения напряжения при временах, превышающих переходное (участок III), видимо, связан с продолжением изменения концентрации вещества в объеме раствора со стороны мембраны, принимающей противоионы, или образованием дополнительных носителей заряда (протонов и гидроксид-ионов), а также изменением температуры (разогревом) и нарушением стратификации раствора у нижней поверхности мембраны в запредельных условиях.

Экспериментальные значения переходных времен превышали рассчитанные по уравнению (1) без учета электроосмотического переноса и разница находилась за пределами доверительных интервалов.

Мы предположили, что различие экспериментальных и рассчитанных значений переходного времени связано с тем, что в процессе электропереноса растворитель переносится не только в гидратных оболочках ионов аминокислот. Вследствие их большего размера и поляризуемости по сравнению с неорганическими ионами, вода может переноситься под влиянием результирующей скорости движения ионов. Этот эффект получил название «эффекта прокачивания» [23] и был обнаружен для переноса крупных органических ионов тетраэтил- и тетрабутиламмония через мембрану МФ-4СК в [24]. Данный эффект приводит к появлению дополнительного конвективного потока растворителя в потоке вещества. Применительно к рассматриваемым ЭМС это равносильно увеличению концентрации у нижней поверхности мембраны. В результате время «обнуления» концентрации раствора аминокислоты на этой границе с мембраной (т. е., изменяемое переходное время) увеличивается.

Чтобы учесть дополнительную конвективную составляющую переноса ионов аминокислот, $j_i^k \approx v \zeta C_i$, уравнение потока вещества записали следующим образом:

$$J_i \approx 0 D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + 0 \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \zeta C_i. \quad (2)$$

При постановке нестационарной электродиффузионной задачи, учитывающей конвективное движение воды по нормали к поверхности мембраны со скоростью v , полагали, что в гальваностатическом режиме скорость движения воды в ЭМС остается неизменной и определяется только силой тока и электрохимическими свойствами мембраны (электропроводность, подвижность противоионов, влагоемкость). Такое допущение оправдано, если раствор электролита достаточно разбавленный (в этом случае можно считать, что число переноса противоиона в мембране равно единице) и физико-химические свойства мембраны не изменяются за время протекания процесса.

Полагая, что наблюдаемое увеличение переходного времени по сравнению с расчетным в ЭМС с аминокислотами однозначно связано с наличием электроосмотического потока растворителя в этих системах, с помощью пакета программ MathCad путем подстановки экспериментальных величин переходных времен в пространственно-временное распределение концентрации были найдены линейные скорости движения растворителя через мембрану v , см/с.

Зависимости скоростей движения растворителя через исследованные мембраны от плотности тока в растворах различных концентраций показаны на рис. 4 – 7.

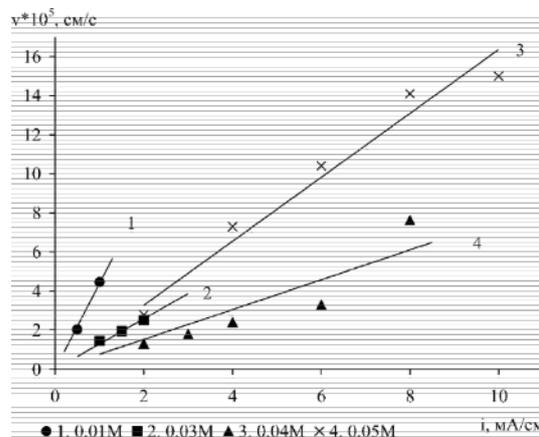


Рис. 4. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-41И от плотности тока в растворах глутамината натрия различных концентраций.

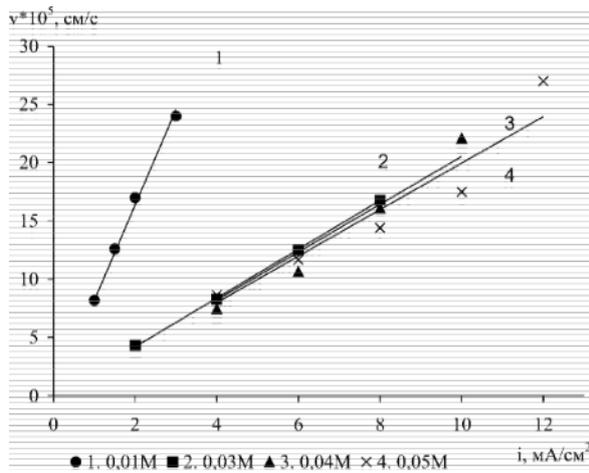


Рис. 5. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-100 от плотности тока в растворах глутамината натрия различных концентраций.

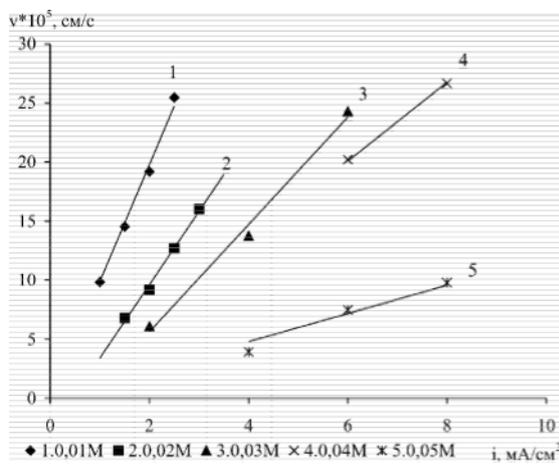


Рис. 6. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-41И от плотности тока в растворах глицината натрия различных концентраций.

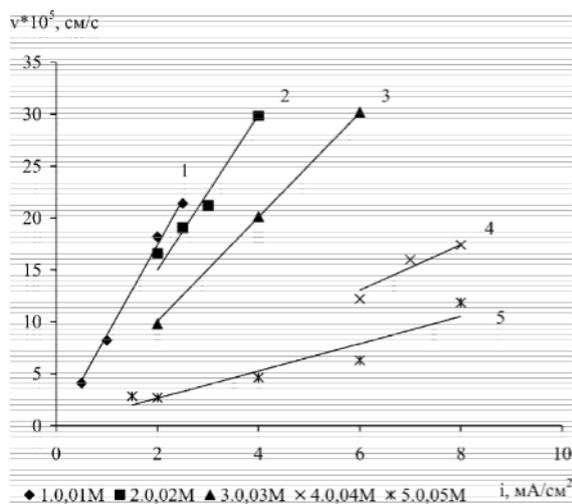


Рис. 7. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-100 от плотности тока в растворах глицината натрия различных концентраций.

Из значений скорости движения воды в каждой системе были найдены электроосмотические проницаемости исследуемых мембран и числа переноса воды в них. Электроосмотическая проницаемость мембраны определяется выражением:

$$D_1 @ \frac{V}{S\tau i}. \quad (3)$$

Эта величина связана с линейной скоростью переноса воды так:

$$D_1 @ \frac{v}{i}. \quad (4)$$

Из рисунков 4 – 7 видно, что зависимости скоростей переноса воды через мембраны описываются прямыми линиями, выходящими из начала координат, что говорит о независимости электроосмотических проницаемостей мембран от плотности тока. Так как зависимости линейны, электроосмотические проницаемости мембран вычисляли из тангенса угла наклона каждой прямой, т. е.

$$D_1 @ \frac{dv}{di}. \quad (5)$$

Число переноса воды t_w , моль H_2O /Фарадей, вычисляли так:

$$t_w @ \frac{D_1 \rho}{M_{H_2O}} F, \quad (6)$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, г/моль; ρ – плотность воды, г/мл; F – число Фарадея, 96500 Кл/Фарадей. При расчетах принимали, что плотность воды равна единице. Зависимости чисел переноса воды от концентраций растворов для всех систем приведены на рисунке 8.

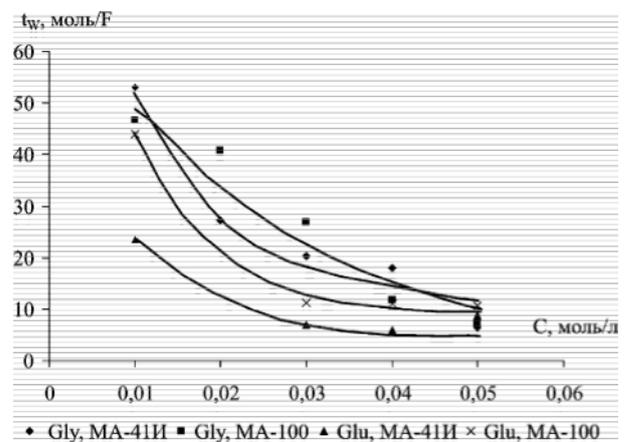
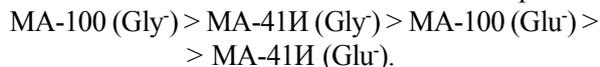


Рис. 8. Зависимости чисел переноса воды через анионообменные мембраны от концентрации растворов глицината и глутамината натрия.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Электроосмотические проницаемости мембран МА-41И и МА-100 изменяются в следующем ряду практически для всех исследованных концентраций:



В то же время числа переноса воды через мембраны в аминокислотных формах заметно превышают числа переноса воды в мембранах, находящихся в растворах неорганических солей. Это мы связываем с эффектом «прокачивания» растворителя крупными органическими ионами аминокислот.

Известно, что между электроосмотической проницаемостью и удельной влагоемкостью ионообменного материала существует прямо пропорциональная зависимость [25]. Результаты проведенных нами экспериментов находятся в соответствии с рядом влагоемкостей изученных мембран (таблица), и эта характеристика оказывает наибольшее влияние на электроосмотическую проницаемость мембраны. В наиболее обводненной мембране МА-100 перенос воды максимален. Что касается влияния природы аминокислоты, то подвижность аниона глицина меньше подвижности аниона глутаминовой кислоты, кроме того, и размер его минимален. Так как заряды изученных ионов одинаковы, меньший радиус иона глицина обеспечивает ему наибольшую объемную плотность заряда и, следовательно, наибольшую гидратируемость. Такие свойства аниона глицина обеспечивают больший электроосмотический перенос мембран в глициновой, чем в глутаминовой форме. С ростом концентрации раствора электроосмотический перенос через все мембраны уменьшается. При этом уменьшаются и различия в электроосмотической проницаемости мембран. Это связано с уменьшением влагосодержания мембраны и количества свободной воды в ней, то есть, происходит снижение количества перенесенной воды по конвективному механизму. Значения чисел переноса воды в ионообменных мембранах начинают в основном определяться числом динамической гидратации противоиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошник В. А., Елисеева Т. В., Котова Д. Л. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 29. № 6. С. 794 – 795.
2. Елисеева Т. В., Шапошник В. А. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 1. С. 73 – 76.

3. Fares Asmaa, Sandeaux Jacqueline, Sandeaux Roger etc. // J. Membr. Sci. 1994. V.89. № 2. P. 83 – 91.

4. Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А. и др. // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. 2000. № 1. С. 7 – 9.

5. Новикова Л. А., Кулинцов П. И., Бобрешова О. В., Бобылкина О. В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1016 – 1019.

6. Певницкая М. В., Козина А. А., Евсеев Н. Е. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Т. 4. № 9. С. 137 – 141.

7. Березина Н. П., Демина О. А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1098 – 1104.

8. Лебединская Г. А., Бобринская Г. А. / Теория и практика сорбционных процессов. // Воронеж. 1985. вып. 17. С. 116 – 119.

9. Miyamoto Manabu, Nakahari Takashi, Yoshida Hideo etc. // J. Membr. Sci. 1989. V. 41. P. 377 – 391.

10. Indusekhar V. K., Krishaswancy N. *Electrodialysis. Part V.* // Indian. J. Technol. 1965 V. 3. № 11. P. 358 – 360.

11. Volkov V. I., Nesterov I. A., Pukhov K. K. etc. // Int. Soc Electrochem. Vilnius. 1986. Aug. 24 – 31. Meet. 37. Extend. Abstr. Vol. 2.

12. Березина Н. П., Гнусин Н. П., Мешечков А. И. и др. / Теория и практика сорбционных процессов. // Воронеж. 1989. вып. 20. С. 142 – 149.

13. Гнусин Н. П., Демина О. А., Березина Н. П. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 9. С. 1247 – 1249

14. Березина Н. П., Тимофеев С. В., Демина О. А. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 7. С. 1050 – 1058.

15. Ласкорин Б. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н. Ионообменные мембраны и их применение. // М: Госатомиздат. 1961. С. 200.

16. Audinos R., Richelin G. // Int. Soc Electrochem. Vilnius. 1986. Aug. 24 – 31. Meet. 37. Extend. Abstr. Vol. 2. P. 319 – 320.

17. Бобрешова О. В., Коржов Е. Н., Харебава Т. Ш. и др. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 12. С. 1668 – 1671.

18. Новикова Л. А., Кулинцов П. И., Бобрешова О. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1016 – 1019.

19. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: ОКП 36311: Номенклатурный каталог / НИИ-ТЭХИМ. М. 1977. С. 34.

20. Салдадзе К. М., Паиков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. / Под ред. К. М. Салдадзе. // М.: Гос. науч. – тех. изд-во химической литературы. 1960. С. 356.
21. Кулинцов П. И., Бобрешова О. В., Аристов И. В. и др. // Электрохимия. 2000. Т. 36. №3. С. 365 – 368.
22. Захаров М. С. Хронопотенциометрия. // М.: Химия. 1978. С. 200.
23. Xie G., Okada T. // *Electrochimica Acta*. 1996. V.41.N 9. P. 1569.
24. Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Березина Н.П. // Росс. конф. с междунар. участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Туапсе. 17 – 20 мая 2005 г.: тез.докл. Краснодар. 2005. С. 103 -105.
25. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // *J. Membrane sci.* 1994. Vol. 86. P. 207.

УДК 621.794'4 : 546.48'24

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ CdTe НА ЕГО ТРАВЛЕНИЕ ИОДВЫДЕЛЯЮЩИМИ СМЕСЯМИ H_2O_2 - HI - $C_6H_8O_7$ /ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© 2007 В.Г. Иваницкая¹, З.Ф. Томашик², В.Н. Томашик², П.И. Фейчук¹,
П. Моравец³, Я. Франц³

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев

³Карлов университет, Институт физики, г. Прага, Чехия

Поступила в редакцию 10.02.07

В воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием математического планирования эксперимента на симплексе построены поверхности равных скоростей травления (диаграммы Гиббса) монокристаллических образцов теллурида кадмия различной кристаллографической ориентации в иодвыделяющих растворах H_2O_2 - HI - $C_6H_8O_7$ /этиленгликоль. Установлены области существования полирующих, формирующих ямки травления и неполирующих растворов, а также выявлено влияние ориентации CdTe на их концентрационные границы. Получена следующая зависимость скоростей растворения ориентированных плоскостей CdTe: $v_{(111)B} > v_{(110)} > v_{(111)A} > v_{(100)}$. Изучены кинетические закономерности растворения этих материалов и показано, что растворение CdTe различной кристаллографической ориентации в них лимитируется диффузионными стадиями. Оптимизированы технологические режимы процесса ХДП для контролируемого снятия тонких слоев полупроводникового материала с малой скоростью в подобранных травильных смесях.

ВВЕДЕНИЕ

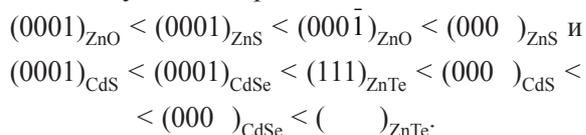
В настоящее время весьма актуальными являются вопросы технологии получения высококачественных поверхностей полупроводниковых материалов, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу. Методы жидкофазного травления в большинстве случаев дают возможность успешного решения таких задач. Необходимо отметить, что химическая обработка полупроводников влияет как на структурное совершенство поверхности, так и на электрофизические свойства материала.

Поведение монокристаллической поверхности при травлении зависит от ее кристаллографической ориентации, поскольку скорость адсорбции реагирующих компонентов и скорость освобождения заряда будут различными для разных кристаллографических направлений. Значительную роль при этом играет и дефектное состояние полупроводника, концентрация и природа легирующих примесей, а также факторы, связанные с природой каждого из компонентов травителя, их соотношением и условиями проведения процесса травления [1].

Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ кристаллизуются в кубической (сфалерит) или гексагональной (вюртцит) кристаллических структурах, которые характеризуются тетраэдрической (sp^3) конфигурацией. Составные компоненты таких структур располагаются двойными слоями перпендикулярно направлениям [111] в структуре сфалерита и [0001] в структуре вюртцита [2]. В связи с этим можно говорить о более плотной атомной упаковке с одной стороны двух близко расположенных слоев и менее плотной – с другой. Это дает возможность идентифицировать такие плоскости как полярные.

Исследования по определению полярных плоскостей монокристаллических образцов халькогенидов цинка, кадмия и ртути, которые базируются на отличиях фигур травления сторон А и В, проведены авторами [2]. Бром-метанольные и другие бромсодержащие растворы достаточно широко используются для химической обработки и полирования поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ [3, 4]. Так, в работе [3] рассмотрено химическое полирование халькогенидов Be, Zn, Cd, причем в качестве окислителя использовался бром, растворенный в метаноле. Установлено, что

для травителей, содержащих более 0,5 об. % Br_2 , скорости растворения разных плоскостей возрастают в следующем порядке:



Как правило, в бром-метанольных растворах скорость травления анионной поверхности больше, чем скорость травления катионной, причем с уменьшением ионности связи разница между скоростями растворения поверхностей А и В уменьшается [3].

При травлении халькогенидов цинка, кадмия и ртути процессы окисления являются сложными, поскольку халькогены могут существовать в разных степенях окисления, в том числе и в элементарном виде. Для получения качественной полированной поверхности, а также с целью использования менее токсичного окислителя вместо брома часто применяют и элементарный иод, растворенный в различных органических и неорганических растворителях [5, 6]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что иодсодержащие растворы характеризуются меньшими скоростями травления, что дает возможность использовать их для химической обработки тонких слоев или эпитаксиальных пленок. Кроме того, такие травители более стабильны во времени, поскольку дольше сохраняют в растворе постоянную концентрацию растворенного иода. Наши предыдущие работы были посвящены исследованию влияния кристаллографической ориентации теллурида кадмия на его химическое травление в растворах иод-метанол [7] и иод-диметилформамид [8].

Целью настоящей работы является установление влияния кристаллографической ориентации CdTe на характер его химического травления в иодвыделяющих травителях H_2O_2 -HI- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /этиленгликоль, построение соответствующих диаграмм *состав травителя – скорость травления*, определение концентрационных границ существования полирующих, селективных и неполирующих растворов, исследование кинетических закономерностей и механизма растворения, а также оптимизация составов полирующих травильных смесей и режимов его химической обработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику растворения плоскостей CdTe различной кристаллографической ориентации исследова-

ли с применением методики вращающегося диска [9]. Для экспериментов использовали монокристаллические образцы CdTe площадью 0,5 см² и толщиной 1,5-2 мм, выращенные методом Бриджмена, с ориентацией поверхности в полярных плоскостях (111)А, (111)В, а также в плоскостях (110) и (100).

В качестве травильных смесей использовались водные растворы H_2O_2 -HI- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /этиленгликоль. Введение лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в травильную смесь способствует лучшей растворимости и удалению с поверхности образцов соединений Te^{4+} , которые образуются в результате процесса травления, а этиленгликоль (ЭГ) выступает в роли модификатора вязкости. Для приготовления травителей использовали 35 %-ную H_2O_2 , 55 %-ную HI, водный раствор $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, а также этиленгликоль (все реактивы марки «х. ч»). Приготовленные смеси перед травлением выдерживали не менее 60 мин до полного завершения протекания реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и растворения выделившегося иода в HI и смеси лимонной кислоты с этиленгликолем.

Эксперименты проводили в воспроизводимых гидродинамических условиях на установке химико-динамического полирования (ХДП), исследуя при этом зависимости скорости растворения CdTe от концентрации исходных компонентов в составе травителя, скорости перемешивания раствора и температуры по методике, описанной в [7, 8]. Скорость растворения определяли как разность толщины исследуемого кристалла до и после травления (мкм/мин) часовым индикатором ИЧ-1 с точностью $\pm 0,5$ мкм. Исследования микроструктуры проводили при помощи микроскопа Leitz/Laborlux 12NL, а шероховатость поверхности измеряли на бесконтактном профилографе “New view 5022 S”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований был выбран концентрационный интервал, в котором соотношение исходных компонентов приведенных выше концентраций составляет (об. %): (5-15) H_2O_2 : (85-95) HI : (0-55) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /ЭГ. При этом лимонную кислоту смешивали с этиленгликолем в соотношении (водный раствор $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /ЭГ) = 1 : 1. По результатам экспериментальных измерений с использованием метода математического планирования эксперимента на симплексах построены концентрационные зависимости скорости растворения CdTe, ориентированного по направлениям [111]А, [111]В, [110], [100]

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ CdTe НА ЕГО ТРАВЛЕНИЕ ИОДВЫДЕЛЯЮЩИМИ СМЕСЯМИ H_2O_2 - HCl - $C_6H_8O_7$ /ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

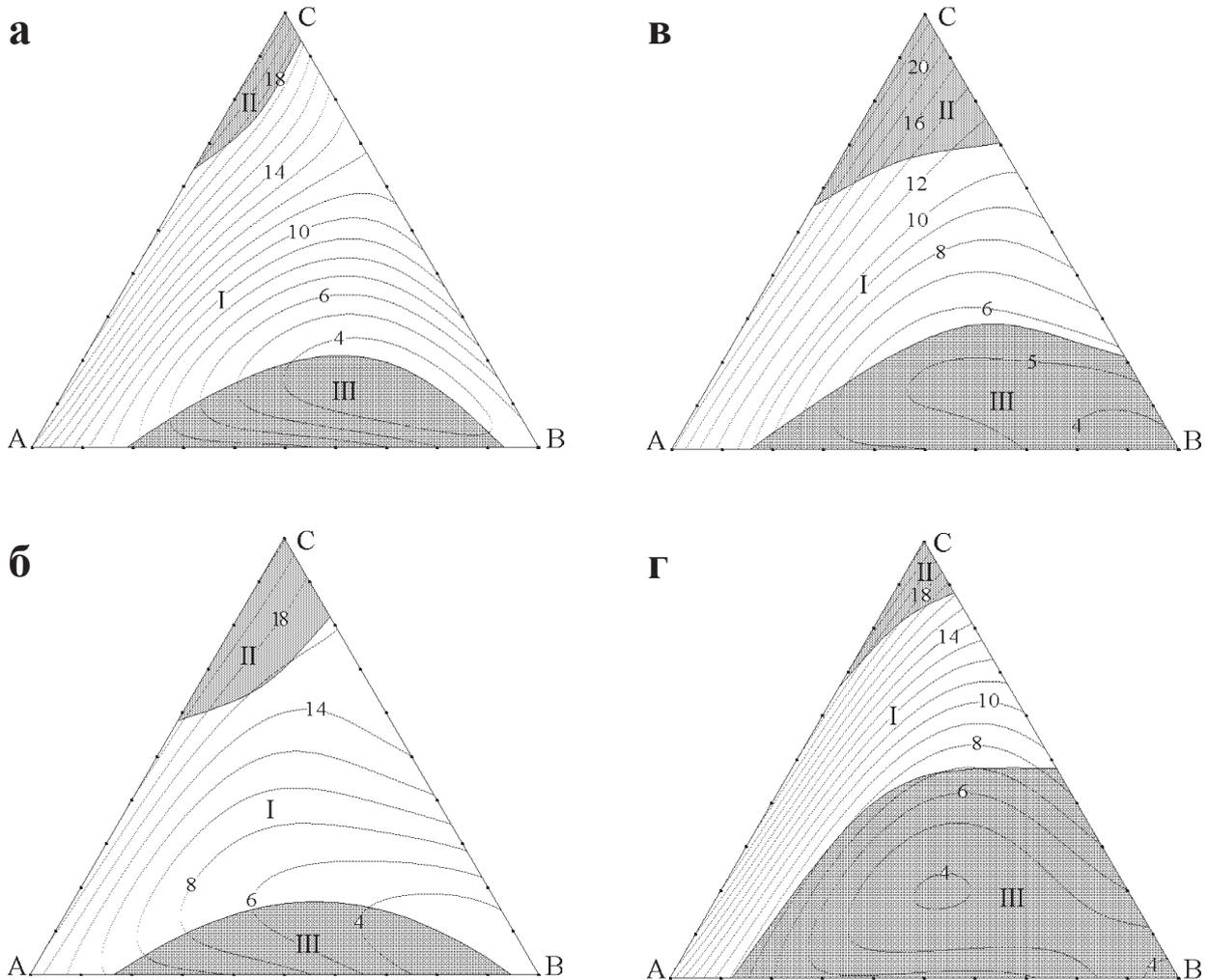


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости травления (мкм/мин) CdTe (111)A (а), CdTe (111)B (б), CdTe (110) (в), CdTe (100) (г) в водных растворах H_2O_2 - HCl - $C_6H_8O_7$ /ЭГ (мкм/мин; $T = 296$ К, $\gamma = 84$ мин $^{-1}$) при объемном соотношении $H_2O_2 : HCl : C_6H_8O_7$ /ЭГ в вершинах А, В, С: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (I – области полирующих, II – селективных и III – неполирующих растворов).

при 296 К и скорости вращения 84 мин $^{-1}$, а также установлены границы полирующих (область I), селективных (область II) и неполирующих (область III) растворов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, скорость растворения исследуемых образцов изменяется в пределах 2,8-23,5 мкм/мин, причем максимальные скорости наблюдаются в смесях, обогащенных одновременно H_2O_2 и HCl , а минимальными скоростями характеризуются растворы, обогащенные смесью лимонной кислотой и ЭГ, при этом введение в состав травителя ЭГ приводит к снижению скоростей травления по сравнению с растворами без добавки этиленгликоля. Практически во всем концентрационном интервале анионная плоскость полярной ориентации теллурида кадмия растворяется быстрее катионной.

Получена следующая зависимость скоростей растворения ориентированных плоскостей CdTe:

$$v_{(111)B} > v_{(110)} > v_{(111)A} > v_{(100)}$$

Такая последовательность не является строгой и в некоторых случаях может изменяться с изменением состава травителей и условий проведения процесса.

Влияние кристаллографической ориентации отражается и на размерах концентрационных областей полирующих, селективных и неполирующих растворов на приведенных диаграммах Гиббса. Так видно, что область полирующих растворов для плоскости CdTe [111]A занимает большую часть диаграммы Гиббса (область I на рис. 1, а), ее величина больше по сравнению с соответствующим концентрационным интервалом для плоскости CdTe [111]B

(рис. 1, б). Отмечается при этом, что размеры областей составов, формирующих полированные поверхности с ямками травления (области II на рис. 1, а, б) на анионной стороне больше, чем на катионной. В случае химического травления CdTe [110] область полирующих растворов (область I) еще меньше, а области II и III занимают в сумме почти половину исследуемого концентрационного интервала (рис. 1, в), при этом значительно возрастает величина области неполирующих растворов. При химическом травлении CdTe [100] большую часть изученного концентрационного интервала формируют неполирующие растворы (область III на рис. 1, г), а полирующие составы (область I) занимают меньше половины поля диаграммы Гиббса.

Анализ полученных диаграмм Гиббса свидетельствует о том, что все они похожи между собой, что позволяет сделать предположение о протекании реакции растворения указанных плоскостей теллурида кадмия по однотипному механизму. Предыдущие наши исследования [10, 11] дают возможность сделать вывод, что процесс растворения CdTe различной кристаллографической ориентации в исследуемых растворах, по-видимому, определяется характером растворения подрешетки теллура.

Влияние скорости перемешивания травителя на скорость растворения разноориентированных образцов CdTe исследовали в двух растворах, содержащих (об. %): $8 \text{ H}_2\text{O}_2 + 51 \text{ HI} + 41 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$ – (раствор 1), а также $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 40 \text{ HI} + 55 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$ – (раствор 2). Соответствующие зависимости свидетельствуют о том, что при увеличении скорости вращения диска от 45 до 120 мин^{-1} скорость растворения всех плоскостей возрастает. Анализ полученных графических зависимостей (рис. 2), по-

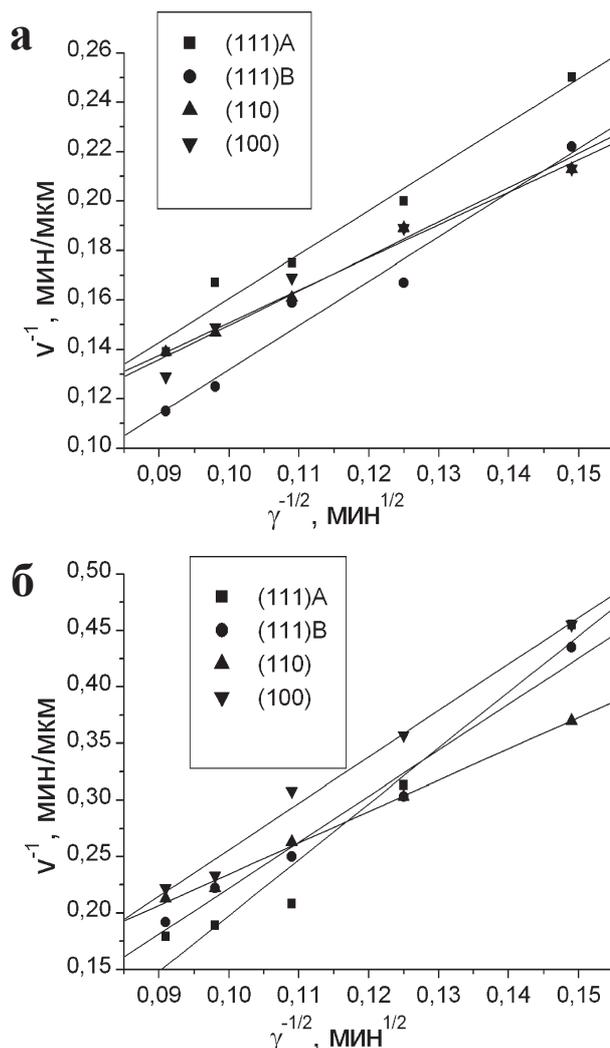


Рис. 2. Зависимость скорости растворения (мкм/мин) CdTe различной ориентации ($T = 297 \text{ K}$) от скорости перемешивания травителя в растворах, содержащих (об. %): $8 \text{ H}_2\text{O}_2 + 51 \text{ HI} + 41 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$ (а) и $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 40 \text{ HI} + 55 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$ (б).

Таблица

Кажущиеся энергии активации (E_a) и величины предэкспоненциальных множителей ($\ln C_3$) процесса растворения плоскостей CdTe различной кристаллографической ориентации в растворах $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$.

Образец	Раствор 1(об. %) $8 \text{ H}_2\text{O}_2 + 51 \text{ HI} + 41 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$		Раствор 2(об. %) $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 40 \text{ HI} + 55 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{ЭГ}$	
	E_a , кДж/моль	$\ln C_3$	E_a , кДж/моль	$\ln C_3$
CdTe (111)A	24,5	2,95	25,3	3,05
CdTe (111)B	23,7	2,85	27,8	3,35
CdTe (110)	18,1	2,18	26,3	3,16
CdTe (110)	21,0	2,53	29,7	3,57

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ CDTE НА ЕГО ТРАВЛЕНИЕ ИОДВЫДЕЛЯЮЩИМИ СМЕСЯМИ H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ /ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

строенных в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$, дает возможность сделать вывод, что для всех исследованных образцов в обоих растворах лимитирующей стадией растворения является диффузия, поскольку соответствующие прямые могут быть экстраполированы в начало координат.

Для подтверждения полученных в предыдущем эксперименте данных о характере лимитирующих процессов растворения исследуемых образцов в иодвыделяющих растворах H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ /ЭГ была изучена температурная зависимость скорости их травления в тех же растворах в интервале температур 285-308 К при скорости вращения диска 84 мин⁻¹. Графическое изображение полученных зависимостей, построенное в координатах $\ln v - 10^3/T$, представлено на рис. 3. из которого видно, что для всех образ-

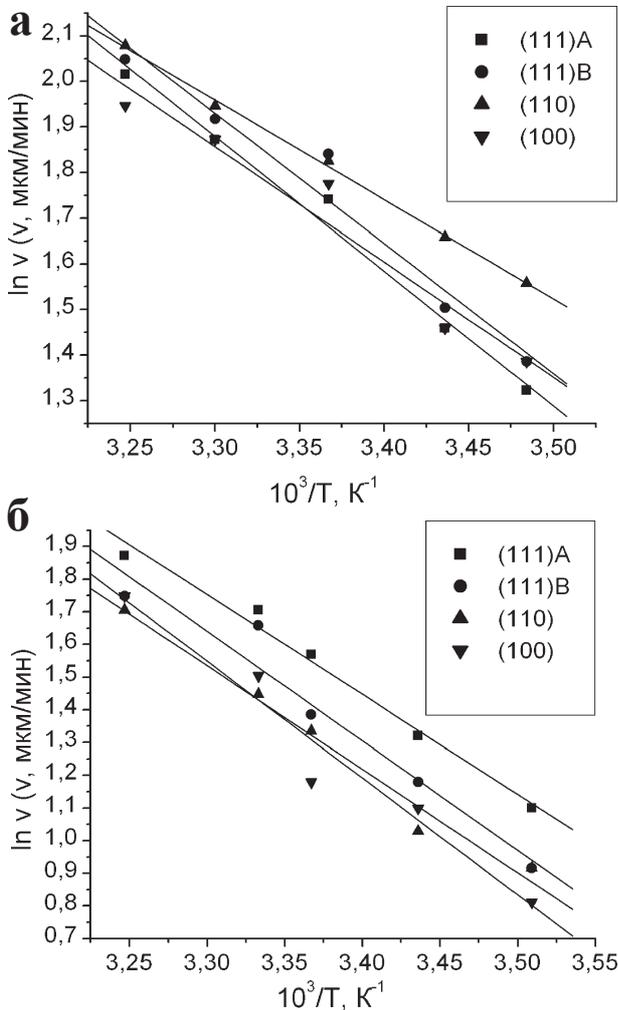


Рис. 3. Температурная зависимость скорости растворения (мкм/мин) монокристаллов CdTe различной ориентации ($\gamma = 84$ мин⁻¹) в растворах, содержащих (об. %): 8 H_2O_2 +51 HI+41 $C_6H_8O_7$ /ЭГ (а) и 5 H_2O_2 +40 HI+55 $C_6H_8O_7$ /ЭГ (б).

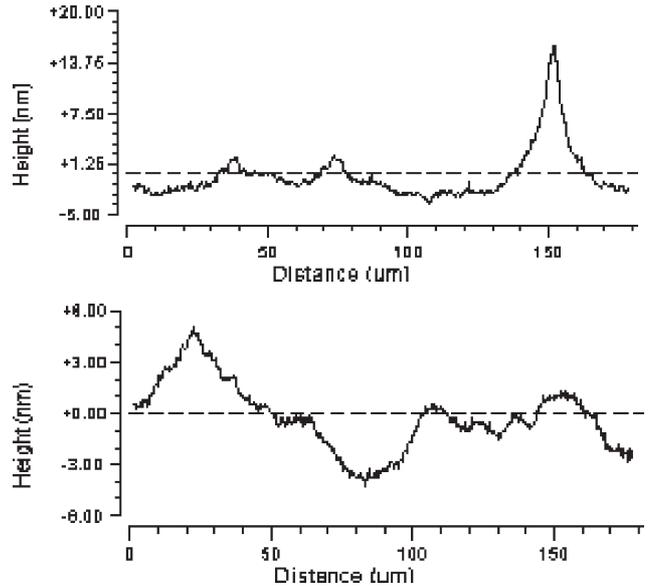


Рис. 4. Профилограммы поверхности монокристаллов CdTe после обработки в растворах с концентрацией исходных компонентов (об. %): 10 H_2O_2 + 62 HI + 28 $C_6H_8O_7$ /ЭГ (а); 5 H_2O_2 + 40 HI+55 $C_6H_8O_7$ /ЭГ (б)

цов скорость растворения возрастает с повышением температуры. Из полученных данных была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса растворения (E_a) для каждого из образцов в обоих растворах (таблица). Видно, что E_a процесса растворения всех разноориентированных поверхностей монокристаллов CdTe лежит в пределах от 18,1 до 29,7 кДж/моль, т.е. не превышает значения, принято считать допустимым для диффузионно-контролируемых химических процессов. Это подтверждает предварительно сделанный вывод о диффузионном лимитировании процесса растворения монокристаллических плоскостей CdTe с кристаллографическими ориентациями {111}А, {111}В, {100} та {110} в иодвыделяющих травителях H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ /ЭГ.

Методом микроструктурного анализа проведено исследование качества поверхности пластин CdTe, полученных после их обработки в растворах с различной концентрацией травителя и получены соответствующие профилограммы поверхности (рис. 4). При травлении монокристаллов смесями с большим содержанием H_2O_2 наблюдается образование ямок травления на блестящей полированной поверхности CdTe, при этом ее шероховатость не превышает 40 нм (рис. 4, а). Введение в травитель смеси $C_6H_8O_7$ и ЭГ одновременно с уменьшением скорости травления дает возможность получать полированные поверхности CdTe с меньшей шероховатостью (рис 4, б), однако, полирую-

ший эффект теряется при содержании в травителе более 40 об. % такой смеси.

Изученные иодвыделяющие растворы H_2O_2 – $\text{HI}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /ЭГ характеризуются низкими скоростями травления, стабильностью во времени, более экологичны по сравнению с другими галогенсодержащими и галогенвыделяющими растворами, которые традиционно применяются для обработки поверхности полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, позволяют удалять тонкие слои с поверхности монокристаллов и получать полированные поверхности теллурида кадмия различной ориентации высокого качества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического растворения теллурида кадмия различной кристаллографической ориентации в иодвыделяющих растворах H_2O_2 – $\text{HI}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /этиленгликоль. С использованием метода математического планирования эксперимента по данным экспериментальных измерений построены соответствующие диаграммы “состав травителя – скорость растворения” (диаграммы Гиббса) с выделением в них областей полирующих, селективных и неполирующих растворов. Исследована кинетика растворения указанных полупроводников в полирующих композициях и показано, что растворение CdTe различной кристаллографической ориентации в них лимитируется диффузионными стадиями. Оптимизированы технологические режимы процесса ХДП для контролируемого снятия тонких слоев полупроводникового материала с малой скоростью в подобранных травильных смесях.

Эта работа является частью исследований по проекту MSM 0021620834, финансируемому Министерством просвещения Чешской Республики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение // М.: Мир. 1990. С. 496.
2. Warekois E.P., Lavine M.C., Mariano A.N., Gatos H.C. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 2. P. 690-697.
3. Strehlow W.H. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40 №7 P. 2928-2932.
4. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В. // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. 1994. Вып. 28. С. 3-15.
5. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. // Конденсир. среды и межфаз. границы. 2002. Т. 4 №3 С. 242-246.
6. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49 № 10 С.1750-1754.
7. Іваніцька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Щербак Л.П., Томашик В.М. // Вопросы химии и хим. технологии. 2006. № 3. С. 15-18.
8. Томашик З.Ф., Иваницкая В.Г., Томашик В.Н., Фейчук П.И., Щербак Л.П. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1765-1768.
9. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. // М.: Радио и связь. 1982. С. 136.
10. Томашик В.Н., Сава А.А., Томашик З.Ф., Мизецкая И.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 5. С. 730-734.
11. Томашик В.Н., Сава А.А. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 324-328.

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag_2O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

© 2007 Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Анодное растворение в 0,1 М КОН поликристаллического серебра и монокристаллов, ориентированных гранями (111), (110) и (100) при потенциалах формирования оксида $Ag(I)$, исследовано методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии фотопотенциала и фототока. Оксид $Ag(I)$ обладает *n*-типом проводимости, ширина запрещенной зоны составляет 3,1 эВ. Оксидная пленка является тонкой (не превышает ширину области пространственного заряда) и подвергается химическому растворению, что приводит к спаду фотопотенциала во времени по логарифмическому закону после прекращения поляризации. Объемная концентрация сверхстехиометрических атомов серебра меньше в оксиде Ag_2O , сформированном на монокристаллах, чем на поликристаллическом серебре. Спектральная зависимость фотопотенциала в оксиде $Ag(I)$ характеризуется наличием трех максимумов.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение металлов и сплавов, сопровождающееся формированием на поверхности электрода труднорастворимых продуктов окисления, остается малоизученной проблемой электрохимии. Это связано, прежде всего, с трудностью разделения общего анодного тока на парциальные токи компонентов сплава, с выявлением из них токов активного растворения, фазообразования и др.

В [1-5] показано, что накопление на поверхности электрода пленки нерастворимых продуктов анодного окисления способно заметно повлиять на кинетику дальнейшего анодного процесса. Так, при растворении Cu , Ag и их сплавов с золотом ($X_{Au} \approx 30$ ат. %) в щелочной среде после образования оксида Cu_2O или Ag_2O скоростьопределяющей стадией становится миграция в оксидной пленке. Растворение тех же электродов в кислой хлоридсодержащей среде в условиях образования более толстых, но и более пористых пленок $CuCl$ или $AgCl$, контролируется взаимодиффузией в сплаве (при $X_{Au} = 4 \approx 30$ ат. %), как и в случае их активного растворения [6-9]. Таким образом, характер анодного растворения во многом зависит от толщины и физико-химических свойств, а также структурных особенностей формирующейся пленки. Перечисленные факторы, в свою очередь, зависят от наличия химической, структурно-ва-

кансионной или кристаллографической неоднородностей границы раздела электрод/раствор. В [10-12] отмечено, что при переходе от поликристаллических к монокристаллическим электродам кинетика анодного формирования оксида $Ag(I)$ несколько меняется. Следовательно, можно ожидать и изменения некоторых его свойств.

Интерес к процессам образования Ag_2O и AgO обусловлен не только использованием серебра в серебряных и серебряно-цинковых батареях. Серебро, окисляющееся в щелочных растворах, привлекает внимание еще и как удобная модельная система для изучения кинетики и механизма электрохимического формирования поверхностных оксидов.

Анодно сформированные оксиды проявляют, как правило, полупроводниковые свойства, позволяя в полной мере использовать возможности таких структурно-чувствительных *in situ* методов, как измерение фототока и фотопотенциала. Знак фотопотенциала и фототока однозначно определяет тип проводимости и характер преобладающих дефектов в оксиде [13-15]. Амплитуда фотопотенциала позволяет рассчитать концентрацию этих дефектов [15-18]. Спектроскопические исследования дают основную информацию о зонной структуре (ширину запрещенной зоны, потенциал плоских зон, глубину залегания примесных уровней и т.п.) [15, 19-21].

Цель данной работы – выявление особенностей анодного формирования оксида Ag(I) на монокристаллах серебра, а также установление характера влияния кристаллографической неоднородности серебра на полупроводниковые свойства анодной пленки оксида.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводили на стационарном поликристаллическом серебряном электроде (Ср 999,9), а также на монокристаллах Ag(111), Ag(110) и Ag(100). Обработка поверхности электродов перед каждым опытом включала обезжиривание водной суспензией MgO; полировку на замше до зеркального блеска; химическую полировку раствором насыщенной хромовой кислоты с добавлением HCl [22] (только для монокристаллических электродов); тщательное промывание бидистиллированной водой.

Рабочим раствором во всех опытах служил 0,1 М КОН, приготовленный из реактива марки чда на бидистиллированной воде. Исследования вели при комнатной температуре, ячейка не термостатировалась. Электрод сравнения – хлоридсеребряный с равновесным потенциалом 0,205 В – располагался в отдельном сосуде и соединялся с электрохимической ячейкой посредством мостика со шлифом и капилляра Луггина. Вспомогательный электрод – Pt. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Эксперименты проводили в атмосфере химически чистого аргона, в ячейке из оргстекла с неразделенными пространствами исследуемого и вспомогательного электродов. Поверхность исследуемого электрода ориентирована горизонтально. В дно ячейки из оргстекла вклеено кварцевое окошко толщиной 1 мм, прозрачное для УФ-излучения. Для измерения сигнала ФЭП использовался дополнительный Pt(Pt)-электрод сравнения в тефлоновом экране, предотвращающем прямое попадание света на платину.

Поляризацию проводили с помощью потенциостата ИРС-Compact. Перед опытом электрод подвергали катодной поляризации при $E_{\text{кат}} = -0,2$ В в течение 5 минут для восстановления следов оксидов и стандартизации состояния поверхности. Значение $E_{\text{кат}}$ находится в той области потенциалов, где нет интенсивного выделения водорода. Циклирование потенциала проводили со скоростью $dE/dt = 1$ мВ/с от -0,2 до 0,6 В, что предотвращает образование оксида Ag(II).

Оксид Ag(I), предназначенный для измерения ФЭП, получали потенциостатически, накладывая на электрод какой-либо из потенциалов, отвечающих области образования Ag_2O ($E = 0,52 \pm 0,056$ В). Время анодной поляризации определялось величиной заряда, который необходимо пропустить через электрод. Плотность анодного заряда меняли от 2 до 7 мКл/см², что соответствовало образованию пленки оксида толщиной 3-25 нм.

Сформированный таким образом оксид подвергали импульсному УФ-излучению с помощью установки, подробно описанной в [23, 24]. Длина волны облучающего света составляла от 385 до 875 нм, частота повторения импульсов освещения - 5 Гц, длительностью светового импульса - 2 мс. Удельную мощность светового потока на электроде варьировали от 0,75 до 3,00 мВт/см². Измерение фотопотенциала начинали через 20 секунд после прекращения анодной поляризации. Измерение фототока осуществляли непосредственно в режиме потенциостатической или потенциодинамической поляризации, используя специально сконструированные преобразующий потенциостат и низкошумящий усилитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы поликристаллического серебра и его монокристаллов представлены на рис. 1. Форма циклограмм в целом остается неизменной при переходе от поликристалла к монокристаллам. При-

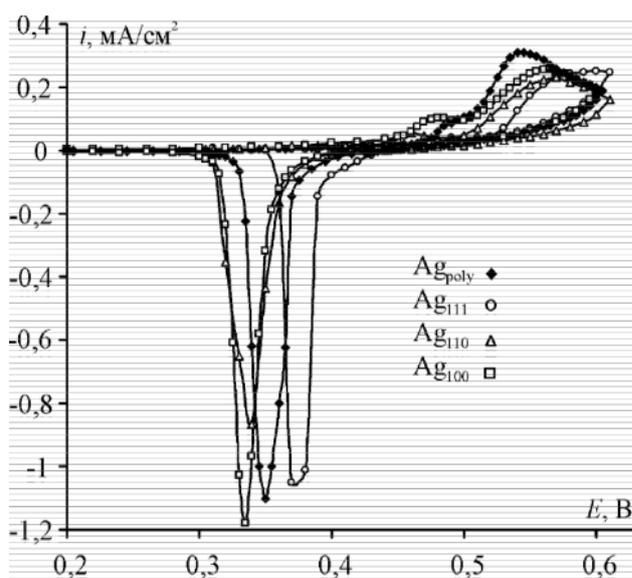


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $dE/dt = 1$ мВ/с.

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag₂O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

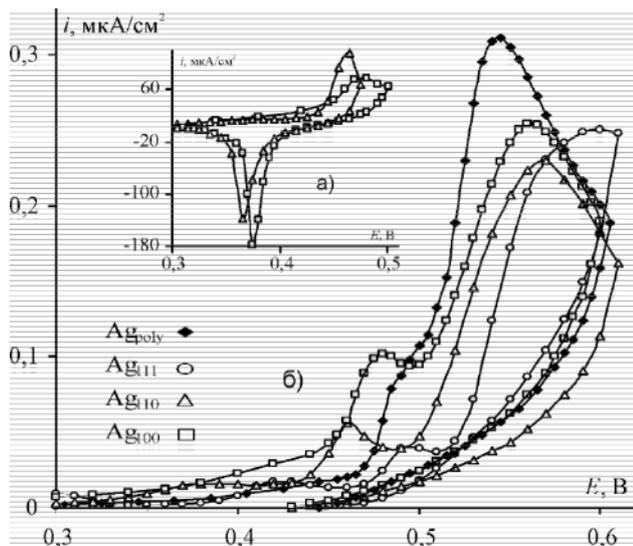


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $dE/dt = 1$ мВ/с; (б) Циклические «короткие» вольтамперограммы Ag(100) и Ag(110).

существует один ярко выраженный максимум тока на анодной ветви кривой, отвечающий образованию оксида Ag₂O, и один острый максимум его восстановления на катодной ветви. Однако на монокристаллах пик формирования оксида Ag(I) становится менее четким и смещается в положительную сторону, указывая на некоторое затруднение процесса окисления. Положение катодного максимума практически не изменяется, свидетельствуя о том, что восстановление определяется транспортными процессами в самой пленке и не зависит от кристаллографической структуры поверхности.

Еще одна особенность анодного окисления монокристаллов серебра – появление дополнительного анодного предпика при потенциале 0,45 В (рис. 2). На поликристаллическом электроде в этой области потенциалов присутствует лишь слабый подъем тока. Циклическая вольтамперограмма, полученная при меньших конечных потенциалах сканирования и представленная на рис. 2а, обнаруживает катодный пик восстановления, отвечающий анодному предпику. На наш взгляд, это доказывает фазовую, а не адсорбционную природу продукта, сформированного в области этого пика.

Появление предпика, по-видимому, связано с двухслойной структурой анодного оксида серебра в соответствии с [25-27]. Предполагается, что анодный предпик отвечает образованию внутреннего, тонкого слоя оксида Ag₂O или же гидроксида AgOH, а основной пик – формированию более толстого слоя Ag₂O. Подтверждения этому факту от-

ражены и в [5], где двойнослойная природа оксидной пленки проявляется не только в дополнительном максимуме на вольтамперограммах, но и в появлении двух линейных участков с разными наклонами на анодных хроноамперограммах, перестроенных в коттрелевских координатах.

Как показано в [3, 5, 28-30], анодное растворение серебра, сопровождающееся формированием оксида Ag(I), контролируется миграционным переносом в оксидной пленке. Поскольку при переходе от поликристаллического серебра к монокристаллам заметных различий в основных параметрах циклической вольтамперометрии не происходит, можно заключить, что кинетические закономерности анодного растворения не изменяются.

Фотопотенциал. Фотоэлектрохимические измерения проводили на оксиде серебра, выращенном в потенциостатическом режиме при нескольких анодных потенциалах, отвечающих формированию Ag₂O. Регистрирование фотопотенциала начинали после отключения анодной поляризации, но продолжая импульсное освещение электрода. Обнаружено, что на монокристаллах, как и на поликристаллическом серебре, фотопотенциал отрицателен. Следовательно, пленка оксида серебра является полупроводником с n-типом проводимости с преобладанием донорных дефектов. Учитывая катионный характер окисления серебра, установленный в [3, 5], роль донорных дефектов, скорее всего, выполняют сверхстехиометричные атомы серебра в структуре оксида.

При всех изученных потенциалах формирования пленки, а также независимо от ее толщины зависимость фотопотенциала E_{ph} от времени имеет одинаковую форму для различных серебряных электродов. Вначале наблюдается довольно быстрый, постепенно замедляющийся спад фотопотенциала, а примерно через 400-500 с – выход на стационарный уровень. Амплитуда фотопотенциала при различных условиях эксперимента всегда заметно ниже для монокристаллических электродов, чем для поликристалла. Скорее всего, на монокристаллах образуется менее дефектный оксид.

Для оксида Ag(I), анодно сформированного как на поликристаллическом электроде, так и на монокристаллах, зависимость $E_{ph} \sim t$ линейризуется в координатах (рис. 3), отвечающих формально-кинетическому уравнению необратимой реакции I порядка:

$$\ln [E_{ph}(t) - E_{ph}^{st}] \sim \ln [E_{ph}(0) - E_{ph}^{st}] - kt. \quad (1)$$

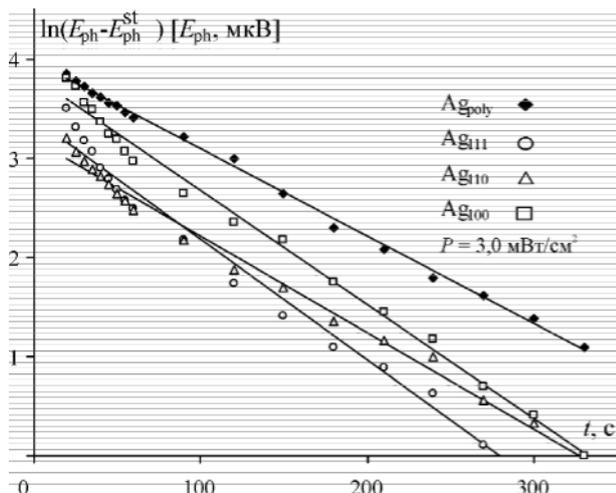


Рис. 3. Зависимость фотопотенциала от времени импульсного освещения оксида Ag_2O , анодно сформированного на Ag , $Ag(111)$, $Ag(100)$ и $Ag(110)$ при $E = 0,54$ В и $q = 5$ мКл/см² в координатах, критериальных для необратимой реакции I порядка.

Здесь $E_{ph}(0)$ – амплитуда сигнала на момент отключения поляризации, E_{ph}^{st} – амплитуда сигнала при достижении стационарного уровня, k – константа скорости, отражающая характеристичное время реакции $w = k^{-1}$. В специальных экспериментах с использованием ВДЭСК показано, что пленка Ag_2O растворяется в 0,1 М КОН, причем зависимость скорости растворения от времени также подчиняется кинетическому закону (1).

Дополнительным доказательством справедливости предположения о причинах спада фотопотенциала во времени является серия экспериментов, выявляющих влияние толщины пленки на амплитуду фотопотенциала. Обнаружено, что с ростом плотности пропущенного анодного заряда, т.е. толщины оксида, фотопотенциал увеличивается. Само наличие такой зависимости свидетельствует о том, что сформировавшаяся пленка является «тонкой», т.е. ее толщина намного меньше области пространственного заряда полупроводникового оксида l_D . Для данного случая выполняется соотношение [17, 18, 31]:

$$E_{ph} = - \frac{eL}{\epsilon\epsilon_0} n_{D'}^{нов} @ 0 \frac{eL^2}{\epsilon\epsilon_0} n_{D'}^{об}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, L – толщина пленки, ϵ – диэлектрическая проницаемость Ag_2O , ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $n_{D'}^{нов}$ и $n_{D'}^{об}$ – поверхностная и объемная концентрации ионизированных донорных дефектов решетки.

При расчете толщины оксида учитывали не только растворение электрода сквозь пленку, но и

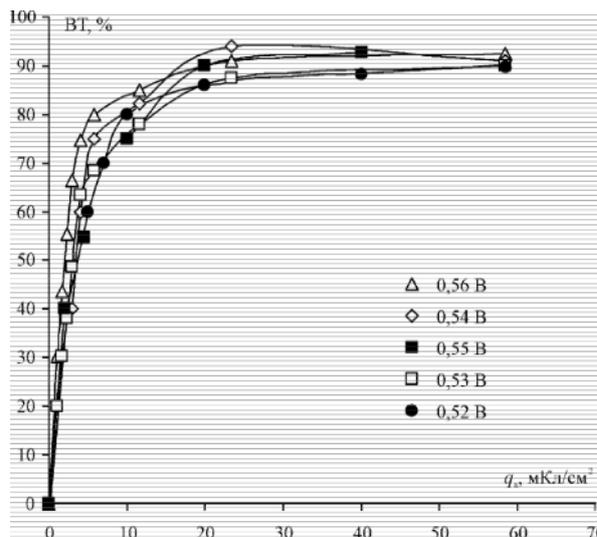


Рис. 4. Выходы по току процесса фазообразования Ag_2O на Ag_{poly} в 0,1 М КОН.

растворение самой пленки. Для этого после анодной поляризации проводили катодное восстановление оксида в «свежем» растворе, не содержащем растворимых продуктов. Отношение катодного заряда к анодному определяет выход по току (ВТ) процесса оксидообразования. Для поликристаллического электрода установлено, что потенциал формирования не оказывает заметного влияния на величину ВТ. Но чем больше продолжительность поляризации, а следовательно, величина анодного заряда и толщина сформированной пленки, тем больше выход по току (рис. 4). По достижении определенной толщины (порядка 50 нм) ВТ остается постоянным и практически равным 100%. Аналогичная ситуация сохраняется для монокристаллов. В целом значения ВТ, представленные в табл. 1 для нескольких зарядов, немного ниже, чем для поликристаллической подложки (табл. 1).

Таблица 1

Значения ВТ, % процесса оксидообразования на Ag , $Ag(111)$, $Ag(110)$ и $Ag(100)$ в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В

q, мКл/см ²	Ag	Ag(111)	Ag(110)	Ag(100)
2	71	60	47	50
3	73	70	56	55
4	79	76	63	76
5	83	82	69	89
7	85	83	77	90

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag₂O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

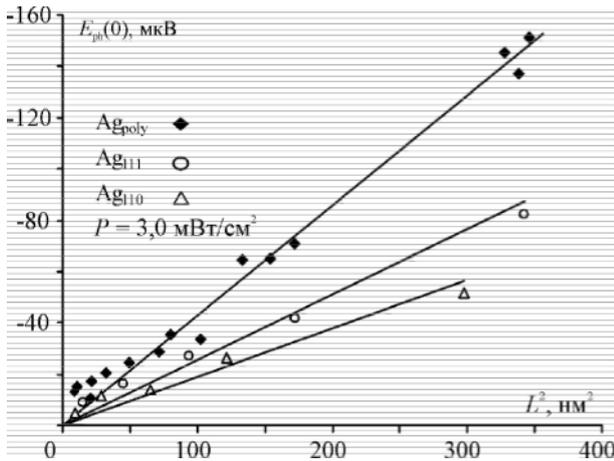


Рис. 5. Зависимость фотопотенциала от толщины пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111) и Ag(100) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

Выполнение прямолинейной зависимости фотопотенциала от толщины оксида в квадратичных координатах (рис. 5), в соответствии с (2), подтверждает справедливость предположения о малой толщине сформированных пленок.

Расчет по (2) вели, принимая $h(\text{Ag}_2\text{O}) = 8,8$ [32]. Полученные концентрации донорных примесей, роль которых выполняют избыточные атомы серебра, приведенные в табл. 2, показывают, что степень отклонения от стехиометрии заметно меньше в оксиде Ag(I), сформированном на монокристаллах.

Таблица 2

Объемная концентрация донорных дефектов и значение коэффициента b для пленки Ag₂O, сформированной на Ag, Ag(111), Ag(110) и Ag(100) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В

	Ag	Ag(111)	Ag(110)	Ag(100)
$n_{D+} \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-3}$	1,75	1,02	0,92	1,51
$b \cdot 10^{18}, \text{см}^2 \text{с}$	2,52	1,68	0,82	0,60

В экспериментах с постоянной толщиной пленки, сформированной на поли- и монокристаллическом серебре, показано, что с ростом интенсивности освещения P амплитуда фотопотенциала линейно увеличивается (рис. 6), что согласуется с теорией фотопотенциала, [20, 33]. При низких значениях интенсивности, какими и характеризуются используемые в работе светодиоды, эта зависимость оказывается прямолинейной:

$$E_{\text{ph}} \approx 0 b \frac{kT}{e} \frac{P}{h\nu}, \quad (3)$$

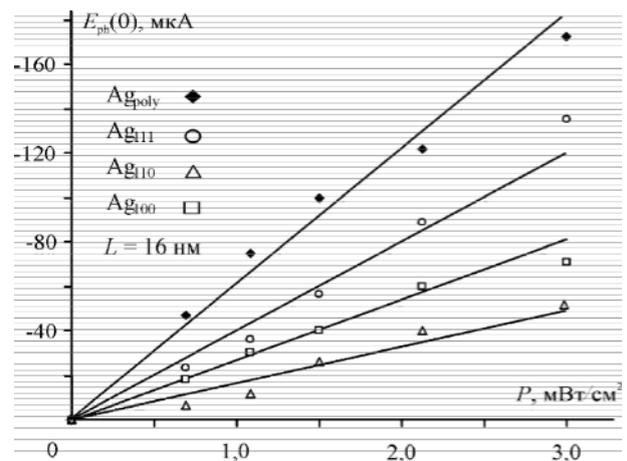


Рис. 6. Зависимость фотопотенциала от интенсивности освещения пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

где b – коэффициент, включающий концентрацию дефектов, дебаевскую длину экранирования, энергию зоны проводимости, коэффициент диффузии и диффузионную длину носителей. Значение коэффициента b незначительно снижается при переходе от поликристаллической к монокристаллической подложке (табл. 2).

Спектральные зависимости фотопотенциала получали при постоянном значении интенсивности освещения. На всем протяжении спектроскопической зависимости (рис. 7) амплитуда максимумов, следовательно, и концентрация дефектов, заметно меньше для Ag₂O, сформированного на монокристаллах, чем на поликристаллическом электроде.

Спектральные зависимости имеют три максимума поглощения. Максимум, расположенный при

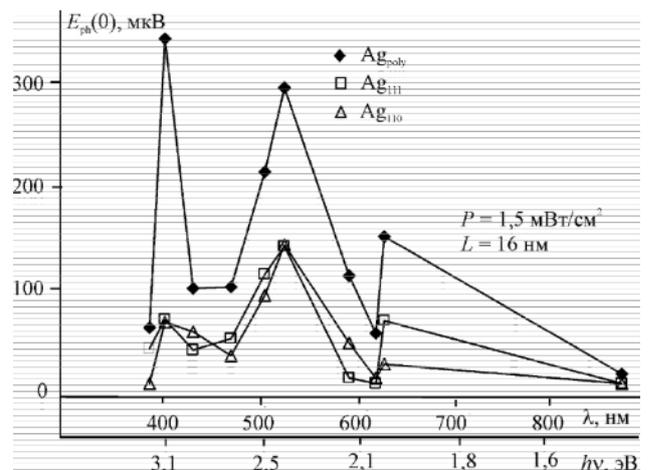


Рис. 7. Спектроскопия фотопотенциала пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

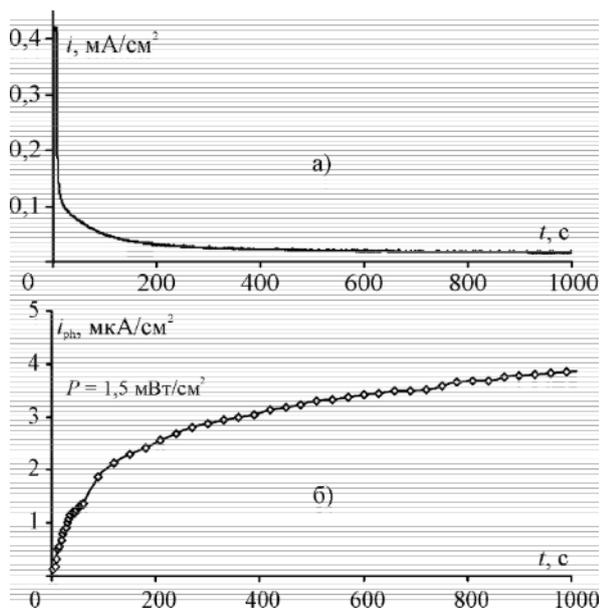


Рис. 8. Фототок в оксиде Ag_2O , анодно сформированном на Ag_{poly} в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

больших значениях энергии кванта света (3,11 эВ), скорее всего, отвечает собственному поглощению оксида и определяет ширину запрещенной зоны. Данный вывод в определенной степени подтверждается сопоставлением $V_{ph}(0)$, $h\nu$ - и $d, h\nu$ -зависимостей, где d - коэффициент поглощения света в микрокристаллах оксида серебра, выращенных из газовой фазы на кремниевой подложке [34]. Обработка приведенных в этой работе данных в координатах, критериальных для прямых и непрямых оптических переходов, приводит к значениям ширины запрещенной зоны $E_g = 2,9$ и $1,9$ эВ соответственно¹. Пик при 2,37 эВ, судя по расположению, связан с активацией донорных дефектов, вероятно избыточных атомов серебра. Природа третьего, небольшого по амплитуде, пика (1,97 эВ) пока неясна.

Фототок. Вывод о типе проводимости в оксиде Ag_2O , анодно сформированном на серебре, подтвержден измерениями фототока. В начальный период потенциостатической поляризации, пока слой оксида тонок, фототок не регистрируется, фиксируется лишь анодный ток поляризации, спадающий во времени (рис. 8а). Начиная с определенного времени, отвечающего формированию пленки оксида достаточной толщины, включение освещения вызывает увеличение общего тока, т.е.

¹ Отметим, что разброс представленных в литературе значений E_g для прямых и непрямых оптических переходов в Ag_2O весьма велик (2,25 и 1,20 эВ [35]; 1,5 и 0,98 эВ [36]), что скорее всего, связано с различием в условиях получения оксида и его чистотой.

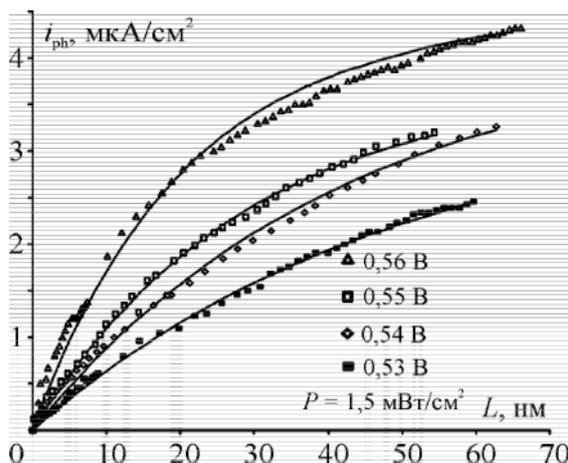


Рис. 9. Зависимость фототока от толщины оксида $Ag(I)$, сформированного на поликристаллическом серебре.

наблюдается анодный фототок (рис. 8б). Положительный знак фототока подтверждает, что полупроводниковый оксид имеет n -тип проводимости. Со временем, т.е. с утолщением пленки, а также по мере роста потенциала формирования амплитуда фототока увеличивается.

Фототок возрастает с толщиной оксидной пленки, приближаясь к определенному предельному значению (рис. 9). Такой характер зависимости описан в [19, 33] для пленок, толщина которых меньше, чем область пространственного заряда (ОПЗ):

$$i_{ph} = e\Phi_0 [1 - \exp(-dL)]. \quad (4)$$

Здесь i_{ph} - фототок, e - заряд электрона, Φ_0 - плотность светового потока, d - коэффициент поглощения света, L - толщина пленки. Экспериментально полученная зависимость, как показано на рис. 9, хорошо согласуется с теоретическим расчетом, проведенным по (4) (сплошные линии). По наклону начального линейного участка i_{ph}, L -зависимости определен коэффициент поглощения d оксида Ag_2O . Отметим, что в пленках, толщина которых достигает и превышает размер области пространственного заряда W , зависимость фототока от толщины должна отсутствовать. Действительно, при увели-

Таблица 3

Зависимость коэффициента поглощения и ширины области пространственного заряда в оксиде Ag_2O от потенциала его формирования на Ag_{poly} .

Параметр	E, В			
	0,53	0,54	0,55	0,56
$d \cdot 10^5, \text{ см}^{-1}$	1,99	2,36	3,45	3,34
W, нм	230	200	135	140

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag₂O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

чении толщины оксида наблюдается замедление роста фототока. Предположив, что данное замедление связано с приближением толщины формирующегося оксида к ширине области пространственного заряда, по данным из рис. 9 путем численного моделирования определили W . В табл. 3 представлены некоторые характеристики оксида Ag₂O, рассчитанные по (4). Видно, что с ростом потенциала оксидообразования W несколько снижается, тогда как d , напротив, слегка возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Основные кинетические закономерности анодного формирования оксида Ag(I) не изменяются при переходе от поликристаллического серебра к монокристаллическим граням Ag(100), Ag(110) и Ag(111).

2. Оксид Ag(I), анодно сформированный на поликристаллическом серебре и его монокристаллах (111), (110) и (100) является полупроводником с n -типом проводимости и преобладанием донорных дефектов, скорее всего сверхстехиометричных атомов серебра. Их объемная концентрация меньше в оксиде Ag₂O, сформированном на монокристаллах, чем на поликристаллическом серебре

3. Толщина оксидной пленки заметно меньше ширины дебаевской области в полупроводниковом оксиде. Пленка оксида Ag₂O подвергается химическому растворению, вызывая спад фотопотенциала во времени по логарифмическому закону.

4. Спектральная зависимость фотопотенциала в оксиде Ag(I) характеризуется наличием трех максимумов. Ширина запрещенной зоны составляет 3,1 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-03-32274-а), а также Минобрнауки РФ (проект РНП 2.2.2.3.3128) и CRDF (USA) (грант RUXO-000010-VZ-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346.
2. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // Cogros. Sci. 2003. V. 45. № 10. P. 2391.
3. Кузнецова Т. А., Флегель Е. В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379.
4. Кузнецова Т.А., Воронина Л.Н. // Труды молодых ученых. 2002. №. 1. С. 67.
5. Кузнецова Т.А. // Дисс. к.х.н. Воронеж. 2002. С. 214.
6. Маршаков И. К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. // Воронеж: Изд-во

ВГУ. 1988. С. 208.

7. Введенский А.В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 1. С. 79.

8. Введенский А.В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298.

9. Liss L., Varsanyi M.L. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1975. V. 85. P. 399.

10. Савинова Е.Р. // Автореф. дисс. д-ра хим. наук. Новосибирск. 2006. С. 32.

11. Kunze J., Strehblow H.-H., Staikov G. // Electrochem. Commun. 2004. V. 6. №. 2. P. 132.

12. Jovic B.M., Jovic V.D. // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. № 2. P. 153.

13. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2002. С. 162.

14. Encyclopedia of Electrochemistry. V.6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry / Ed. by Bard A.J., Stratmann M., Licht S. Weinheim: Wiley-VCH. 2002. P. 608.

15. Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 410.

16. Sato N. Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes. // Amsterdam: Elsevier. 1998. P. 412.

17. Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В. // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3157.

18. Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В. // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3161.

19. Stimming U. // Electrochimica Acta. 1986. V. 31. № 4. P. 415.

20. Арутюнян В.М. // Успехи физических наук. 1989. Т. 158. № 2. С. 255.

21. Мазин В.М., Евстеева Ю.В., Плесков Ю.В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 6. С. 655.

22. Справочник. Металлографическое травление металлов и сплавов / Под ред. Баранова Л.В., Демина Э.Л. // М.: Металлургия. 1986. С. 256.

23. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 2. С. 141.

24. Пат. 55988 РФ, МПК G 01 N 21/27. Устройство для измерения фотоэлектрического потенциала / Лукьянчиков А.Н., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Введенский А.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. №2005124924/22; заявл. 04.08.2005; опубл. 27.08.2006. Бюл. № 24. С. 3.

25. Dignam M.J., Barret H.M, Nagy G.D. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 22. P. 4253.

26. Teijelo M. L., Vilche J.R., Arvia A.J. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 162. № 1-2. P. 207.

27. *Becerra J.G., Salvarezza R.C., Arvia A.J.* // *Electrochim. Acta.* 1990. V. 35. № 3. P. 595.
28. *Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R.* // *Electrochim. Acta.* 1971. V. 16. № 5. P. 637.
29. *Tilak B.V., Perkins R.S., Kozlovska H.A., Conway B.E.* // *Electrochim. Acta.* 1972. V. 17. № 8. P. 1447.
30. *Ambrose J., Barradas R.G.* // *Electrochim. Acta.* 1974. V. 19. № 11. P. 781.
31. *Губанов А.И., Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 1971. Т. 5. № 2. С. 369.
32. Справочник химика / Под ред. Никольского Б. П. Л. Химия. 1966. Т. 1. 1072 с.
33. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. // М. Наука. 1983. 312 с
34. *Zhang X.Y., Pan X.Y.* // *Acta Phys.-Chim. Sinica.* 2003. V. 19. № 3. P. 203.
35. *Hodes G.* Chemical solution deposition of semiconductor films. // N.-Y. Marcel Dekker. 2003. 388 p.
36. *Jiang Z., Huang S., Qian B.* // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. № 16. P. 2465.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА В МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ

© 2007 С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, О.А. Абоносимов

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Разработана математическая модель массопереноса в баромембранных аппаратах рулонного типа, позволяющая определять поле концентрации раствора на выходе из аппарата.

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии приобретают большое значение во многих отраслях промышленности, в том числе химической, пищевой, фармацевтической, микробиологической. В последнее время эти методы стали применять для обессоливания и очистки воды, создания водооборота на производстве, что особенно важно для обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Преимущество мембранных процессов по сравнению с традиционными методами очистки сточных вод в том, что благодаря им одновременно решаются вопросы водоочистки, создания технологических производств и замкнутого водооборота и выделения ценных компонентов [1].

Однако широкое применение мембранных методов сдерживается малоизученностью кинетики массопереноса, его математическим описанием и отсутствием аппаратов для реализации методов разделения.

С этой целью на экспериментальных баромембранных аппаратах были проведены исследования по определению основных кинетических коэффициентов массопереноса, таких как коэффициенты задерживания, выделения и водопроницаемости, коэффициенты диффузионной и осмотической проницаемости, коэффициенты продольного перемешивания, которые использовались для разработки математической модели [2].

Результаты экспериментальных исследований проводились в зависимости от концентрации растворенных веществ, градиента давления, скорости движения раствора, вида растворенного вещества и мембраны.

МЕТОДИКА

Для математического описания массопереноса в баромембранных аппаратах была разработана математическая модель, основанная на уравнении гидродинамики движения раствора и уравнении конвективной диффузии в канале.

Схема разделения раствора в межмембранном канале представлена на рис. 1.

В этой модели были приняты следующие допущения:

1. диффузионное сопротивление со стороны пермеата незначительно;
2. стенки межмембранного канала плоско-параллельны;
3. режим течения жидкости ламинарный $Re < 2300$;

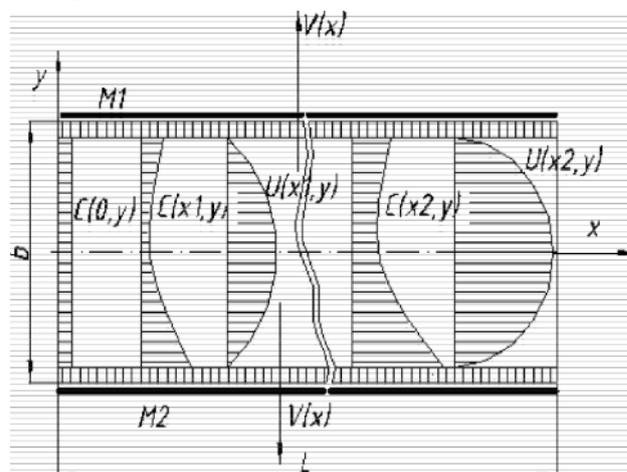


Рис. 1. Схема разделения раствора в межмембранном канале баромембранного аппарата. M1, M2 – обратноосмотические мембраны; L – длина межмембранного канала, м; b – расстояние между мембранами, м; $C(x, y)$ поле концентраций растворенного вещества в растворе, кг/м³; $U(x, y)$, $V(x)$ – продольная и поперечная скорости движения раствора в межмембранном канале.

4. насос обеспечивает постоянный расход раствора.

Математическая запись модели массопереноса в обратноосмотических аппаратах:

$$\frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial y} = 0; \quad (1)$$

$$U \frac{\partial U}{\partial x} \cdot V \frac{\partial U}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}; \quad (2)$$

$$U \frac{\partial C}{\partial x} \cdot V \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}; \quad (3)$$

где α – кинематическая вязкость раствора.

Начальные и граничные условия:

$$C(0, y) = C_{исх}; \quad (4)$$

$$U(x; b/2) = 0; U(x; 0) = 0; \quad (5)$$

$$K_1 C(x, b/2), V(x, b/2) = D \frac{\partial C(x, b/2)}{\partial y}; \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии вещества в растворе;

$K_1(x), K_2(x)$ – коэффициенты задерживания для обратноосмотических мембран, которые определяют по следующим формулам:

$$K(x, y) = 1 - \frac{C(x, y)}{C(x, b/2)}; \quad (7)$$

где $C(x, b/2)$ – концентрация растворенного вещества у поверхности мембран со стороны канала; для рассматриваемого обратноосмотического аппарата задача симметрична, т.е. $K_1(x) = K_2(x)$, вследствие того, что мембраны одинаковы.

Выражение для продольной скорости раствора, получаемое из уравнения движения жидкости в межмембранном канале, имеет следующий вид [3]

$$U(x, b/2, y) = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \frac{y^2}{b^2} \quad (8)$$

Скорость фильтрации, полученная из уравнения проницаемости, имеет следующий вид

$$V = KGP_n \frac{\text{sh} \sqrt{\alpha} (L - x) \cdot \text{ach} \sqrt{\alpha} y}{\text{sh} \sqrt{\alpha} L}, \quad (9)$$

где $\alpha = 0 - \frac{3\mu k}{b/2^3}$, $a = \frac{GP_k}{GP_n}$.

Выражение для перепада давления по длине канала имеет следующий вид

$$\frac{\partial GP}{\partial x} = \frac{GP_n \sqrt{\alpha}}{\text{sh} \sqrt{\alpha} L} \text{ch} \sqrt{\alpha} (L - x) \cdot \text{ach} \sqrt{\alpha} y \quad (10)$$

Используя уравнения (8)-(10) в уравнении конвективной диффузии (3), получаем конечную задачу в следующем виде:

$$f_1(x) \frac{\partial C}{\partial x} + f_2(x) \frac{\partial C}{\partial y} = h \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad (11)$$

граничные условия:

$$C(x, b/2) = f_2(x) \frac{\partial C(x, b/2)}{\partial y}; \quad (12)$$

$$\frac{\partial C(x, 0)}{\partial y} = 0; \quad (13)$$

$$C_0 = f_0(y) = C_0, \quad (14)$$

где

$$f_1(x, y) = \frac{\sqrt{\alpha}}{2\mu} \text{ch} \sqrt{\alpha} (L - x) \cdot \text{ach} \sqrt{\alpha} y; \quad (15)$$

$$f_2(x, y) = K \text{ch} \sqrt{\alpha} (L - x) \cdot \text{ach} \sqrt{\alpha} y; \quad (16)$$

$$h = \frac{D \text{sh} \sqrt{\alpha} L}{GP_k}; \quad (17)$$

$$\frac{\partial GP}{\partial x} = \frac{D \text{sh} \sqrt{\alpha} L}{KGP_n}. \quad (18)$$

Полученная система уравнений (11)-(14) решается методом конечных разностей с нахождением поля концентраций $C(x, y)$. Для решения была составлена программа счета (на языке Delphi), реализованная на персональном компьютере. Зная поле концентраций $C(x, y)$, можно рассчитать локальные эффективные коэффициенты массоотдачи вдоль по длине канала по уравнению

$$e = \frac{D \frac{\partial C(x, b/2)}{\partial y}}{C(x, b/2) - \tilde{C}(x)}, \quad (19)$$

где $\tilde{C}(x)$ – средняя по сечению концентрация раствора в межмембранном канале

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА
В МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ**

$$\tilde{C}_{\pm} = \frac{1}{b\tilde{U}} \int_0^b C_{\pm}(x, y) U_{\pm}(y) dy, \quad (20)$$

где \tilde{U} - средняя скорость потока жидкости в межмембранном канале

$$\tilde{U} = \frac{1}{b} \int_0^b U_{\pm}(x, y) dy. \quad (21)$$

ВЫВОДЫ

Разработана математическая модель массопереноса в баромембранных аппаратах рулонного типа, позволяющая определять поле концентрации

раствора на выходе из аппарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. // М.: Химия. 1986. С. 272.
2. *Абоносимов О.А., Коробов В. Б., Лазарев С.И.* Обратноосмотическая очистка некоторых видов гальваностокков / Труды ТГТУ: Сборник научных статей молодых ученых и студентов. // Тамбов. ТГТУ. 1997. Вып. 1. С. 8-12.
3. *Лойцянский Н.Г.* Механика жидкости и газа. // М.: Наука. 1987. С. 840.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2007 И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Окисление меди при катодной поляризации в кислых растворах осложнено последующим восстановлением продуктов окисления катода, поэтому разработана методика определения скорости окисления меди с использованием вращающегося электрода и специальных добавок в рабочий раствор. Изучено влияние потенциала электрода, концентрации растворенного кислорода и частоты вращения электрода на скорость растворения катода в 1М HCl. Показано, что кинетика растворения меди при катодной поляризации меди является смешанной. Диффузионная доля контроля этого общего электродного процесса связана с восстановлением кислорода и продуктов окисления катода, а кинетическая доля – с взаимодействием материала катода с адсорбированными гидроксид-ионами, образовавшимися при восстановлении кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Окисление металлов при катодной поляризации оказывается значительно больше, чем скорость, полученная экстраполяцией анодной кривой до налагаемых катодных потенциалов. В случае железа никеля и хрома это явление обычно объясняют химическим взаимодействием металла с кислотой [1, 2]. Для меди и серебра такое объяснение не правомочно, так как химическое взаимодействие этих металлов с неокисляющими кислотами даже без катодной поляризации термодинамически невозможно. Их растворение наблюдается только при наличии катодных реакций восстановления окислителей и особенно кислородсодержащих [3-9].

Определение скорости окисления меди при катодной поляризации осложняется тем, что продукты окисления катода имеют низкое перенапряжение при катодном восстановлении. Скорость их восстановления по мере накопления в растворе возрастает, поэтому в определенный момент она становится равной скорости окисления металла, а затем даже превышает ее. В результате количество окисленного металла в растворе вначале возрастает, достигает максимума и затем уменьшается. Расчет скорости окисления металла по количеству окисленного металла в растворе дает величины, имеющие положительные или отрицательные значения, в зависимости от времени катодной поляризации.

Таким образом, окисление меди при катодной поляризации представляет сложный процесс, состоящий непосредственно из окисления металла, которое оказывается возможным при катодном восстановлении окислителя (кислорода, пероксида водорода и т.д.) и восстановления продуктов окисления металла. Установить влияние самой реакции окисления на общую кинетику растворения металла в условиях диффузионных ограничений остальных реакций достаточно сложно. Видимо, это можно сделать, изменяя термодинамическую активность самого металла, вступающего в реакцию окисления. Такая возможность представляется, если вместо чистого металла использовать твердый раствор или интерметаллид данного металла с более электроотрицательным металлом. Например, вместо медного электрода можно использовать предварительно обесцинкованные блатуни. Цинк селективно растворяется, поверхностный слой латуни обогащается медью и сверхравновесными вакансиями [10-14]. Наличие вакансий приводит к повышению активности медной компоненты в этом поверхностном слое, поэтому при использовании в качестве катода такой латуни можно ожидать увеличение скорости окисления медной составляющей сплава при катодной поляризации, если стадия окисления составляет определенную долю контроля общего процесса. В противном случае никакого влияния не будет наблюдаться.

МЕТОДИКА

Электроды изготавливали из меди (примеси не более 0,01%) и латуни d-Cu3Zn, d-Cu10Zn, d-Cu25Zn¹, которые плавил в вакуумированных кварцевых ампулах (10⁻⁴ мм рт.ст.) в печи сопротивления. Структура сплавов поликристаллическая. Отсутствие иных фазовых включений подтверждено металлографическим анализом.

Стационарные электроды были в виде цилиндров, армированных в отвержденную эпоксидную смолу с площадью рабочей поверхности 0,2-1,5 см². Вращающиеся дисковые электроды (ВДЭ) армированы в тефлон и имели площадь рабочей поверхности 0,72 см², частоту вращения ВДЭ контролировали тахометром ЦАТ-2М.

Подготовка электродов состояла в зачистке поверхности наждачной бумагой, полировании на фильтровальной бумаге или на замше с оксидом магния, обезжиривании этиловым спиртом. После каждой операции электроды промывали бидистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Перед исследованиями на растворение при катодной поляризации медный электрод травил в HNO₃ (30 мас. д. %) 5 секунд и тщательно промывали бидистиллятом, латунные электроды выдерживали при потенциале 0,00 В в течение 30 минут в 1М HCl, что позволяло избирательно растворить цинк и сформировать на поверхности электродов слой, обогащенный медью с повышенной термодинамической активностью.

Рабочий раствор 1М HCl готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистилляте. Растворы были деаэрированными, естественно азрированными, и насыщенными кислородом. Электрохимические измерения осуществляли в термостатированной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами на потенциостате П5827М. Потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

В связи с тем, что содержание окисленной меди в рабочем растворе при катодной поляризации медного электрода определяется двумя противоположными по направлению процессами (окисление катода и восстановление продуктов окисления) потребовалась специальная методика определения скорости растворения катода по анализу раствора на содержание продуктов окисления меди. На рис. 1 показана зависимость количества меди, перешедшей в объем раствора, от времени катодной поляризации. В начальный момент времени концентра-

¹ цифры указывают содержание цинка в ат. %.

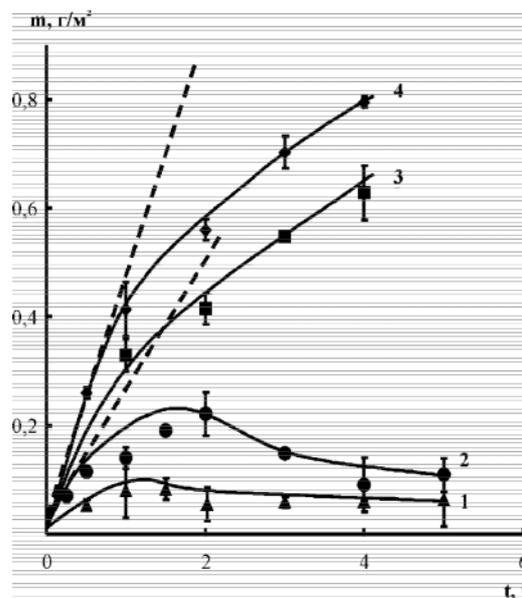


Рис. 1. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации статичного (1) и вращающегося (2-4) (37 об/с) электрода при -0,30 (1-3) и -0,50 В (4) в насыщенном кислородом 1М HCl. Кривые 3 и 4 получены в случае сорбции окисленной меди на АНКБ-2. (s=50 см. 25 °С.

ция продуктов окисления катодов в растворе невелика, скорость их восстановления незначительна. По мере накопления продуктов окисления в растворе скорость их восстановления увеличивается и в максимуме сравнивается со скоростью окисления. В дальнейшем преобладает процесс восстановления продуктов растворения и общая скорость процесса, рассчитанная по количеству окисленной меди в растворе, становится отрицательной. Частично предотвратить процесс обратного осаждения меди можно используя ВДЭ, так как при этом облегчается отвод продуктов окисления металла в объем раствора (рис. 1, кривая 1), а также сорбцией ионов окисленного металла ионообменной смолой (кривые 3, 4). Максимально приближенную к истинной скорость растворения меди можно рассчитать по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку n,t-зависимости (пунктирная линия). Следовательно, в случае металлов, продукты окисления которых легко восстанавливаются при катодной поляризации (медь, серебро), определение скорости их растворения весьма проблематично, так как оно маскируется катодным восстановлением окисленного металла, интенсивность которого зависит от времени испытаний и условий диффузионного отвода продуктов растворения металла. В идеаль-

ном случае истинную скорость растворения металла, наиболее приближенную к истинной, можно было бы получить, когда продукты окисления мгновенно выводятся из приэлектродного слоя и каким-то образом связываются, а объем рабочего раствора бесконечно велик. Однако осуществить это приближение весьма проблематично, поэтому поступили иначе. Анализ рабочего раствора на продукты окисления катода проводили после поляризации в течении 30 минут, когда процесс катодного восстановления продуктов окисления металла протекает с минимальной скоростью, а соотношение объема раствора и площади электрода брали строго фиксированным и указывали его в подрисуночных подписях, обозначая через {.

Концентрацию продуктов окисления меди в объеме рабочего раствора снижали за счет их сорбции на ионообменнике АНКБ-2, находящимся в самой электрохимической ячейке [3]. Медь определяли с диэтилдитиокарбонатом натрия на фотоколориметре KF-77 [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления величин катодных потенциалов, при которых наблюдается растворение медного электрода, были изучены скорости растворения медного катода при различных потенциалах в 1М HCl, содержащий растворенный кислород (рис. 2). Скорость растворения меди остается

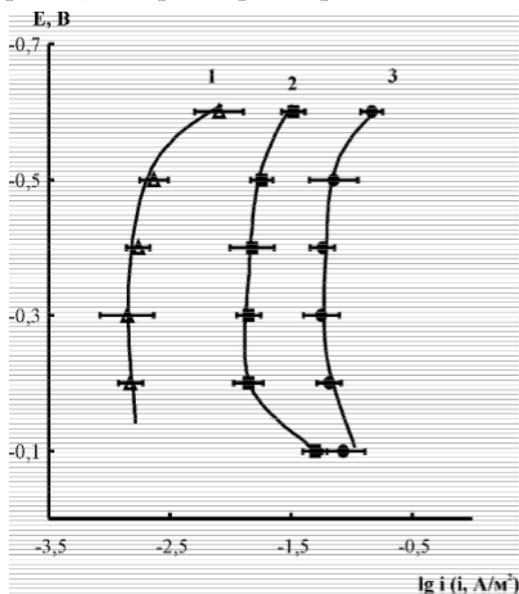
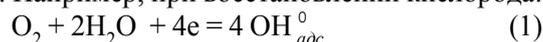


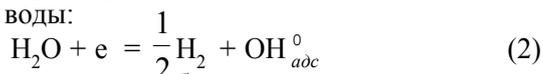
Рис. 2. Растворение статического Cu-электрода при катодной поляризации в деаэрированном (1), естественно аэрированном (2) и насыщенном кислородом (3) 1М HCl. 25°C. {=10 см.

постоянной в интервале потенциалов $-0,05\% - 0,50$ В, то есть она остается постоянной, когда восстановление кислорода протекает в предельных диффузионных условиях. С увеличением концентрации растворенного кислорода скорость растворения возрастает пропорционально его концентрации. При потенциалах меньше $-0,5$ В наблюдается увеличение скорости растворения катода, что обусловлено облегчением доступа кислорода к поверхности электрода за счет размешивания приэлектродного слоя раствора пузырьками водорода, выделяющихся при этих потенциалах [3, 4].

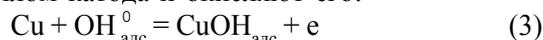
Зависимость скорости растворения меди при катодной поляризации от концентрации растворенного кислорода и увеличение ее в деаэрированных условиях при потенциалах выделения водорода (рис. 2, кривая 1) позволяет предположить, что растворение меди при столь отрицательных потенциалах становится возможным при наличии катодного восстановления кислородсодержащего окислителя. Например, при восстановлении кислорода:



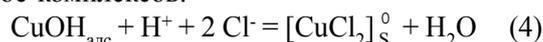
или воды:



образуются адсорбированные гидроксид-ионы, которые в момент их появления, взаимодействуют с металлом катода и окисляют его:



Соединения $\text{CuOH}_{\text{адс}}$ гидратируются и растворяются в кислоте с образованием в приэлектродном слое комплексов:



Эти комплексы частично восстанавливаются и дают на катоде мелкокристаллический осадок металлической меди, а другая часть комплексов диффундирует в объем раствора [16].

Вращение электрода вызывает увеличение скорости растворения меди при катодной поляризации в присутствии кислородсодержащего окислителя (рис. 1, кривые 1,2). Причиной этого может служить облегчение реакции катодного восстановления растворенного кислорода, что увеличивает концентрацию $\text{OH}_{\text{адс}}^{\ominus}$, следовательно, ускоряет стадию (3). Кроме того, вращение электрода способствует диффузионному отводу продуктов окисления CuCl_2^{\ominus} в объем раствора и тем самым препятствует их восстановлению. Конечно, при достижении в объеме раствора определенной концентрации CuCl_2^{\ominus} . Восстановление становится доминирующим и тогда вращение электрода в основном влияет на этот процесс.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

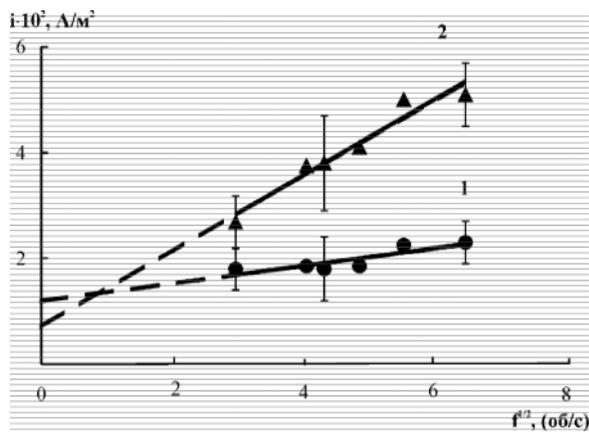


Рис. 3. Зависимость скорости растворения медного электрода от частоты вращения в аэрированном 1М НСl при -0,5 (1); -0,7В (2). $\{=50$ см. 25 °С.

Из рис. 3 видно, что зависимость скорости растворения меди при катодной поляризации от частоты вращения является практически линейной, но не экстраполируется в начало координат, что согласно [17] говорит о смешанной кинетике этого процесса. При более отрицательных потенциалах катода зависимость скорости растворения от частоты вращения становится более сильной. Диффузионный контроль принадлежит стадии восстановления кислорода и продуктов окисления меди CuCl_2^0 , а кинетические ограничения может проявлять стадия окисления металла (3). Чтобы выяснить влияние этой стадии на общий процесс при катодной поляризации, необходимо было изменить термодинамическую активность меди, участвующей в стадии (3). Это оказалось возможным осуществить на предварительно обезцинкованных латунях.

В связи с тем, что растворение в хлоридных средах меди и d-латуней в стационарных условиях контролируется диффузией продуктов окисления, а химическая стадия является квазиравновесной, то анодные потенциалы этих металлов определяются активностью потенциалопределяющих ионов меди в приэлектродном слое и они могут быть рассчитаны по уравнению Нернста [17]. При этом в первом и во втором случаях квазиравновесные потенциалопределяющие реакции имеют почти одинаковый вид:



В реакции (5) медь – это чистый медный электрод Cu^0 , а в реакции (6) – медь в поверхностном слое латуни Cu_d^* , с термодинамической активностью больше единицы. Следовательно, потенциалы, определяемые равновесиями (5) и (6) будут иметь вид:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} @ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}^0}}, \quad (7)$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_d^*} @ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}_d^*}}. \quad (8)$$

При равенстве плотности анодного тока на чистой меди и парциальной плотности тока по меди на латунном электроде из уравнений (7) и (8) можно рассчитать активность меди на поверхности селективно растворяющейся d-латуни, считая активность чистой меди равной единице:

$$a_{\text{Cu}}^* = 10^{GE/0,059}, \quad (9)$$

где GE - разность потенциалов между анодной поляризационной кривой и парциальной кривой меди из сплава. Результаты расчетов активностей меди на поверхности растворяющихся латуней даны в таблице и там же приведены парциальные скорости растворения меди из латуней после предварительного обезцинкования. Формы η, t -кривых для медного и латунных электродов практически одинаковы (рис. 4). Вначале наблюдается накопление меди

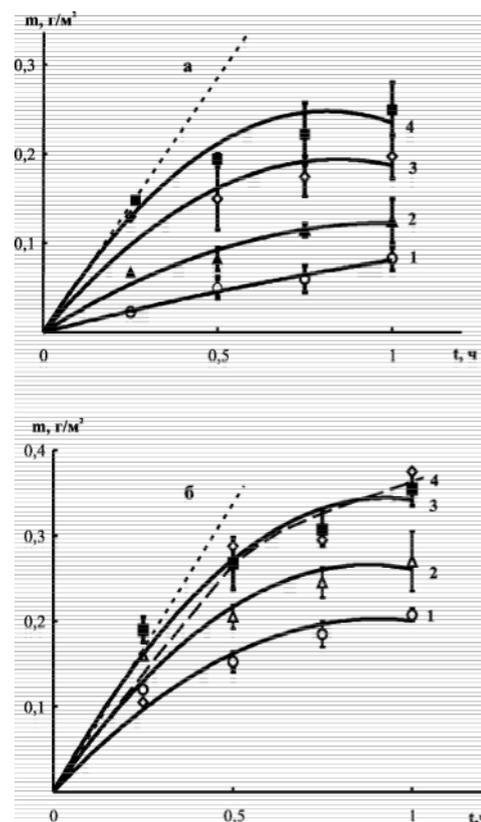


Рис. 4. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации (-0,30 В) в естественно аэрированном (а) и насыщенном кислородом (б) 1М НСl статичных электродов: Cu (1); d-Cu3Zn (2); d-Cu10Zn (3); d-Cu25Zn (4). $\{=50$ см. 25 °С.

Таблица

Активность медной составляющей на поверхности растворяющихся латуней и парциальная скорость ее растворения при катодной поляризации (-0,30 В) в 1М НСl $t=0,5$ ч. $\xi=50$ см. 25 °С.

Электрод	Активность меди	Скорость растворения меди, А/м ²	
		естественная аэрация	насыщение кислородом
Cu	1,0	0,042±0,008	0,13±0,01
Cu3Zn	1,06	0,07±0,006	0,17±0,015
Cu10Zn	1,24	0,13±0,02	0,22±0,025
Cu25Zn	1,62	0,16±0,03	0,24±0,02

в рабочем растворе и спустя 30-45 минут количество аналитически определяемой меди мало изменяются. С увеличением активности меди на растворяющейся латуни скорости растворения медной составляющей при катодной поляризации возрастают (табл.). Обращает на себя внимание то, что количество окисленной меди при катодной поляризации d-Cu25Zn по в насыщенном кислородом 1М НСl оказались ниже, чем можно было ожидать, сравнивая кривые рис. 4 а и б (кривые 3 и 4). Видимо, заметно высокая термодинамическая активность меди на поверхности d-Cu25Zn и увеличение концентрации кислорода в растворе обуславливает ускорение не только анодного окисления, но и увеличение скорости восстановления продуктов окисления меди, поэтому количество меди в растворе не увеличивается, как это можно было ожидать.

При использовании ионообменной смолы АНКБ-2 для сорбции продуктов окисления n,t -зависимость для d-Cu25Zn имеет более крутой начальный участок по сравнению с аналогичной зависимостью для чистой меди. Парциальная скорость растворения меди из d-Cu25Zn в этом случае равна 0,40А/м², что примерно в два раза больше подобной величины для статичного электрода и заметно выше скорости растворения вращающегося электрода (рис. 5). Несмотря на присутствие сорбента, полностью предотвратить обратное осаждение меди все же не удастся. Количество аналитически определяемой меди возрастает лишь до определенной величины и, начиная с 45 минут, начинает уменьшаться (рис. 5, кривая 3) в отличие от медного электрода, когда наблюдается рост значений определяемой меди в растворе во всем

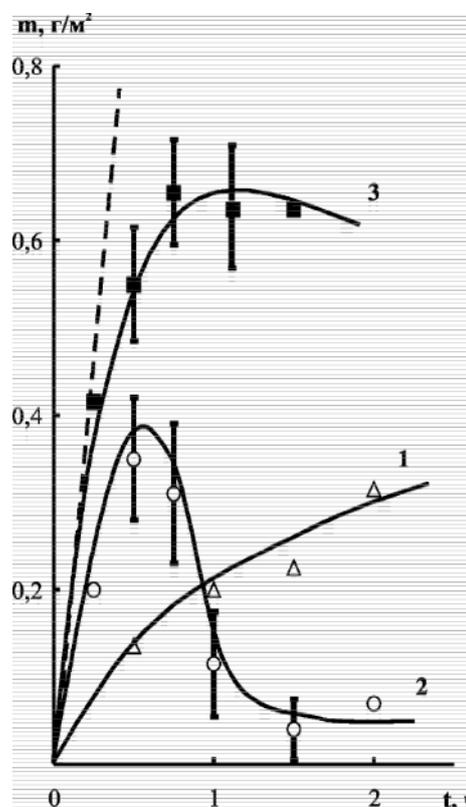


Рис. 5. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации (-0,30 В) в насыщенном кислородом 1М НСl для вращающихся медного (1) и латуни d-Cu25Zn (2, 3) электродов. Кривые 1 и 3 получены в при сорбции окисленной меди полиамфолитом АНКБ-2. $\xi=50$ см. 25 °С.

интервале рассматриваемых времен [3]. Скорость растворения меди из d-Cu25Zn с использованием АНКБ-2 составляет 0,60А/м², что примерно в 3 раза превышает скорость растворения медного электрода в тех же условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие зависимости скорости растворения катода от активности его поверхностных атомов говорит о том, что кинетическая стадия (1) окисления металла составляет определенную долю контроля общего процесса растворения. Диффузионная доля контроля обуславливается восстановлением кислорода или кислородсодержащих окислителей, а также восстановлением продуктов окисления медного катода. Если первые реакции при заданных катодных потенциалах протекают в предельном диффузионном режиме и поэтому их влияние на контроль общего процесса постоянно, то восстановление меди (особенно в начальный период зарождения новых центров кристаллизации) в значительной степени зависит от энергетического состояния поверхности электрода. Вследствие этого при повышенной термодинамической активности меди наблюдается более легкое образование зародышей новой фазы и ускорение катодного восстановления окисленной меди. Соответственно количество окисленной меди в рабочем растворе, определяется химическим анализом раствора, становится меньше, чем можно было ожидать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Флорианович Г.М.* // Электрохимия. 2000. Т.36. № 10. С. 164.
2. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 14.
3. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. №3. С. 261.

4. *Крейзер И.В., Тутукина Н.М., Маршаков И.К., Зарцын И.Д.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. №1. С. 35.
5. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. №1. С. 40.
6. *Otsuka R., Uda M.* // Corros. Sci. 1969.V.9. №9. P.703.
7. *Головнева Л.Б., Макаров В.А.* // Защита металлов. 1982. Т.18. №6. С.976.
8. *Головнева Л.Б., Макаров В.А.* // Защита металлов. 1988. Т.24. №2. С.272.
9. *Молодов А.И., Янов Л.А., Лосев В.В.* // Защита металлов. 1985. Т.21. №6. С.884.
10. *Маршаков И.К.* // Защита металлов. 2002. Т.38. №2. С.139.
11. *Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К.* // Электрохимия. 1982. Т.18. №10. С.1391.
12. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. // Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. – 208 с.
13. *Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1994. Т.30. №3. С.229.
14. *Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В.* // Защита металлов. 1979. Т.15. №3. С.337.
15. *Лурье Ю.Ю., А.И. Рыбкина.* Химический анализ производственных сточных вод. // М. Химия. 1966. 280 с.
16. *Введенский А.В., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 2. С. 282.
17. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. // М. Мир. 1990. 272 с.

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 Е.А. Скрыпникова, И.С. Бочарова, С.А. Калужина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Изучено влияние бензотриазола (БТАН) на локальную анодную депассивацию меди в щелочных (рН=12) и слабощелочных гидрокарбонатных (рН=8,4) средах, содержащих в качестве активатора хлорид ионы. Показано, что БТАН проявляет защитные свойства в отношении питтинговой коррозии меди при $C_{\text{инг}}, 4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в щелочно-хлоридной системе; и $C_{\text{инг}}, 8.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридном растворе. Высказаны предположения о механизме ингибирующего действия БТАН и его зависимости от величины рН.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование меди в технологическом оборудовании обычно связывают с её высокой общей коррозионной стойкостью [1,2]. Вместе с тем не следует забывать, что для нее характерны локальные типы коррозии, возникающей при контакте твердой фазы с жидкой средой в виде природных вод [3,4]. Среди последних важная роль отводится питтинговой коррозии (ПК), которая развивается на меди и ее сплавах в щелочных и мягких карбонатных водах в присутствии Cl^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} – ионов [4].

Известно, что для подавления ПК в системах замкнутого цикла, наряду с электрохимической защитой, часто применяют органические и неорганические ингибиторы, механизмы действия которых существенно различны [1]. Наибольшее практическое применение среди органических ингибиторов коррозии меди нашли гетероциклические соединения ряда азолов, благодаря серии их полезных свойств – хорошей растворимости в воде, высокой термической стабильности, экологичности, экономичности и т.д. [5].

В настоящей работе было проанализировано влияние одного из представителей ряда азолов (бензотриазола) на локальную анодную депассивацию меди в щелочных растворах и слабощелочных гидрокарбонатных средах, содержащих хлорид-ионы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной электролитической ячейке

в форме стакана ($V=0.250$ л) с неразделенными катодным и анодным пространствами. В качестве исследуемого электрода применяли армированный в эпоксидную смолу медный образец (марки М1, 99.9 масс.% Cu), имеющий рабочую поверхность $S = 7.85 \cdot 10^{-5}$ м². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0.200$ В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором при 20 °С, и заканчивающимся капилляром Габера – Луггина. Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

Фоновыми электролитами были: I - 0.01 М NaOH + 0.01 М NaCl (рН=12) и II - 0.1 М NaHCO₃ + 0.01 М NaCl (рН=8.4). Концентрацию добавки (БТАН) в обеих системах варьировали в пределах от $8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рабочие растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Все эксперименты осуществляли в естественно аэрируемых растворах при 20 ± 2 °С.

Основными методами исследования были выбраны инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия, хроноамперометрия, микроскопия. Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 4мВ/с. Контроль за состоянием поверхности меди после эксперимента осуществляли на микроскопе МБС-2 (при увеличении „7) и МИМ-7 (при увеличении „500).

Перед каждым опытом поверхность электрода зачищали наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После погруже-

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

ния в электролит электрод катодно поляризовали при $E = -1.000$ В в течение 10 минут и затем снимали анодные потенциодинамические кривые (АПК) или цикловольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов $(-1.000) \text{ до } (+0.800)$ В. Все значения потенциалов даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

В качестве основных количественных показателей ПК меди были выбраны следующие величины: потенциал питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$), стойкость к ПК ($GE_{\text{ПО}} = E_{\text{ПО}} - E_{i=0}$) и индукционный период ПК ($w_{\text{инд}}$), которые определяли по традиционным методикам, описанным в [6,7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8], что ответственными за сложную форму анодных участков поляризационной кривой меди в щелочно-хлоридном фоновом растворе (I система) являются: Cu_2O , CuCl , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Одновременно было показано, что медь в исследуемой системе подвергается питтинговой коррозии при $E_{\text{ПО}} > E_{i=0}$. Об этом свидетельствуют 1) петля гистерезиса анодных токов; 2) результаты хроноамперометрических исследований ($E_{\text{ПО}} = 0.580$ В) (рис. 1). Полученные электрохимические данные подтверждены микроскопическими наблюдениями, согласно которым поверхность металла после снятия вольтамперограмм была покрыта черной рыхлой пленкой, под которой присутствовали скопления мелких питтингов. (рис. 2а).

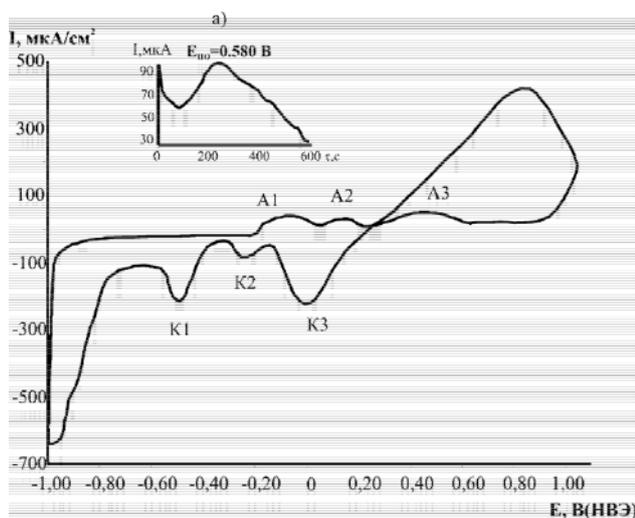


Рис. 1. Вольтамперограмма меди (при скорости разворота 4 мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{\text{ПО}} = 0.580$ В в растворе 0.01М NaOH + 0.01М NaCl, где А1/К1 – Cu/Cu₂O, А2/К2 – Cu/CuCl, А3/К3 – Cu/Cu(OH)₂, CuO.

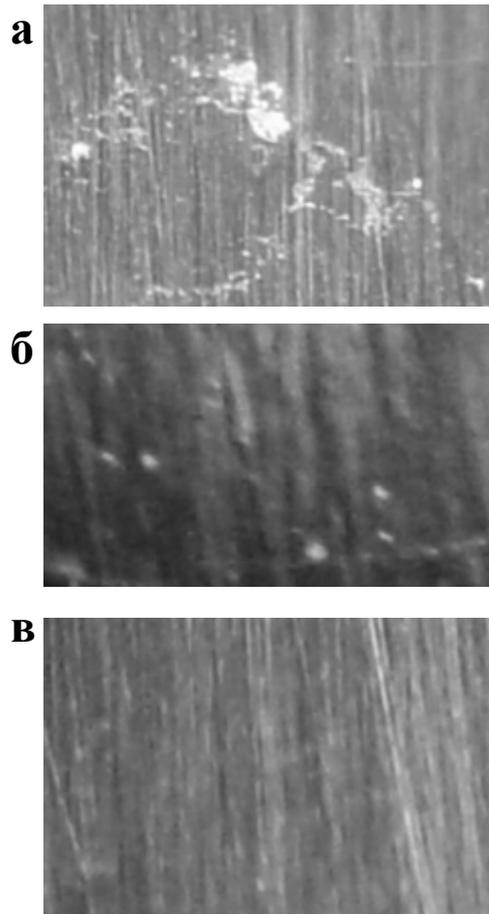


Рис. 2. Локальные поражения поверхности меди в (а), 0.01М NaOH + 0.01М NaCl (б) 0.01М NaOH + 0.01М NaCl + $8,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л БТАН, (в) 0.01М NaOH + 0.01М NaCl + $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л БТАН (увеличение „7“).

Для более полной характеристики процесса ПК были использованы величины индукционного периода ПО ($w_{\text{инд}}$) и стойкости к ПК ($GE_{\text{ПО}} = E_{\text{ПО}} - E_{i=0}$), которые в исследуемой системе составили 80 с и 0.640 В соответственно.

Ранее [9] было доказано, что механизм процесса, развивающегося под действием хлорид-ионов на меди, соответствует модели галогенидных зародышей Т. Окада [10]. Согласно последней нарушение пассивного слоя является результатом адсорбции Cl^- -ионов на отдельных центрах, с моментальным прорастанием вглубь пассивного слоя до поверхности металла, затем происходит быстрое растворение металла через незащитный слой CuCl .

При введении в фоновый щелочно-хлоридный электролит $\text{C}(\text{БТАН}) = 8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л происходит изменение формы анодной поляризационной кривой, (пики ответственные за формирование Cu_2O , CuCl , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ уменьшаются и сливаются в

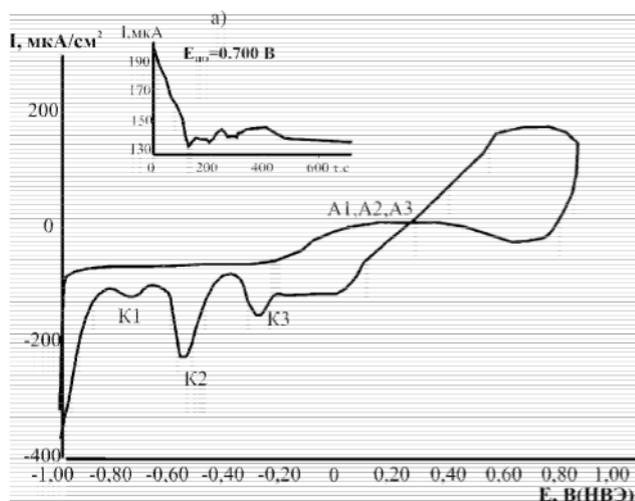


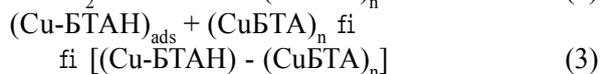
Рис. 3. Вольтамперограмма меди (при скорости раз-
вертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{по} = 0.700$ В
в растворе 0.01М NaOH + 0.01М NaCl + $8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л БТАН, где
А1/К1 – Cu/Cu₂O, А2/К2 – Cu/CuCl, А3/К3 – Cu/Cu(OH)₂, CuO.

один) (рис.3), что свидетельствует о варьировании
механизма анодного окисления меди. При этом $E_{по}$
металла смещается в положительную область до
+0.700 В, питтингостойкость и индукционный пе-
риод возрастают соответственно до $GE_{по} = 0.720$ В
и $w_{инд} = 100$ с (рис. 3), однако на поверхности меди
все еще присутствуют ПТ, хотя их размер и коли-
чество существенно уменьшаются (рис. 2б).

Дальнейшее увеличение концентрации БТАН до
 $C_{инг}, 4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л усиливает ингибирующее дей-
ствие добавки, что проявляется в расширении об-
ласти пассивности, и отсутствии поражений на по-
верхности электрода после эксперимента (рис. 2в).

Согласно литературным данным [11] защитное
действие БТАН обусловлено его повышенной спо-
собностью к адсорбции с образованием на поverk-
ности меди плотной плохо растворимой пленки
бензотриазолата. Эта пленка механически блоки-
рует поверхность металла и препятствует проник-
новению к ней Cl⁻ ионов, в связи с чем резко умень-
шаются число и размеры питтингов вплоть до пол-
ного их исчезновения.

Взаимодействие БТАН с поверхностью меди
описывается следующей схемой [11]:



где реакция 1 соответствует первичной адсорб-
ции БТАН на неокисленной поверхности меди, а
далее следует образование CuБТА в диффузионном

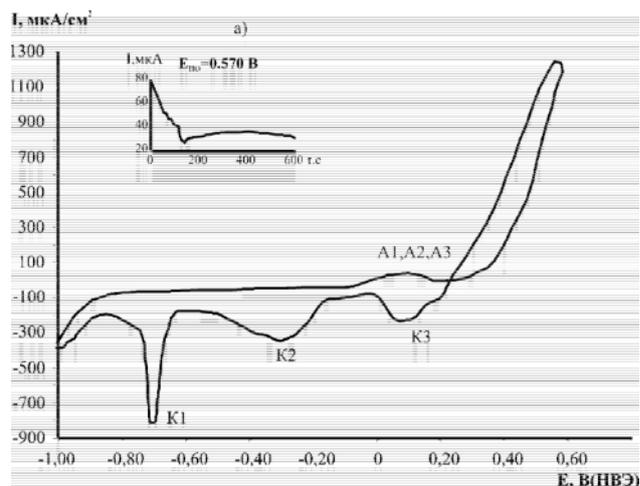


Рис. 4. Вольтамперограмма меди (при скорости раз-
вертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{по} = 0.450$ В
в растворе 0.1М NaHCO₃ + 0.01М NaCl, где А1/К1 – Cu/
Cu₂O, А2/К2 – Cu/CuCl, А3/К3 – Cu₂O/CuCO₃, Cu(OH)₂, CuO.

слое, который формирует полимерную пленку, ад-
сорбируясь на начальном монослое (Cu-БТАН)_{ads}.

На основе полученных данных можно заключить,
что БТАН в щелочных электролитах (рН=12) полно-
стью защищает медь от ПК, возникающей под дей-
ствием Cl⁻ ионов при C(БТАН) , $4.2 \cdot 10^{-5}$ Моль/л,
вследствие образования нерастворимой защитной
пленки $[(Cu\text{-БТАН}) - (Cu\text{БТА})_n]$, непроницаемой
для агрессивных ионов (Cl⁻).

Экспериментальные результаты, полученные в
гидрокарбонатно-хлоридном фоновом растворе
показали, что в данной системе состав пассивиру-
ющего слоя на меди усложняется и, кроме оксид-
но-гидроксидных соединений Cu(I) и Cu(II), он
включает малахит CuCO₃·Cu(OH)₂ [12] (рис. 4).
В то же время на поверхности меди фиксируется
множественный мелкий питтинг (рис. 5а), наличие
которого подтверждается хроноамперометричес-
кими измерениями. Согласно последним,
 $E_{по} = 0.450$ В, $w_{инд} = 10$ с (рис. 4), $GE_{по} = 0.390$ В.

Введение малых добавок БТАН ($8.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л
и $4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) несколько стабилизируют систе-
му (рис.5б,6), о чем свидетельствует увеличение
 $w_{инд}$ до 130 и 140 с, а стойкости меди к ПК $GE_{по}$ до
0.570 В и 0.600 В соответственно, однако, процесс
ПК при этом полностью не подавляется. Лишь уве-
личение концентрации БТАН до $C_{инг}, 8.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л
приводит к полной защите меди от ПК, что выра-
жается в отсутствии питтинга на поверхности ме-
талла после эксперимента (рис. 5в) и переходу систе-
мы в устойчивое пассивное состояние. Данное

ИНГИБИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

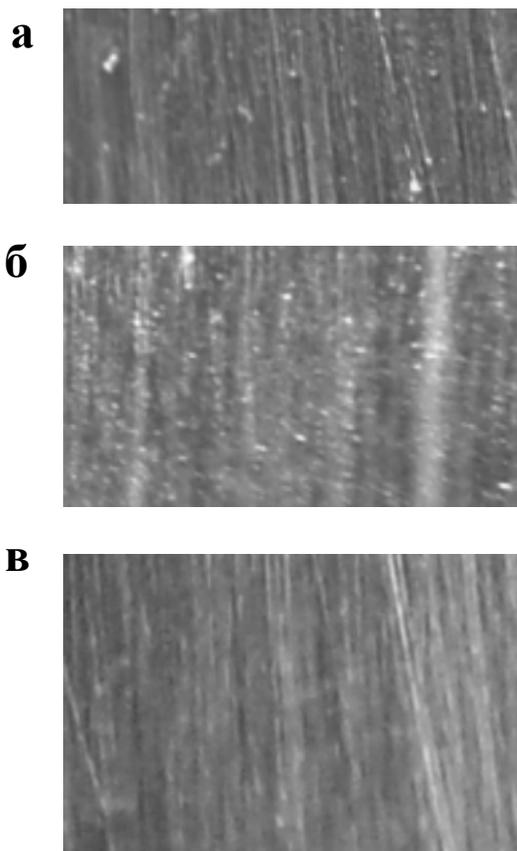


Рис. 5. Локальные поражения поверхности меди в (а) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl, (б) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 8,4 \cdot 10⁻⁶ моль/л БТАН, (в) 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л БТАН (увеличение „7)

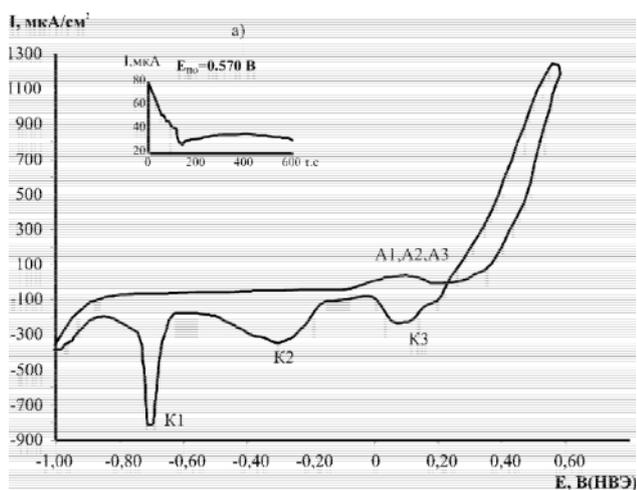


Рис. 6. Вольтамперограмма меди (при скорости развертки 4мВ/с) и хроноамперограмма (а) при $E_{по} = -0.570$ В в растворе 0,1М NaHCO₃ + 0,01М NaCl + 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л БТАН, где А1/К1 – Cu/Cu₂O, А2/К2 – Cu/CuCl, А3/К3 – Cu₂O/CuCO₃„Cu(OH)₂, CuO.

различие в концентрациях БТАН по сравнению с щелочно-хлоридной системой можно объяснить тем, что с ростом pH раствора эффективность БТАН увеличивается и потенциал перехода от молекулярной адсорбции к образованию комплекса сдвигается в отрицательном направлении [13,14]. Предположительно в щелочно-хлоридной системе раньше происходит ингибирование благодаря тому, что БТАН связывается с Cu (I), в то время как в гидрокарбонатно-хлоридной системе на внешней части пассивного слоя присутствуют соединения Cu (II), с которыми БТАН хуже взаимодействует.

Проведенное исследование позволяет сделать следующее заключение: ингибитор хелатообразующего типа БТАН обеспечивает полную защиту меди от ПК, вызванной действием Cl⁻ -ионов в щелочных (pH=12) и гидрокарбонатных (pH=8.4) изученных системах. Однако данный процесс требует различных концентраций БТАН ($C_{инг}$, 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л в щелочно-хлоридной системе; и $C_{инг}$, 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридной системе).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием комплекса физико-химических методов (вольтамперометрического, хроноамперометрического, оптического) изучено анодное поведение меди в двух системах I - 0.01М NaOH + 0.01 М NaCl (pH=12) и II - 0.1 М NaHCO₃ + 0.01 М NaCl (pH=8.4) с добавками бензотриазола в интервале концентраций $C = 8.4 \cdot 10^{-6} - 8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. Показано, что БТАН вызывает полную защиту меди от ПК при $C_{инг}$, 4,2 \cdot 10⁻⁵ моль/л в щелочно-хлоридной системе и $C_{инг}$, 8,4 \cdot 10⁻⁵ моль/л в гидрокарбонатно-хлоридной системе. Высказаны предположения о механизме ингибирующего действия БТАН и его зависимости от величины pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии // М.: Химия. 1966. С. 238-299.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. // М.: Наука. 1965. С. 203.
3. Сухотин А.Н., Беренблит В.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. // Л.: Химия 1988. С. 209.
4. Zusev V.F. // J. Br. Corros. 1967. V. 2. № 9. P. 175-185.

5. *Алцыбеева А.И., Левин С.З.* Ингибиторы коррозии металлов. // М.: Химия. 1968. С. 262.
6. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: Справ. изд./ Под ред. Сухотина А.М., Строкана Б.В. // Л.: Химия. 1988. С. 18.
7. *Фрейман Л.И.* Итоги науки и техники. / Сер. Коррозия и защита от коррозии. // М.: ВИНТИ. 1985. Т. 11.С. 3-71.
8. *Pourbaix M.* // J. Electrochem Soc. Reviews and News. 1976 V. 123. № 2. P. 25-35.
9. *Калужина С.А., Кобаненко И.В.* // Защита металлов 2001. Т. 37. № 3. С. 266-273.
10. *T. Okada* // J. Electrochem. Soc. 1984 V. 131. № 2. P. 241-247.
11. *D. Tromans and Ru-hong Sun* //J. Electrochem Soc. 1991. V. 138. № 11. P. 3235-3244.
12. *Калужина С.А., Зибер И.В.* // Электрохимия 2006. Т. 42. № 11. С.1-6.
13. *K. Mansikkamäki, P. Ahonen, G. Fabricius, L. Mutromäki, K. Kontturi* //J. Electrochem Soc.2005. V. 152. № 1. P. 12-16.
14. *R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki* //J. Electrochim. Acta. 1990. V. 35. Issue 6. P. 1011-1017.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СЛОИСТОЙ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

© 2007 А.М. Солодуха, Г.С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Получена и исследована методом импедансной спектроскопии керамика состава $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, а также твердые растворы $\text{SrBi}_2(\text{W}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$. Измерения проводились в диапазоне частот $10^2 - 10^5$ Гц и температурном интервале от 20 до 400 °С. Установлено наличие двух механизмов переноса заряда, что подтверждается зависимостями дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости, а также видом диаграмм Коула-Коула. Изучено влияние облучения рентгеновскими лучами, а также полного замещения ионов ниобия изовалентной комбинацией ионов титана и вольфрама на процессы транспорта заряженных частиц. Произведен расчет энергии активации электропроводности в области низких частот.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия исследована большая группа соединений с перовскитоподобной слоистой структурой (так называемые фазы Ауривиллиуса). В кристаллической решетке этих соединений, имеющих кристаллохимическую формулу $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, происходит последовательное чередование висмуткислородных слоев Bi_2O_2 и перовскитоподобных фрагментов $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$, состоящих из связанных вершинами октаэдров BO_6 с атомами А в кубооктаэдрических плоскостях между ними. Толщина перовскитоподобных слоев определяется величиной m , т.е. эти слои по своей толщине содержат m кислородных октаэдров [1]. В настоящее время к числу наиболее известных висмутсодержащих соединений со слоистой перовскитоподобной структурной относятся соединения типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ где $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$; $\text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}, \text{Ti}^{4+}$. Часть из них, обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, отличается высокими температурами фазовых переходов и значительной проводимостью в области высоких температур. В последнее время интерес к этим соединениям возрос в связи с тем, что при переполяризации в них не наблюдается эффекта усталости (fatigue). Это делает слоистые висмутсодержащие соединения конкурентоспособными среди других материалов (особенно ЦТС) при производстве ячеек памяти.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами была получена и исследована керамика исходного состава $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (температура Кюри $T_k = 440$ °С) и твердые растворы $\text{SrBi}_2(\text{W}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ ($x = 0.1 - 1.0$). Синтез керамических образцов в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм проводился по обычной керамической технологии в несколько этапов: подготовка шихты, перемешивание, сушка, прессование заготовок, предварительный отжиг (синтез), измельчение, формовка, окончательный отжиг. Исходным материалом служили порошки промышленного производства марки ч.д.а. Electroды получали вжиганием серебряной пасты.

Процессы релаксации в изучаемых нами объектах сопровождаются заметной диссипацией энергии, поэтому основным методом исследования в слабых электрических полях был выбран метод импедансной спектроскопии, обладающий рядом достоинств, особенно для материалов с большой величиной тангенса угла диэлектрических потерь, когда обычные мостовые схемы не дают удовлетворительного результата. Измерения проводились на приборе ВМ 507 «Tesla» в диапазоне частот измерительного поля $10^2 - 10^5$ Гц при напряжении менее 1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных рентгеноструктурного анализа и диэлектрических измерений образцов позволил установить, что при увеличении содержания гете-

ровалентной компоненты объем элементарной ячейки уменьшается, а температура, при которой наблюдается максимум ϵ'' увеличивается. При полном замещении Nb^{5+} на $W^{6+} + Ti^{4+}$ получается неоднородная система, для которой при высоких температурах характерно плато на температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ [2]

В первом приближении для описания электрических свойств образцов можно использовать известные соотношения для действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости, построенные на основе дебаевской модели релаксации поляризации [3]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1a)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega \tau (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1б)$$

где ϵ_0 и ϵ_{∞} - низкочастотная и высокочастотная части ϵ' , ω - частота, τ - время релаксации, ν - электропроводность в постоянном поле.

Зависимость $\epsilon''(\omega)$ является дисперсионной кривой и демонстрирует уменьшение ϵ'' с ростом частоты, что и было получено экспериментально. Зависимость $\epsilon''(\omega)$ более информативна. Она имеет два члена - один связан с потерями энергии за счет проводимости, другой описывает релаксационные потери энергии и имеет максимум при частоте релаксации.

На рис. 1а показано поведение мнимой части диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты измерительного поля при различных температурах для образца исходного состава $SrBi_2Nb_2O_9$. Из рисунка видно, что кривые 4, 5, 6

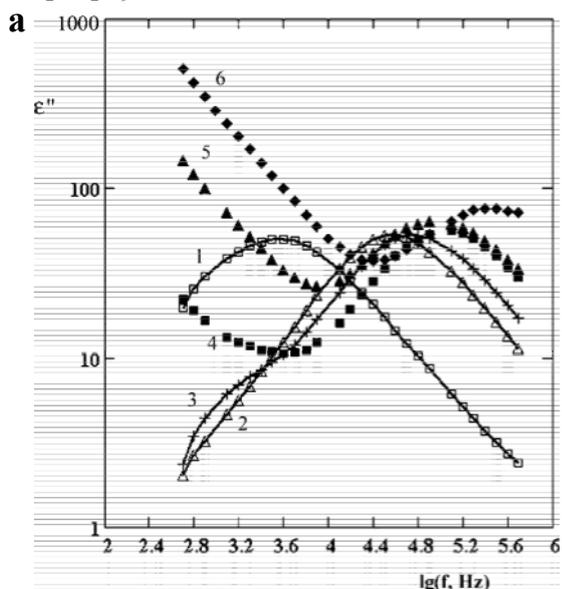


Рис. 1а.

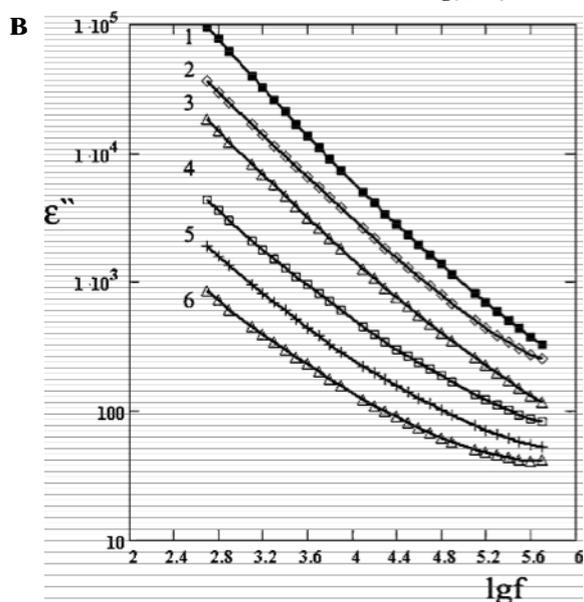
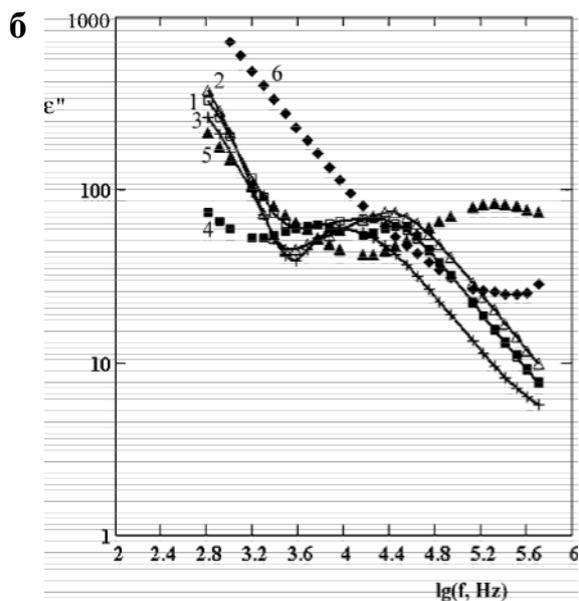


Рис. 1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости керамики от частоты измерительного поля при различных температурах: 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют 150, 200, 250, 300, 350, 400⁰С; а - исходный образец $SrBi_2Nb_2O_9$, б - после воздействия рентгеновским излучением, в - после замены иона ниобия на изовалентную комбинацию ионов титана и вольфрама.

имеют два участка, в соответствие с приведенной формулой. Для более низких температур (кривые 1, 2, 3) заметна только релаксационная часть, т.к. проводимость здесь еще достаточно мала.

Полученные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты достаточно хорошо описываются формулой (1б), однако наклон отрезков прямых на низкочастотном участке

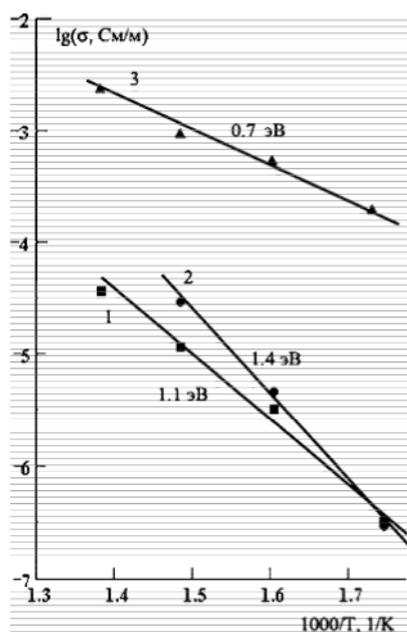


Рис. 3. Зависимости проводимости по постоянному току от температуры в координатах Аррениуса для исходного образца (1), облученного (2) и после замены иона ниобия на изовалентную комбинацию ионов титана и вольфрама (3).

С другой стороны, найти энергию активации для релаксационного процесса на основе зависимости частоты максимума χ'' от температуры по формуле $f_{\max} \sim \exp(E_{\text{рел}}/kT)$ не представляется возможным, т.к. точки не укладываются на прямую в координатах $\lg f_{\max} - 1/T$, т.е. в исследованном температурном интервале закон Аррениуса не выполняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновский В.К., Воронкова В.И. Сегнетоэлектрические висмутсодержащие соединения со смешанной слоистой перовскитоподобной структурой // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 5. С. 1278 - 1281.
2. Солодуха А.М. Либерман З.А. Электрофизические свойства твердых растворов на основе $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1119 - 1120.
3. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. // М. Высш. шк. 1977. С. 448.
4. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids / J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. R. 57 - R. 70.

СОРБЦИЯ ТИОНИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИ БЕНТОНИТА И ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2007 Э.М. Ширалиева, Л.А. Биннатова, А.И. Ягубов, Н.М. Мурадова, В.Э. Рустамова,
А.Н. Нуриев

Институт химических проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
Поступила в редакцию 10.02.07

Изучена сорбция тионина монокатионзамещенными формами Даш-Салахлинского бентонита (ДБ). Проанализировано влияние рН среды и концентрации красителя на коллоидно-химические свойства бентонита и его катионзамещенных форм. Установлено, что сорбционная способность бентонита и его катионзамещенных форм по отношению к тионину закономерно повышается с ростом концентрации последнего.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, сорбенты на основе природных глинистых минералов используются в процессах очистки сточных вод от различных химических загрязнений [1-3]. Однако путем модифицирования можно повысить их сорбционную способность по отношению к катионным красителям.

Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от токсичных загрязнений, где он применяется в качестве адсорбента [2]. Изменение адсорбционных и коллоидно-химических свойств при модифицировании сильно зависит от особенности кристаллического строения слоистых силикатов и природы обменных катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что тионин [2] представляет собой катионоактивное соединение, катионная часть молекулы которого состоит из трех бензольных колец, соединенных друг с другом одним атомом серы и тремя атомами азота, содержащихся в боковых цепях.

Сорбция тионина изучена как на естественном образце ДБ, содержащего в обменных позициях, в основном, катионы натрия, кальция и магния, так и на его монокатионзамещенных образцах, а именно: Н-, Na-, Mg-, Ba-, Al-, Fe(III)-замещенных модификациях в отдельности.

В начальном этапе обработки естественных образцов ДБ 0,1N водными растворами HCl, NaCl, KCl, MgCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃ и FeCl₃ были получены соответствующие катионзамещенные формы исследуемого бентонита [3].

Далее проведены экспериментальные исследования для выявления роли рН среды и концентрации тионина на коллоидно-химические свойства.

МЕТОДИКА

Были приготовлены образцы исходного ДБ и его катионзамещенных форм после высушивания при 105⁰С и просеивания через сито с диаметром отверстий 0,4 мм.

Для характеристики реакций среды были определены показатели водородных ионов (рН) в суточных отстоях двухпроцентных суспензий исследуемых как исходного, так и катионзамещенных форм ДБ.

Проведены экспериментальные исследования для выявления роли рН среды и концентрации тионина (адсорбата) на коллоидно-химические свойства монокатионзамещенных форм бентонита. При этом рН среды варьировалось в широком диапазоне (2-9), а концентрация тионина составляла 15 мг/л. Также изучена сорбция тионина на модифицированных формах бентонита при широком диапазоне его концентраций (5-15, 125-750 мг/л).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментальных исследований показывают (табл. 1), что рН водной вытяжки исследуемых образцов существенно изменяется под влиянием природы, заряда и ионного радиуса обменных катионов.

Так, например, в ряду суспензий исходный бентонит, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ катионзамещенных форм наблюдается увеличение коллоидных фракций по сравнению с H⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ катионза-

Таблица 1

Значения pH водной вытяжки бентонитовых образцов.

Твердая фаза суспензий ДБ	Исходный ДБ	Диализованный ДБ	H-ДБ	Na-ДБ	K-ДБ	Mg-ДБ	Sr-ДБ	Ba-ДБ	Al-ДБ	Fe(III)-ДБ
pH водной вытяжки	9,67	9,52	8,33	9,3	7,7	9,25	8,00	8,75	5,87	3,95

мещенными формами. Такое изменение коллоидных фракций связано с уменьшением заряда и ионного радиуса обменных катионов бентонита. Увеличение заряда и ионного радиуса обменных катионов приводит к заметному уменьшению степени гидратации и дисперсности частиц, что приводит к понижению коллоидности водных дисперсий.

Результаты влияния pH среды (2-9) при концентрации тионина 15 мг/л представлены на рисунке.

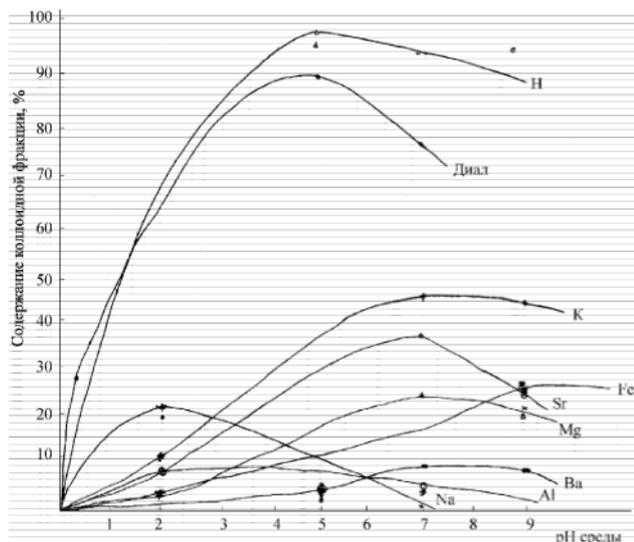


Рис. Влияние pH среды на содержание коллоидной фракции бентонитовых образцов при различных концентрациях тионина в растворе: 1 – H-ДБ; 2 – Диал.ДБ; 3 – K-ДБ; 4 – Sr-ДБ; 5 – Fe(III)-ДБ; 6 – Mg-ДБ; 7 – Ba-ДБ; 8 – Al-ДБ; 9 – Na-ДБ.

Из рисунка видно, что при увеличении pH среды коллоидность исходного бентонита и однозарядных монокатионных форм изменяется в пределах 3,8-79,6%, а в ряду двух и трехзарядных форм происходит уменьшение коллоидности в пределах 3,3-25,8%, что приводит к увеличению сорбции тионина. Анализируя характер полученных кривых, можно сделать вывод, что с увеличением щелочности происходит увеличение коллоидности исследуемых форм бентонита, а с увеличением кислотности частицы коагулируют и это приводит к

уменьшению их коллоидности. Таким образом, сорбция катионактивных красителей максимальна в кислой среде и минимальна в щелочной. По-видимому, при pH>7 вследствие перезарядки поверхности исследуемых сорбентов сорбция катионактивных красителей понижается.

Одним из факторов, влияющих на коллоидно-химические свойства бентонитовых образцов, является концентрация красителей в моделированных сточных водах. Для выявления этого фактора были использованы растворы тионина с концентрациями 5, 10 и 15 мг/л. Для сравнения их была взята дистиллированная вода. Как показывают результаты проведенных исследований (табл. 2) в дистиллированной воде содержание коллоидной фракции исследуемых бентонита и его Na⁺, K⁺ катионзамещенных форм составляет 65,6-94%, а в Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ катионзамещенных формах вследствие увеличения их заряда и ионного радиуса уменьшается их дисперсность и гидратируемость в водной среде, а это приводит к уменьшению содержания коллоидной фракции, которая составляет 2,4-5,2%. В растворах катионактивных красителей с увеличением заряда и ионного радиуса исследуемых монокатионзамещенных форм бентонита содержание их коллоидной фракции уменьшается, кроме того, увеличение концентрации катионактивных красителей приводит к изменению pH среды, при этом происходит пептизация глинистых частиц, в результате чего увеличивается их коллоидность [1, 2].

Далее по аналогичной методике, описанной в [2], проводились исследования сорбции тионина с приведенными выше образцами (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что сорбционная способность ДБ и его катионзамещенных форм в отношении тионина закономерно повышается с ростом концентрации последнего, причем сорбция монокатионзамещенными модификациями протекает более интенсивно, чем поликатионсодержащим исходным ДБ. Затруднение сорбции тионина

**СОРБЦИЯ ТИОНИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИ
БЕНТОНИТА И ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Таблица 2

Содержание коллоидной фракции бентонитовых образцов при различных концентрациях тионина в растворе

ДБ	Содержание коллоидной фракции в дистиллированной воде		Содержание коллоидной фракции в растворе тионина с концентрациями в мг/л					
			5		10		15	
	г	%	г	%	г	%	г	%
Исходн.	0,328	65,6	0,2546	59,2	0,1831	36,6	0,2315	46,2
Диализ.	0,398	79,6	0,2978	59,5	0,346	79,2	0,3481	69,6
H-форма	0,028	5,6	0,0297	5,8	0,243	7,8	0,0167	3,34
Na-форма	0,47	94,0	0,4590	91,8	0,4372	93,4	0,3859	77,8
K-форма	0,19	38,0	0,146	29,2	0,0225	4,5	0,0141	1,82
Mg-форма	0,028	5,2	0,0370	7,9	0,0445	8,90	0,0549	7,98
Sr-форма	0,022	4,4	0,0204	3,28	0,0218	4,38	0,0269	5,38
Ba-форма	0,019	4,1	0,0210	4,08	0,0224	4,48	0,0238	4,7
Al-форма	0,021	4,2	0,0231	4,4	0,0265	5,3	0,0272	5,4
Fe(III)-форма	0,013	2,40	0,0161	3,2	0,0168	3,36	0,0060	1,2

Таблица 3

Экспериментальные результаты сорбции тионина бентонитовыми образцами.

Образцы ДБ	C ₀ =125 мг/л		C ₀ =250 мг/л		C ₀ =500 мг/л		C ₀ =750 мг/л	
	C _p , мг/л	S, мг/г						
Исх. ДБ	18,46	11,34	50,12	20,05	129,2	36,93	218,93	52,75
H-ДБ	21,10	10,55	39,57	22,68	100,23	45,10	160,9	62,78
Na-ДБ	2,64	11,08	23,74	21,10	60,67	39,57	110,78	58,03
K-ДБ	13,19	10,55	21,10	22,42	50,12	44,05	118,7	63,30
Mg-ДБ	2,64	11,87	22,95	23,74	52,75	44,58	100,2	64,89
Sr-ДБ	26,38	10,55	21,10	22,95	47,48	44,84	89,68	65,94
Ba-ДБ	5,28	10,55	10,02	15,83	31,65	44,84	79,13	65,94
Al-ДБ	7,91	12,66	10,55	23,74	39,57	47,48	99,97	69,90
Fe(III)-ДБ	2,64	12,40	7,12	23,74	18,99	47,48	29,01	71,22

бентонитом, содержащим одновременно поликатионные обменные катионы, по-видимому, связано как с однозарядностью катионов тионина, так и наличием в его молекуле мигрирующей р-электронной системы в бензольных ядрах. Эти мигрирующие р-электронные системы, по-видимому, в некоторой степени повышая гидрофильность тионина снижают их сорбцию на исходном ДБ.

Среди исследованных образцов ДБ, Fe(III)- и Al-замещенные модификации при максимальной концентрации тионина (750 мг/л) обладают наибольшей сорбционной способностью, что, по-видимому, связано с облегченностью процесса замещения их сравнительно менее гидратированных ионов катионами тионина, тогда как Na-замещенный же бентонит из-за большей гидратации обменных катионов менее доступен к замещению катионами тионина.

Следует отметить, что сравнительно высокие кажущиеся поглотительные способности Al- и особенно Fe(III)-модификаций по отношению к тионину связаны не только с физической сорбцией, но и катионообменным процессом, приводящим к захвату молекул тионина и осаждению их с менее растворимыми гидроксидами указанных катионов.

ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных данных выявлено, что кроме природы, заряда и ионного радиуса катионзамещенных форм бентонита на коллоидно-

химические и физико-химические свойства влияют как pH среды, так и концентрация катионоактивных красителей в моделированных сточных водах.

Обнаружено, что сорбция тионина монокатионзамещенными образцами протекает более интенсивно, чем поликатионсодержащим ДБ. Установлено, что затруднение сорбции бентонитом с полизарядными катионами связано как с однозарядностью катионов тионина, так и наличием в его молекуле мигрирующей р-электронной системы, способствующей к повышению гидрофильности, а следовательно снижению сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягубов А.И., Мурадова Н.М., Байрамов А.М., Мамедова С.А., Нуриев А.Н., Абдуллаева С.А. Влияние pH среды на коллоидное состояние Даш-Салахлинского бентонита / Тезисы докладов научной конференции, посвященной 90-летию юбилею член-корр. З.Г.Зульфугарова. // Баку. 2004. С. 94.
2. Ширалиева Э.М. Получение модифицированных форм бентонита и каолинита, исследование их физико-химических характеристик и использование их в очистке сточных вод от вредных загрязнений. / Дисс. канд. хим. наук. // Баку. 2005. С. 171.
3. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технология применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // Журн. Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 1. С. 42-48.