

## مکانیزم احیاء کلرور مس از الکترولیت ان بوتیل آمین در نفتالین مذاب

سید خطیب الاسلام صدر نژاد

استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

افروز برنوش

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

محمد قربانی

استادیار دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

(تاریخ دریافت ۷۹/۹/۱۹، تاریخ تصویب ۸۰/۸/۳۰)

### چکیده

حلالهای آروماتیک حاوی نمکهای ان بوتیل آمین دارای پایداری ترموشیمیایی کافی، پتانسیل پلاریزاسیون گسترده، نقطه جوش بالا و ضریب دیالکتریک قابل قبول برای پوشش دادن الکترولیتی یونهای فلزی فعال هستند. در این مقاله سینتیک جوانه زنی و رشد رسوب لایه نازک فلزی از کمپلکس ان بوتیل آمین حاوی فلز مس در محلول پایه نفتالین به شیوه ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپرومتری و بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشانگر تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی به شکل جوانه‌زنی لحظه‌ای همراه با رشد تحت کنترل نفوذ کریستالهای مس است. نتایج نشان‌دهنده برگشت ناپذیر بودن واکنش با ثابت سرعت استاندارد  $10^{-3} \text{ cm/s}$  و ضریب نفوذ مس در محلول الکترولیت آروماتیک در محدوده  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  -  $10^{-3}$  است. بنظر می‌رسد مقادیر نسبتاً کوچک سرعت واکنش و ضریب نفوذ، متأثر از کمپلکس شدن یون مس موجود در محلول آلی با لیگاندهای حجیم (ان بوتیل آمین) باشد.

**واژه‌های کلیدی:** سینتیک، لایه نازک، آروماتیک، مس، نفتالین، رسوب الکترولیتی

### مقدمه

جوش بالا و قیمت کم از دیر باز مورد توجه الکتروشیمیادانها بوده‌اند. مشکل عمده این حلالها، ضریب دیالکتریک پایین آنها است ( $D < 5$ ) [۳] که سبب هدایت الکتریکی بسیار ضعیفشان می‌گردد. همین امر، در عوض، باعث مصون ماندن آنها از تشکیل کمپلکس با یون فلزات واسطه - برخلاف حلالهای آلی دونور<sup>۱</sup> مثل دی‌متیل‌فرمامید و دی‌متیل‌سولفواکسید که دارای هدایت الکتریکی بالا بوده و با فلزات واسطه تشکیل کمپلکسهای پایدار می‌دهند - و فعال ماندن آنها در محیطهای الکترولیتی می‌شود؛ بطوریکه این حلالها را باید محیطی ایده‌آل برای آبرکاری الکتریکی فلزات واسطه - بویژه در شرایطی که هدایت الکتریکی کافی وجود داشته باشد - دانست.

تحقیقات شیفرین [۴] نشان داده است که انحلال الکترولیت در حلالهای آروماتیک بصورت جفت یون صورت گرفته و باعث افزایش ابعاد مولکولی الکترولیت و ایجاد تجمعات یونی بزرگ با قطبش موضعی می‌شود. در این صورت از طریق جهش یون از

برای پوشش دهی بسیاری از فلزات، از الکترولیت آبی استفاده می‌شود. الکترولیتهای آبی با مشکل احیاء آب و تصاعد هیدروژن مواجهند. این فرایند نه تنها باعث اتلاف انرژی می‌گردد، بلکه به کیفیت فلز نیز به علت جذب هیدروژن لطمه می‌زند. این مشکل بویژه هنگامی که پتانسیل احیاء فلز بشدت منفی است، حادث شده و ممکن است باعث ایجاد اختلال و توقف عملیات شود [۱].

با انتخاب الکترولیت مناسب، مشکل احیاء آب را می‌توان حل کرد؛ اما مشلات کاری دیگر مانند هدایت ضعیف الکتریکی، محدوده باریک پتانسیل پلاریزاسیون، هزینه زیاد مواد، حل نشدن یونهای فلزی، بازدهی کم جریان و آلوده سازی محیط زیست را نمی‌توان بکلی برطرف کرد. برای کاهش این مشکلات، از تغییر خصوصیات الکترولیت در اثر افزایش مواد محلول و کمپلکس سازی یونهای فلز با کمپلکس سازهای آلی می‌توان بهره گرفت [۲].

حلالهای آروماتیک به دلیل پایداری شیمیایی قابل توجه، محدوده پتانسیل پلاریزاسیون وسیع (در حدود ۴ ولت)، نقطه

شد. دمای حمام مذکور توسط یک گرمکن برقی با دقت  $\pm 2^\circ\text{C}$  کنترل شد. با استفاده از یک سیستم آبگرد مجهز به یک پمپ برقی، مخزن آب سرد، کندانسور پیرکس سه لایه و شلنگهای ارتباطی رفت و برگشت آب، بخارات متصاعد شده از سطح حمام آبکاری کندانس شده و به محلول باز می‌گشت. بدین ترتیب اولاً از افزایش فشار داخلی سل جلوگیری شده و ثانیاً تغییر غلظت محلول در اثر تبخیر اجزاء آن در دمای بالا، به حداقل رسید. پوشش حاصل با استفاده از میکروسکپهای نوری و الکترونی روبشی و آنالیزگر WDX مورد مطالعه و آنالیز قرار گرفت.

از محلولهای حاوی  $\text{CuCl}_2$  ۳۷/۱۸۸mM و  $\text{CuCl}$  ۵۰/۵mM در دماهای  $110^\circ\text{C}$  و  $115^\circ\text{C}$  برای مطالعه رفتار  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Cu}^{2+}$  استفاده گردید. غلظتها در محدوده‌ای انتخاب شدند که اطمینان کامل از حلالیت کلرور در محلول پایه به اضافه نفتالین مذاب وجود داشت و عدم تشکیل فاز ثالث به طریق تجربی تست شد. برای اطمینان از تکرار پذیری، آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای، هرکدام ۴ بار تکرار شد. نتایج بدست آمده تا حد ۹۸ درصد بهم نزدیک بودند. اما برای اختصار، تنها نمونه‌ای از نمودارهای بدست آمده برای ارائه در این مقاله انتخاب شد.

### نتایج

تأثیر سرعت روبش بر چگالی جریان و ولتاژ منطقه کاتدی در شکل (۱) نشان داده شده است. در ولتاگرامهای سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  دو قله در منطقه کاتدی دیده می‌شود؛ درحالیکه در سیستم  $\text{CuCl-N}$  یک قله وجود دارد. محدوده پتانسیل مورد استفاده برای رسم شکل طوری انتخاب شده که ولتاژ و چگالی جریان در قله‌های منطقه کاتدی بوضوح قابل تعیین باشند. همانطور که دیده می‌شود، ارتفاع قله‌ها،  $I_p$  و پتانسیل قله‌ها،  $E_p$  تحت تأثیر سرعت روبش قرار دارند.

نمودار تغییر پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش در شکل (۲) رسم شده است. معادلات بدست آمده از رگرسیون خطی داده‌های پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش و نیز فاکتور همبستگی  $R^2$  در جدول (۱) ارائه شده است. مقادیر محاسبه شده  $R^2$  نشانگر تبعیت خطی پتانسیل قله از لگاریتم سرعت روبش است که دلیلی بر برگشت ناپذیری واکنش مورد نظر می‌باشد [۹].

شکل (۳) نمودار تغییرات شدت جریان قله بر حسب جذر سرعت روبش در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  را نشان می‌دهد. در اینجا نیز مطابقت خطی خوبی مشاهده می‌شود که دلیل دیگری بر برگشت ناپذیری

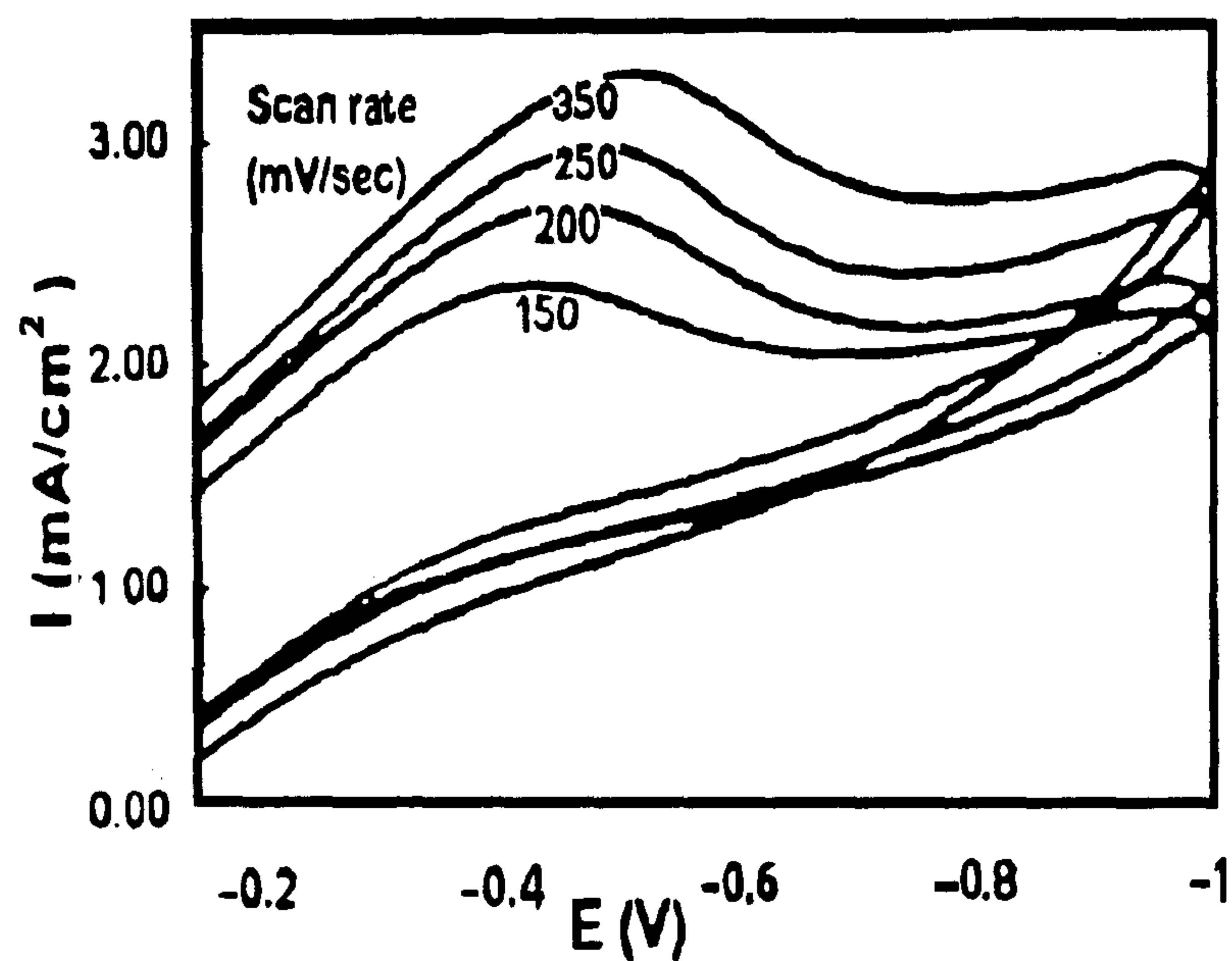
تجمعات باردار به غیرباردار، هدایت الکتریکی لازم در حلال قابل تأمین خواهد بود. قطبش موضعی مخلوط هیدروکربنهای آروماتیک و پلی آروماتیک نیز می‌تواند به دستیابی خصوصیات هدایت و حلالیت برتر در کنار افزایش گستره دمای کاری کمک نماید [۵،۶].

محققین قبلی نشان داده‌اند که با انتخاب الکترولیت مناسب، مانند نمکهای تتراآلکیل آمونیوم با طول زنجیره آلکیل بیشتر از ۳، از طریق ایجاد قطبش موضعی، می‌توان به هدایت الکتریکی کافی برای انجام فرایند آبکاری الکتریکی، دست یافت [۷]. انحلال یون فلزات واسطه با استفاده از کمپلکس فلز مورد نظر با یک لیگاند آبران مناسب تا حد ۲ مول بر لیتر نیز، در این محیطها، قابل دستیابی است [۲]. اما کمپلکسهای گوناگون تولید شده در محیط، ضرایب نفوذ و ثوابت سرعت احیای ناشناخته‌ای دارند که برای کنترل دقیق ترکیب رسوب می‌بایست شناسایی و تعیین شوند. همچنین در رابطه با شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه در این حلالها اطلاعات ناچیزی در دسترس است و ساختار کمپلکس بوجود آمده در حین انحلال  $\text{Cu}^{2+}$  برای تشکیل  $\text{Cu}^+$  در این محلولها هنوز ناشناخته است. در تحقیق حاضر، امکان انجام فرایند آبکاری الکتریکی مس در نفتالین مذاب بعنوان یک حلال آروماتیک مورد بررسی قرار گرفته و مکانیزمی برای احیاء دو یون  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Cu}^{2+}$  و همچنین تبلور الکتروشیمیایی آنها در این محیط ارائه شده است.

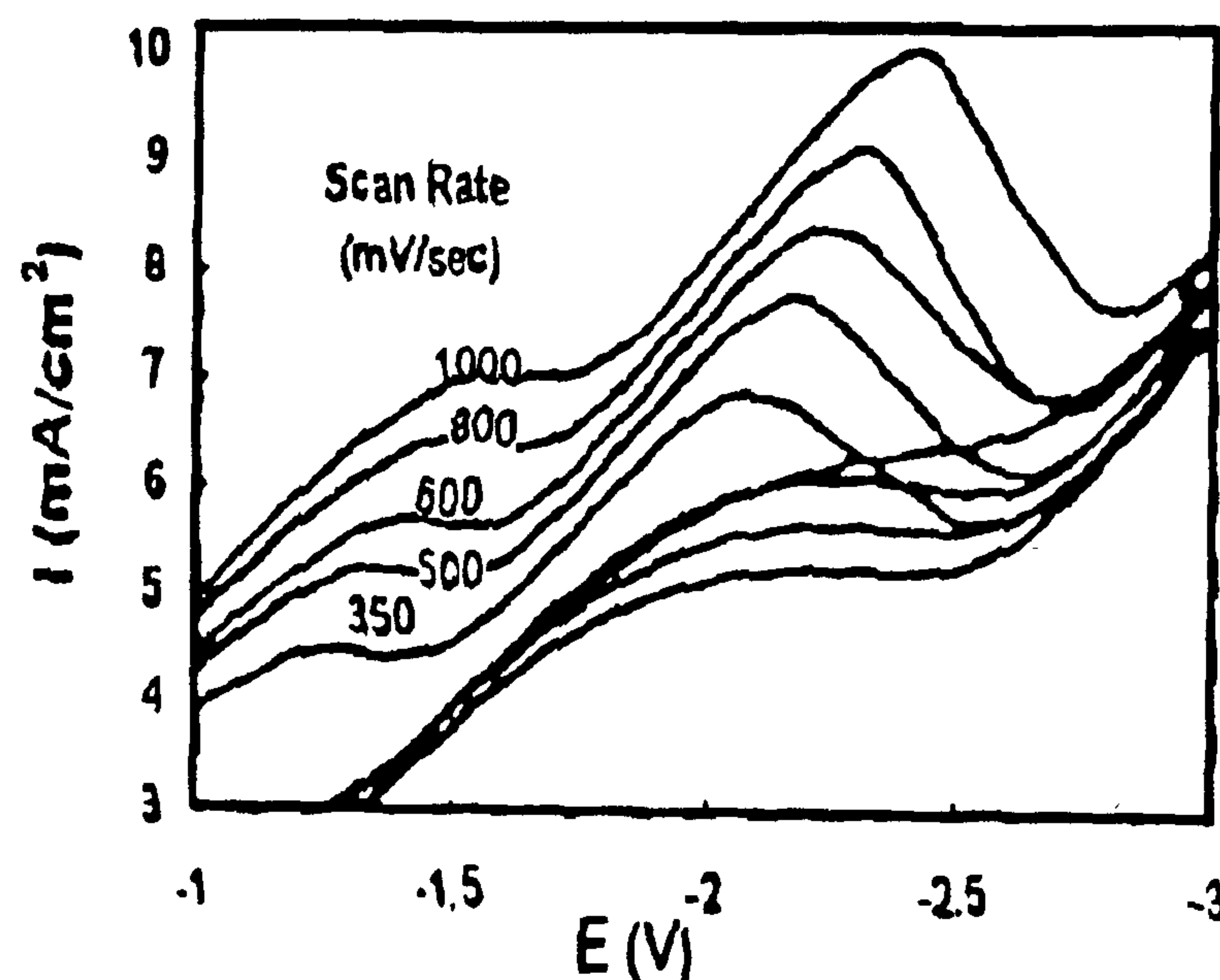
### روش تحقیق

کمپلکس مس با آن بوتیل آمین در الکترولیت تترابوتیل آمونیوم ( $\text{TBABF}_4$ ) در نفتالین مذاب حل شده و بعنوان منبع تأمین یون فلزی مورد استفاده قرار گرفت. کلرور یک ظرفیتی مس از طریق احیای جزئی کلرور دو ظرفیتی مس با تیوسولفات سدیم در آزمایشگاه تولید و با لیگاند آن بوتیل آمین کمپلکس شد. از الکتروکود  $\text{Ag/AgBF}_4$  در محلول  $\text{TBABF}_4$  (با غلظت ۰/۵M) در آنیسول و فناترن (با غلظت ۰/۱۵ مولی)، بعنوان الکتروکود مرجع استفاده شد [۸]. از یک تیغه پلاتینی بعنوان الکتروکود کمکی<sup>۲</sup> استفاده شد. الکتروکود کارگر<sup>۳</sup> به شکل سیم مسی با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت.

قبل از هر آزمایش سطح سیم در اسید نیتریک ۱۵ مولار اسید شویی و سپس توسط استن شسته و خشک گردید. به منظور کنترل دمای محلول مورد آزمایش، از یک حمام روغن سیلیکون استفاده



(ب)

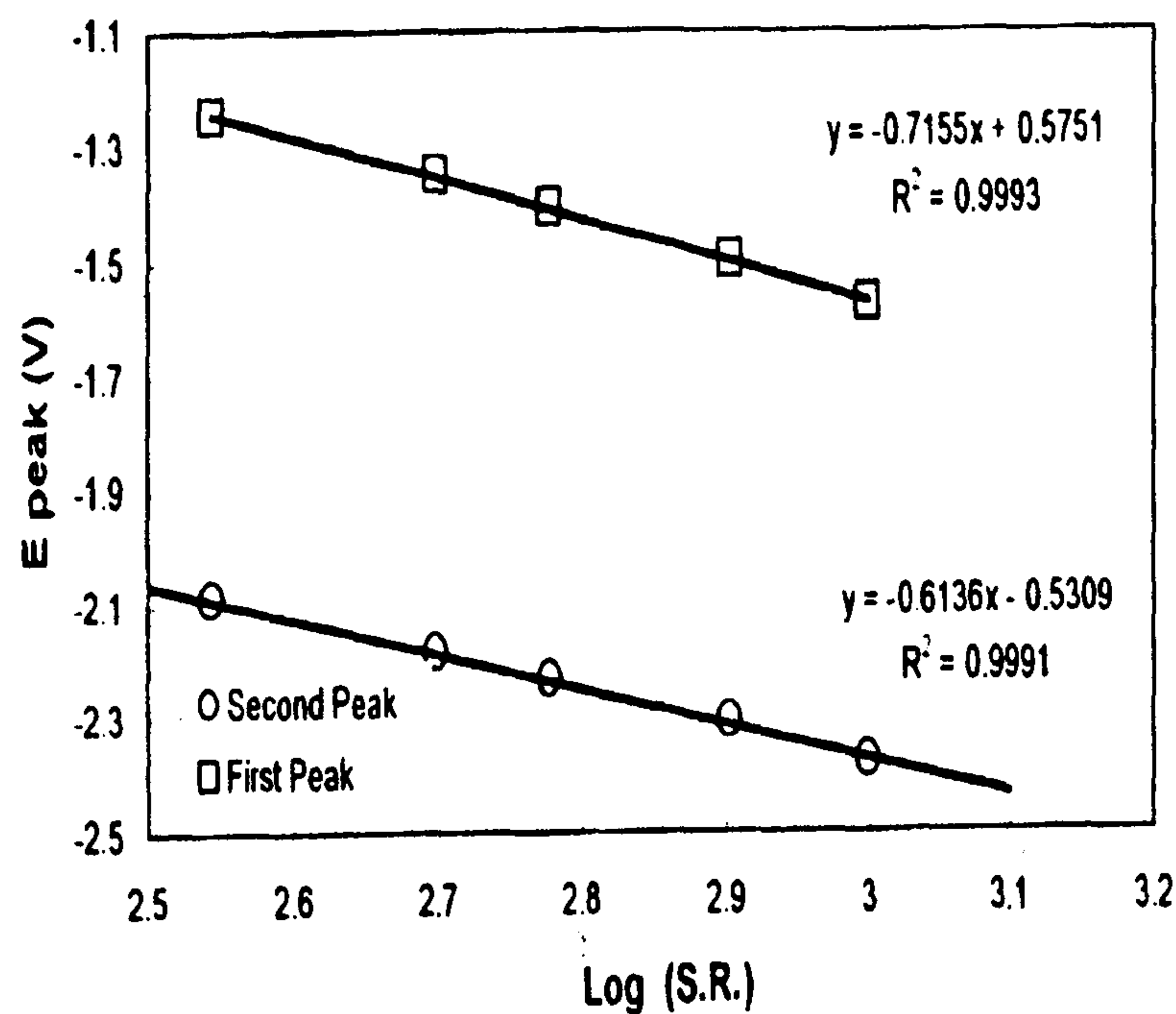


(الف)

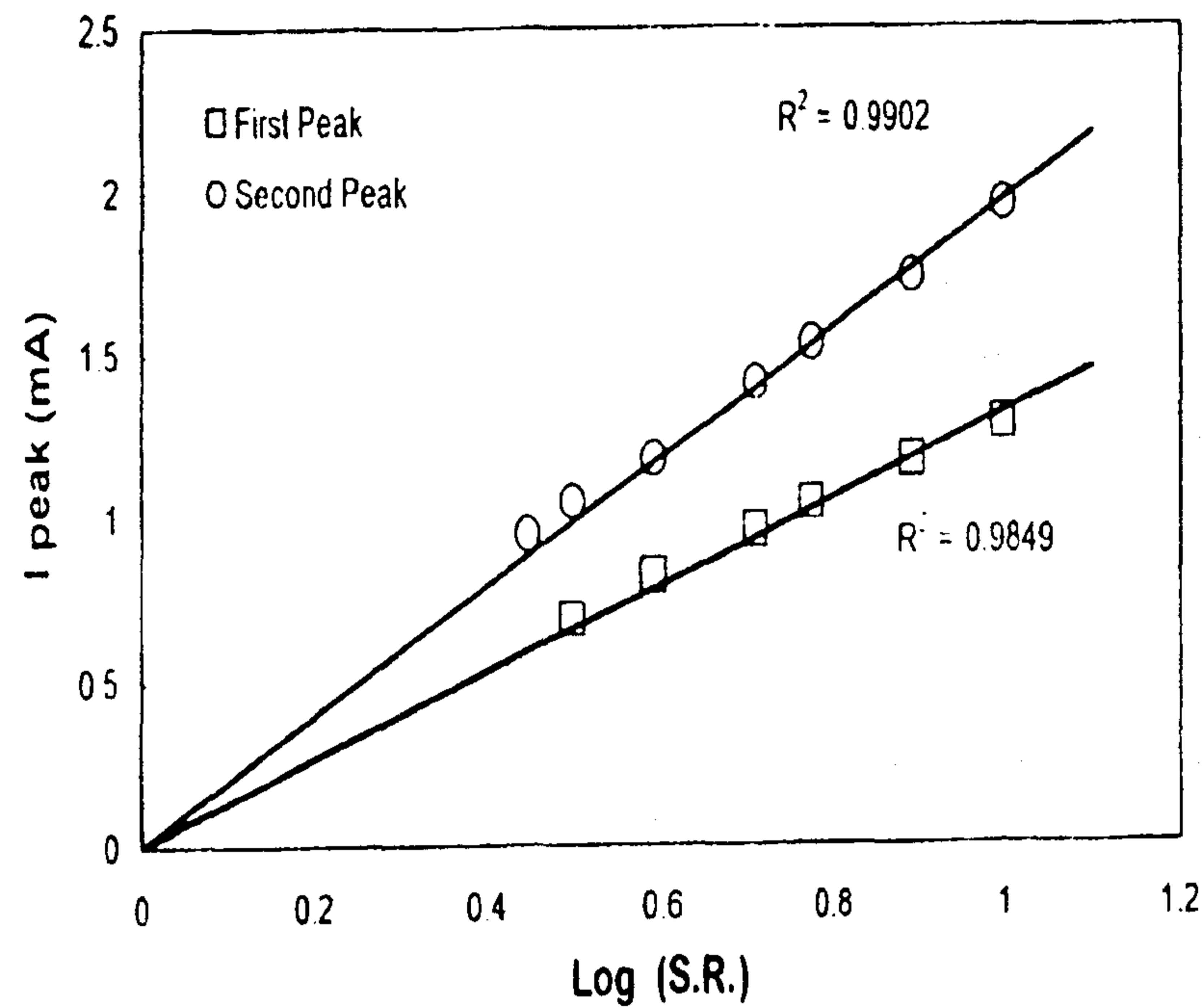
شکل ۱: تأثیر سرعت روبش بر ولتاگرامهای بدست آمده در سیستمهای (الف)  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و (ب)  $\text{CuCl-N}$ .

جدول ۱: نتیجه رگرسیون خطی داده‌های پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .

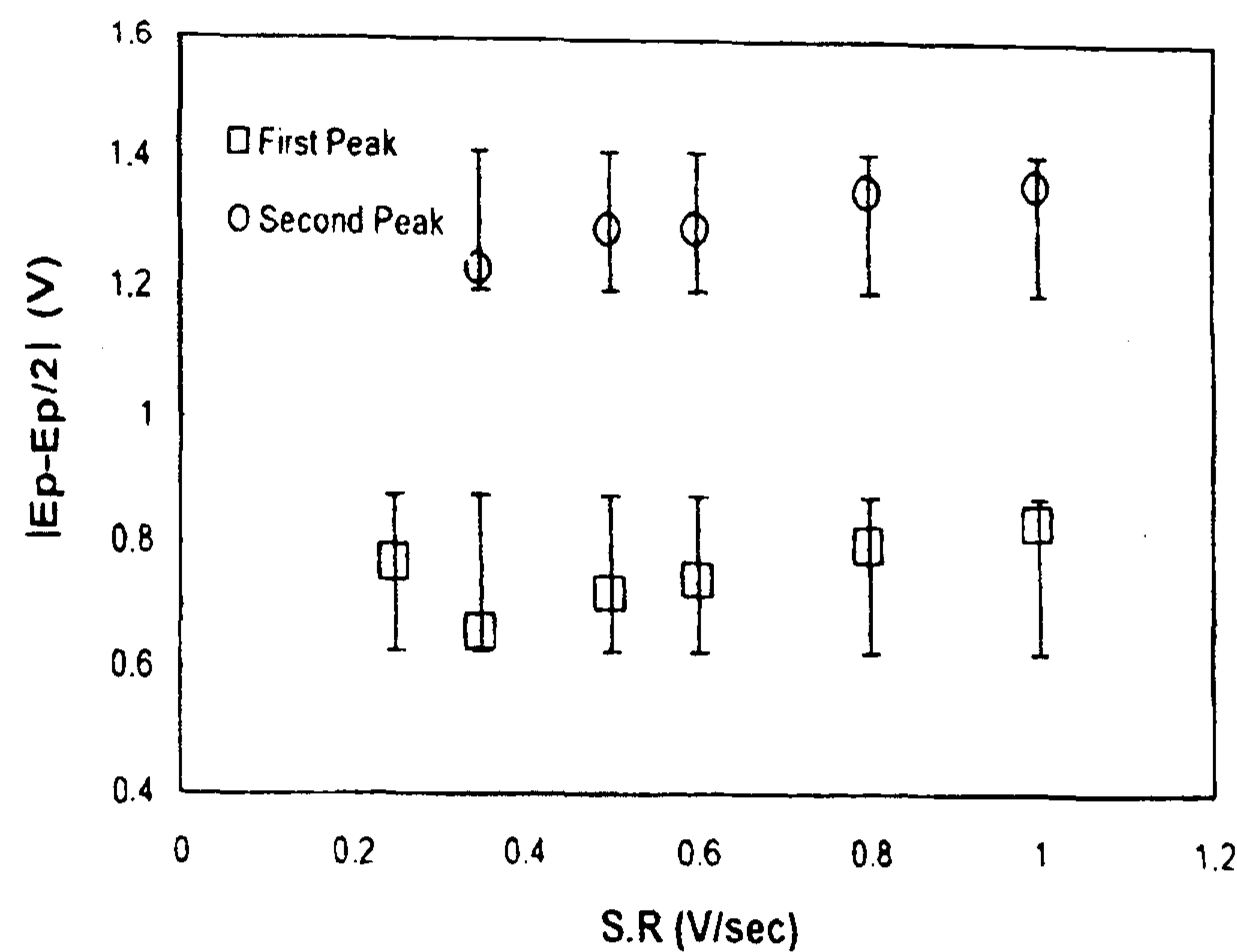
قله	a	b	$R^2$	$\alpha_c n_\alpha$
اول	-۰/۷۱۵۵	۰/۵۷۵۱	۰/۹۹۹۳	۰/۰۵۳۰۳۶
دوم	-۰/۶۱۳۶	-۰/۵۳۰۹	۰/۹۹۹۱	۰/۰۶۱۸۴۳



شکل ۲: نمودار تغییرات پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .



شکل ۳: نمودار تغییرات شدت جریان قله بر حسب جذر سرعت روبش در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .



شکل ۴ - نمودار تغییرات  $|E_p - E_{p/2}|$  بر حسب سرعت روبش در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .

طبق نظریه سرعت مطلق، می توان ثابت کرد که  $\alpha_c$  تابع خطی پتانسیل است. در هر حال، این تغییر بقدری کوچک است که از آن به راحتی می توان صرف نظر کرد.

هر سه آزمون فوق برای سیستم  $\text{CuCl-N}$  نیز انجام شده و جوابهای مشابهی را بدست داد. این جوابها نشان دهنده برگشتناپذیر بودن واکنش در سطح الکتروود در هر دو سیستم  $\text{CuCl-N}$  و  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  بود. علی هذا جریان قله طبق رابطه زیر به پارامترهای سینتیکی سیستم ربط داده شد [۹]:

واکنش انجام شده در سیستم می باشد [۱۰].  
سومین آزمون صحت برگشتناپذیری واکنش، تست ثابت بودن تفاوت پتانسیل قله با پتانسیل مربوط به نصف جریان قله ( $|E_p - E_{p/2}|$ ) بر حسب سرعت روبش است [۱۱] که در شکل (۴) نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با انحراف استاندارد در حدود ۰/۲ ولت، کمیت  $|E_p - E_{p/2}|$  مستقل از سرعت روبش است. البته باید توجه داشت که کمیت  $|E_p - E_{p/2}|$  با ضریب انتقال الکترون ( $\alpha_c$ ) متناسب است. لیکن در نظریه های تجربی ارائه شده در ارتباط با فرایند انتقال الکترون،  $\alpha_c$  ثابت می ماند. در حالیکه

زنی و رشد سه بعدی یک مرکز مجزا بدست آورده‌اند. البته در حالت کلی تعداد زیادی از مراکز رشد بر زمینه تشکیل می‌شود و تأثیر متقابل میدانهای نفوذ، به مسأله پیچیده‌ای منجر می‌گردد. تأثیر متقابل میدانهای نفوذ در زمانهای بسیار کوتاه را می‌توان نادیده گرفت. در چنین شرایطی تغییرات جریان با زمان در دو حالت حدی مربوط به جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیشرونده مراکز روند، مستقیماً با ضرب جریان مربوط به رشد یک مرکز مجزا در چگالی محللهای جوانه‌زنی  $N_0^5$  - در حالت جوانه‌زنی لحظه‌ای یا در حالت جوانه‌زنی پیشرونده - بدست می‌آید. بنابراین ملاک تشخیص، وابستگی زمانی چگالی جریان در زمانهای کوتاه است. چنانچه جوانه‌زنی لحظه‌ای باشد، جریان با  $t^{1/2}$  و در صورت پیشرونده بودن، جوانه‌زنی با  $t^{3/2}$  متناسب خواهد بود [۱۲].

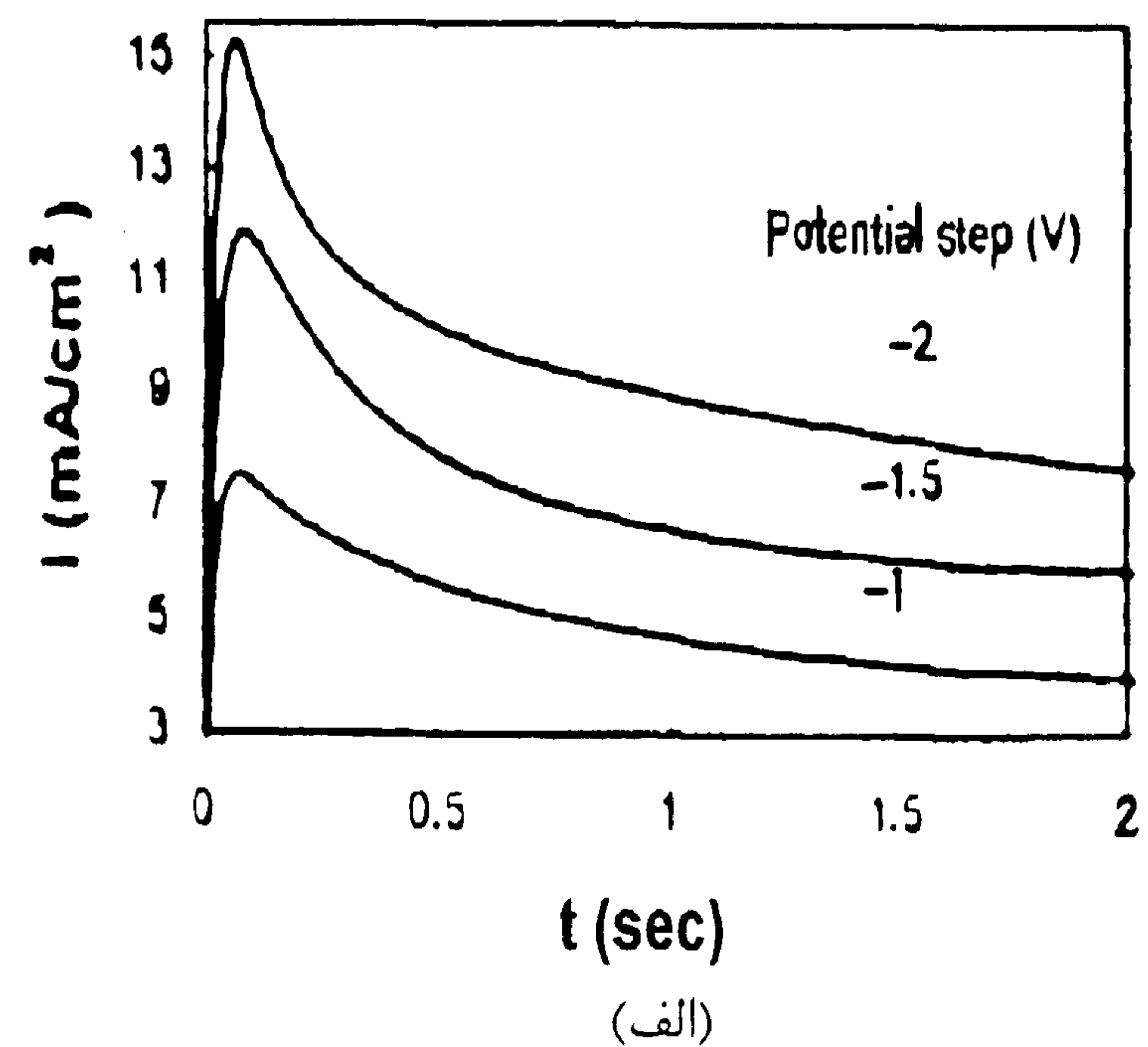
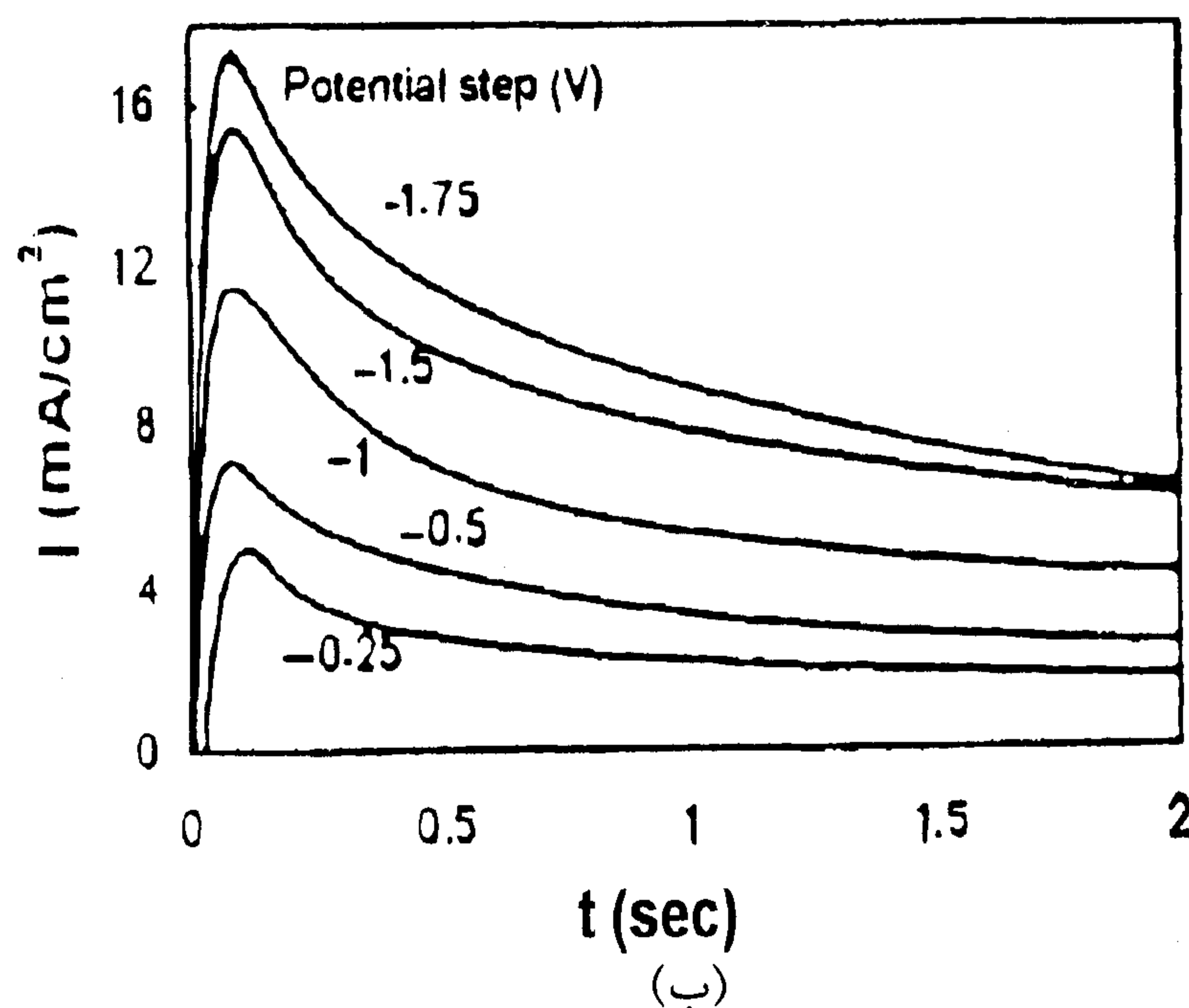
به منظور بررسی مکانیزم جوانه‌زنی، از داده‌های بدست آمده از قسمت صعودی نمودارها - لحظات آغازین آزمایشها - استفاده شد و منحنیهای چگالی جریان برحسب جذر زمان رسم شدند. این منحنیها در شکل (۶) برای هر دو سیستم ارائه شده‌اند. نتایج بدست آمده از رگرسیون خطی این نقاط نمایانگر مطابقت خوب این داده‌ها با مدل تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه‌زنی لحظه‌ای می‌باشد. به منظور بررسی بیشتر این داده‌ها از روش پیشنهادی چاریفکر [۱۱] برای جوانه‌زنی سه بعدی و تحت کنترل نفوذ استفاده شد.

$$I_p = - (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} c_O^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

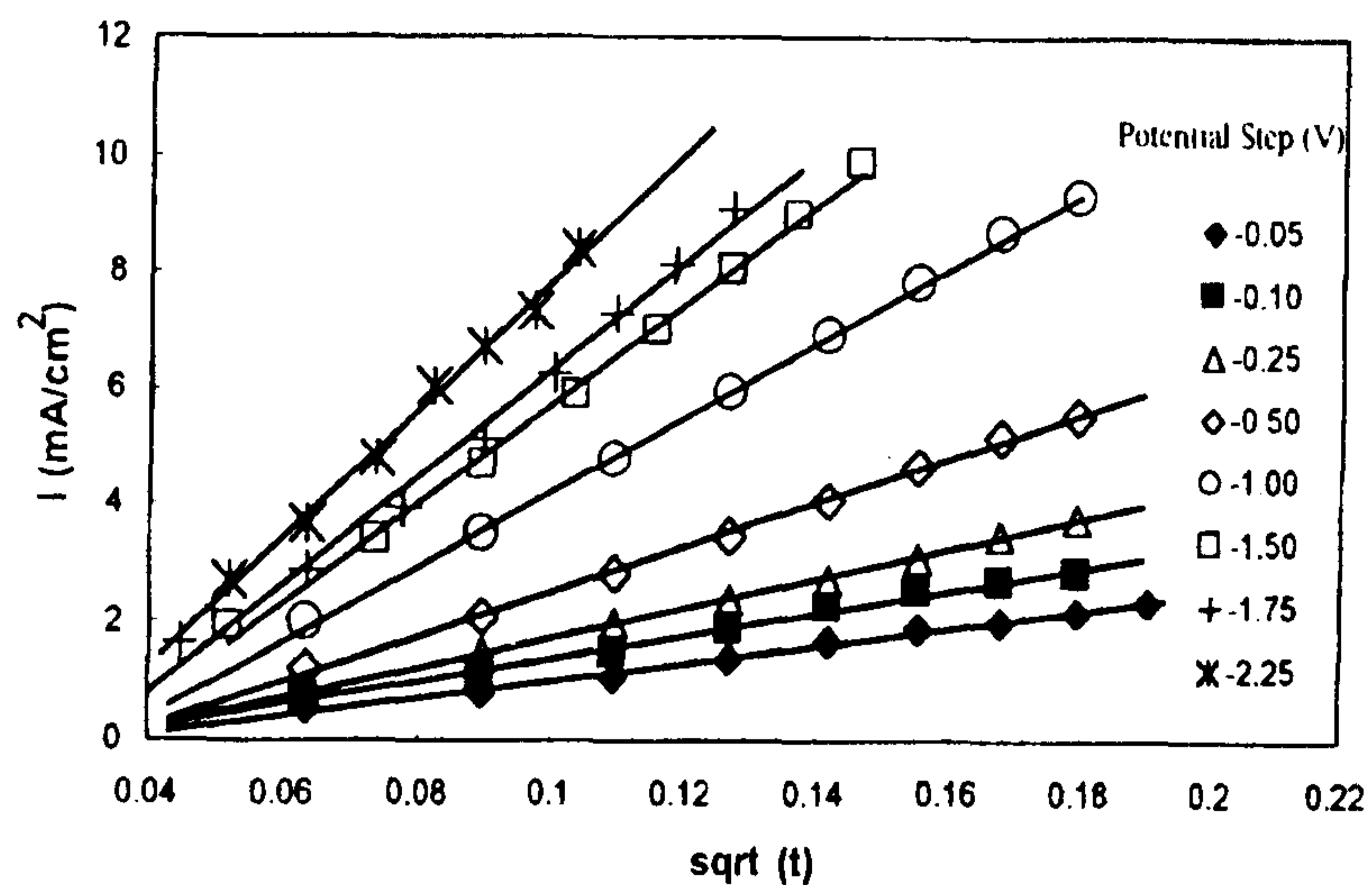
که در آن  $n$  تعداد الکترونهای منتقل شده در مرحله تعیین کننده سرعت،  $c_O^\infty$  غلظت جزء الکترواکتیوی که احیاء می‌گردد بر حسب  $\text{mol/cm}^3$ ،  $\nu$  سرعت روبش پتانسیل،  $D$  ضریب نفوذ جزء الکترواکتیو و  $\alpha_c n_\alpha$  ضریب انتقال  $\alpha$  است.

با استفاده از رابطه ۱ مقدار  $D = 9/1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  با توجه به  $I_p$  در قله اول و  $D = 3/25 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  با توجه به  $I_p$  در قله دوم برای سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  بدست می‌آید. همچنین مقدار  $D = 1/45 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  با توجه به  $I_p$  در سیستم  $\text{CuCl-N}$  بدست می‌آید. ثابت سرعت استاندارد با توجه به روابط پیشنهادی [۱۰] به ترتیب برای واکنش قله اول و دوم در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  برابر با  $k^0 = 7/5 \times 10^{-4} \text{cm/s}$  و  $k^0 = 9/8 \times 10^{-3} \text{cm/s}$  بدست می‌آید. درحالیکه از محاسبات انجام گرفته برای سیستم  $\text{CuCl-N}$  ثابت سرعت استاندارد واکنش برابر با  $k^0 = 2/9 \times 10^{-2} \text{cm/s}$  بدست می‌آید.

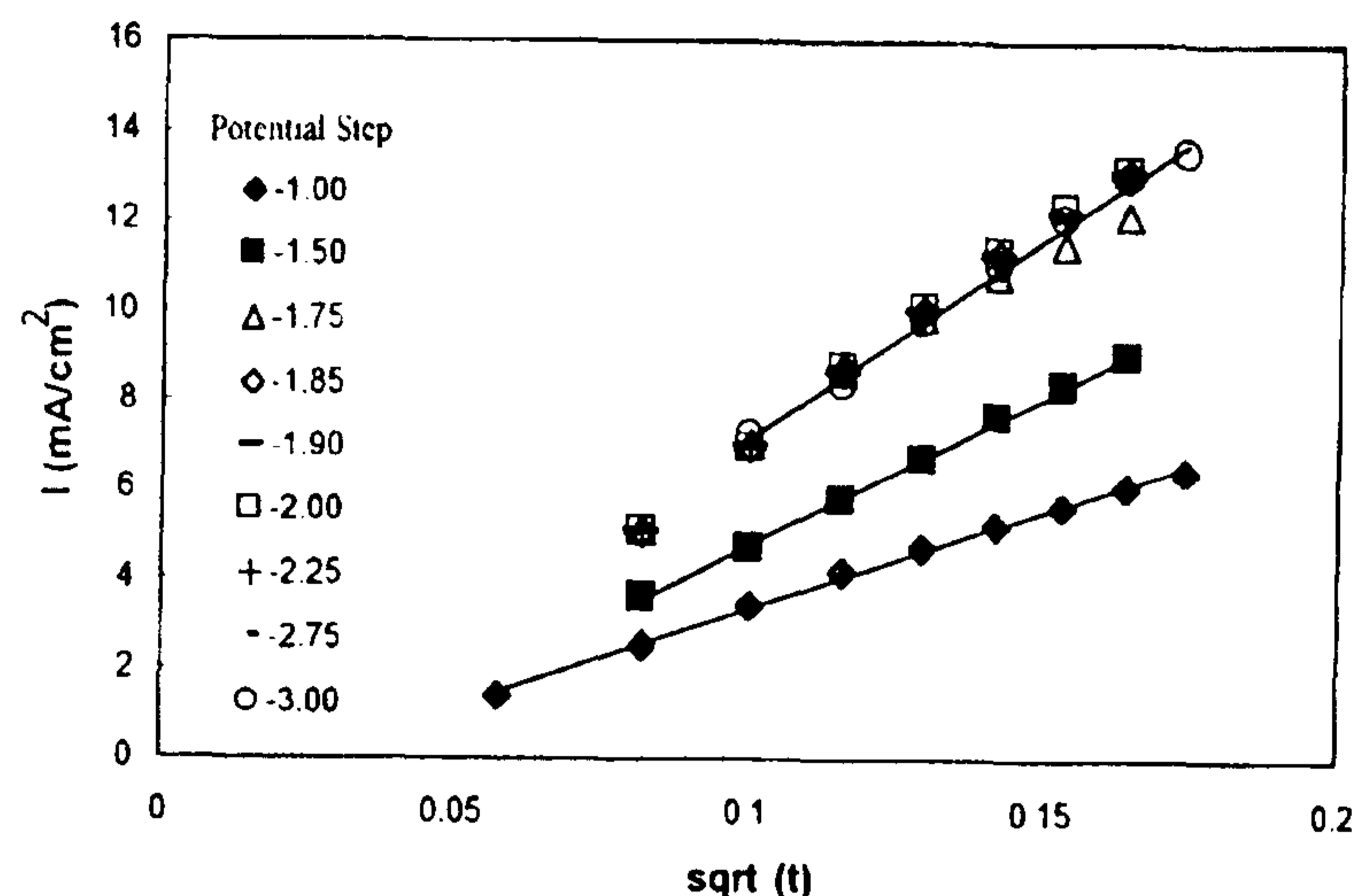
نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در محلولهای مشابه با آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای بصورت نمودارهای جریان-زمان در شکل (۵) ارائه شده‌است. چنین رفتاری در آزمایشهای کروئوآمپرومتری می‌تواند ناشی از کنترل سینتیکی جوانه‌زنی در زمانهای کوتاه و کنترل نفوذی در زمانهای طولانی تر باشد. شیفترین و همکارانش [۷] عبارتی را برای جریانهای گذرای ناشی از جوانه



شکل ۵: نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در سیستمهای (الف)  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و (ب)  $\text{CuCl-N}$ .

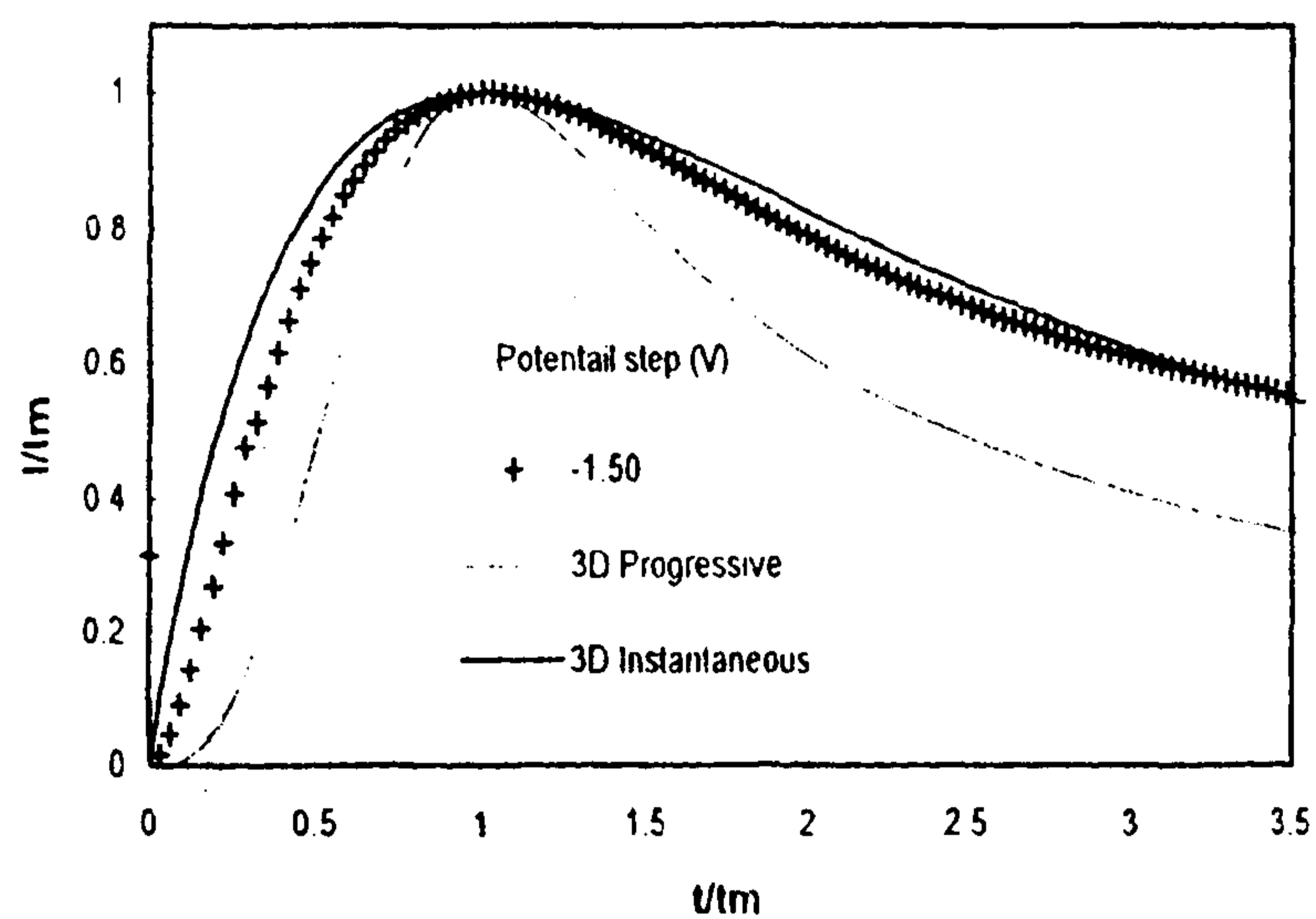


(ب)

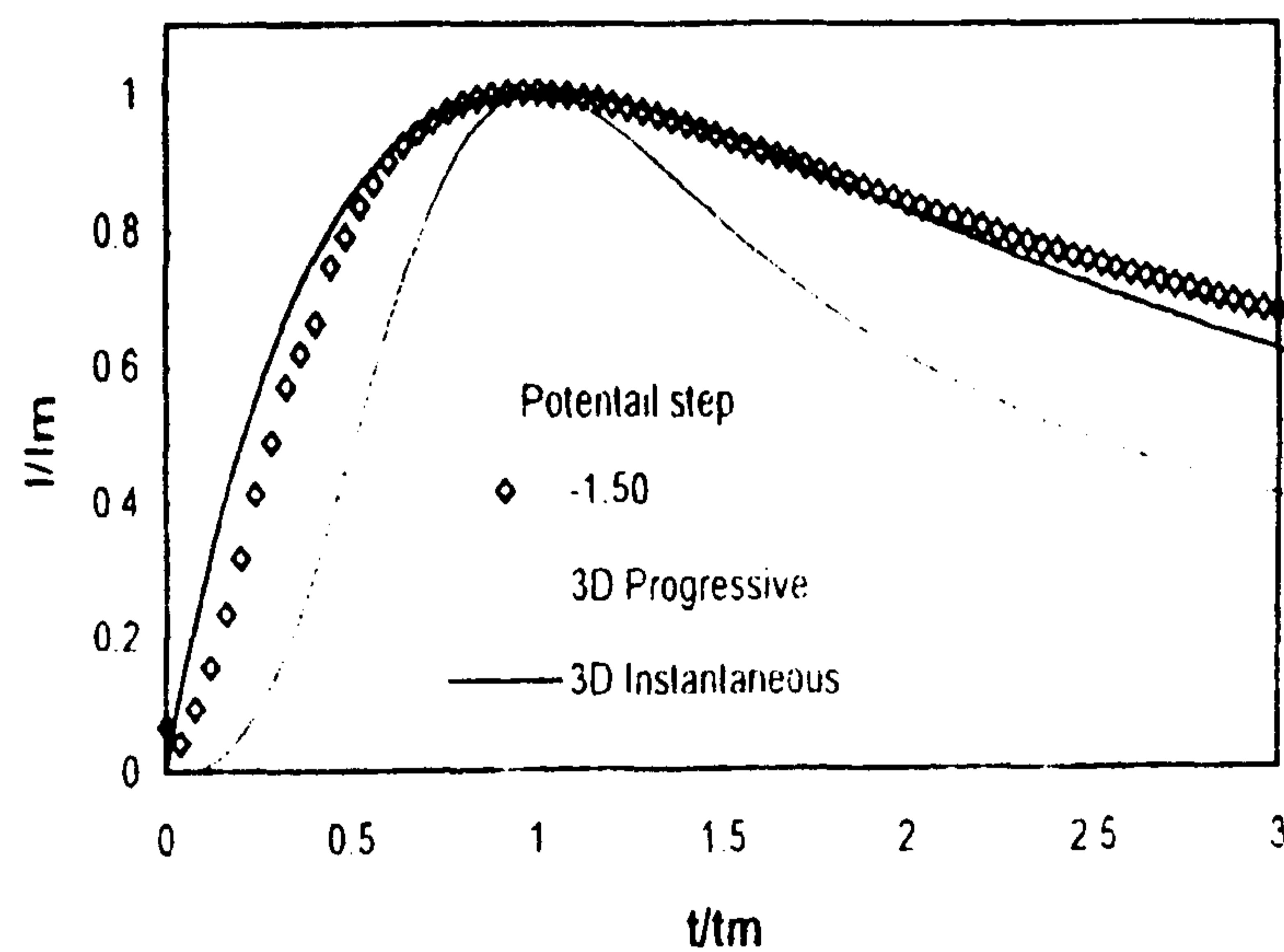


(الف)

شکل ۶: چگالی جریان بر حسب جذر زمان در آزمایشهای کروآمپرومتری در سیستمهای (الف)  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و (ب)  $\text{CuCl-N}$ . توجه کنید که بُعد زمان مورد استفاده برای محاسبات محور افقی ثانیه است.



(ب)



(الف)

شکل ۷: تأثیر پتانسیل و زمان بدون بعد بر چگالی جریان بدون بعد در سیستمهای (الف)  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و (ب)  $\text{CuCl-N}$ .

جدول ۲: نتایج رگرسیون خطی چگالی جریان بر حسب جذر زمان در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .

	E(V)	a	R <sup>2</sup>	N <sub>0</sub> (10 <sup>6</sup> cm <sup>-2</sup> )
	-۲/۷۵	۹۸	۰/۹۹۸۲	۳/۹۵
	-۲/۲۵	۹۸	۰/۹۹۷۸	۳/۹۵
	-۲	۱۰۰	۰/۹۹۷۴	۴/۰۴
	-۱/۹	۹۹	۰/۹۹۷۷	۳/۹۷
	-۱/۸۵	۱۰۰	۰/۹۹۷۵	۴/۰۲
	-۱/۷۵	۹۷	۰/۹۹۵۷	۳/۹۱
	-۱/۵	۶۷	۰/۹۹۸۹	۲/۷۱
	-۱	۴۴	۰/۹۹۷۶	۱/۷۶

جدول ۳: نتایج رگرسیون خطی چگالی جریان بر حسب جذر زمان در سیستم CuCl-N.

E(V)	a	R <sup>2</sup>	N <sub>0</sub> (10 <sup>6</sup> cm <sup>-2</sup> )
-۲/۲۵	۱۱۰/۳۰۰	۰/۹۹۳۶	۷۳/۲
-۱/۷۵	۹۲/۴۹۹	۰/۹۹۱	۶۱/۴
-۱/۵	۸۵/۴۷۷	۰/۹۹۶۷	۵۶/۷
-۱	۶۴/۱۹۲	۰/۹۹۹۴	۴۲/۶
-۰/۵	۳۸/۱۷۱	۰/۹۹۸۲	۲۵/۳
-۰/۲۵	۲۵/۳۱۳	۰/۹۹۸۸	۱۶/۸
-۰/۱	۱۹/۲۱۷	۰/۹۹۴۲	۱۲/۷
-۰/۰۵	۱۴/۸۶۷	۰/۹۹۲۶	۹/۸۶

با استفاده از رابطه فوق و ضرایب رگرسیون خطی، می توان دانسته محلهای جوانه زنی فعال (N<sub>0</sub>) را محاسبه کرد [۱۴]. مقایسه نشان می دهد که مقادیر محاسبه شده (جدولهای ۲ و ۳) با گستره گزارش شده (10<sup>11</sup> < N<sub>0</sub> < 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>) [۱۲] مطابقت خوبی دارد.

بینابنگاری امپدانس الکتروشیمیایی در غلظتهای مشابه با آزمایشهای پیشین و در پتانسیلهای انتخابی با توجه به رفتار سیستم در آزمایشهای ولتامتری چرخهای، صورت گرفت تا اطلاعات بیشتری در ارتباط با مکانیزم فرایند بدست آید. مدارهای معادل با بررسی سیستمهای مشابه و نتایج این تحقیق با استفاده از روش مینیمم کردن غیرخطی مربع دادههای کمپلکس CNLS و نرم افزار LEVM 7.1 [۱۵] تعیین شدند. طرحواره مدار معادل الکتریکی پیشنهادی در شکل ۸ نشان داده شده است. در این مدار R1 نمایانگر مقاومت محلول، CPE1 ظرفیت خازن لایه دوگانه، R2 مقاومت انتقال بار، L مربوط به جدا شدن لیگاند باقیمانده از رسوب یون مس روی الکتروود، CPE2 در ارتباط به جذب یون مس بصورت کمپلکس به سطح کاتد و W ناشی از نفوذ یونهای فلز در لایه نرنست در الکتروولیت است.

دیگرام سه بعدی امپدانس حقیقی Z<sub>Re</sub>، امپدانس موهومی Z<sub>Im</sub> و لگاریتم فرکانس log f و نمودار نایکوئیست در شکل ۹ نشان داده شده اند. همانطور که دیده می شود، نتیجه آزمایشهای EIS (نقاط \*) با امپدانس مدار معادل شبیه سازی شده (خط ممتد)، تطبیق نسبتاً خوبی نشان می دهد. با کاهش فرکانس در محدوده ۱ MHz تا ۱۰۰ KHz، یک حلقه خازنی مربوط به لایه دوگانه، در محدوده ۱۰۰ KHz تا ۱ KHz یک القاء کنایی<sup>۷</sup>، در محدوده ۱ KHz تا ۱۰ Hz یک حلقه خازنی مربوط به جذب لیگاندهای یون مس بر سطح کاتد و در محدوده ۱۰ Hz تا ۱ KHz یک خط راست با

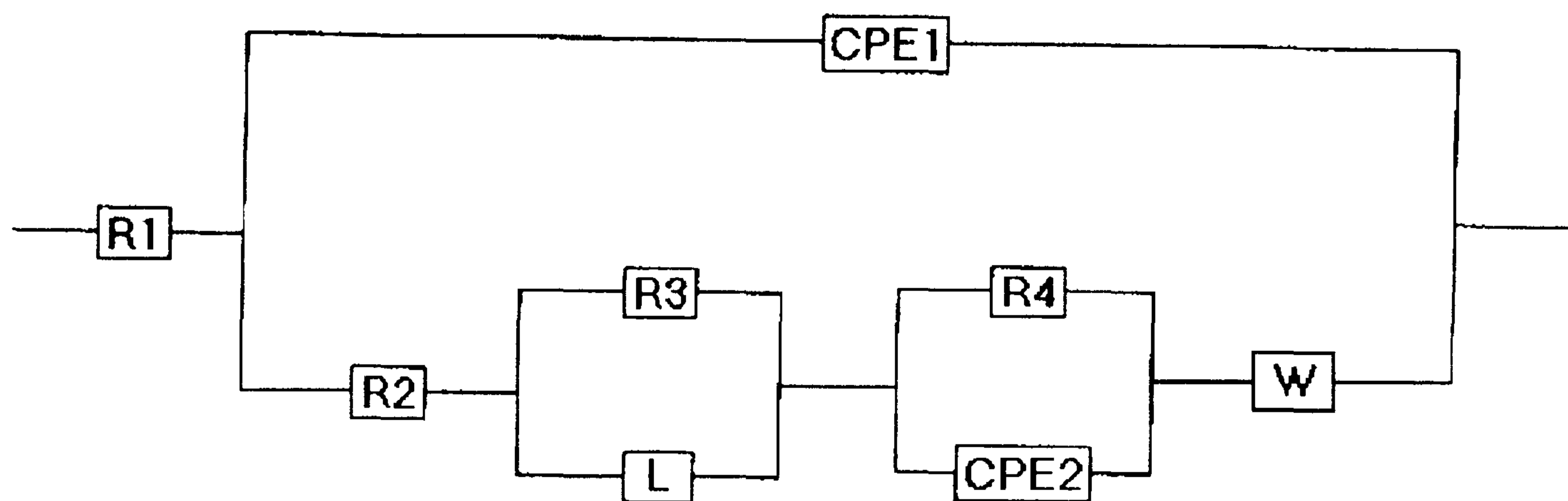
چاریفکر، درباره تأثیر همپوشانی، بین میدانهای نفوذ یک ردیف تصادفی از مراکز رشد، با استفاده از نظریه مساحت بسط یافته آورامی [۱۳] مطالعاتی انجام داد. عباراتی را که چاریفکر بدست آورد، با استفاده از مقادیر جریان ماکزیمم، I<sub>m</sub>، در نمودار جریان - زمان و زمان وابسته به جریان ماکزیمم، t<sub>m</sub>، می توان نرمالیزه نمود و معادلات زیر را به ترتیب برای جوانه زنی لحظه ای و پیشرونده بدست آورد:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( t/t_m \right) \right] \right]^2 \quad (2)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[ 1 - \exp \left[ -2.3367 / \left( t/t_m \right)^2 \right] \right]^2 \quad (3)$$

در شکل (۷) معادلات مزبور تحت عنوان جوانه زنی سه بعدی لحظه ای و جوانه زنی سه بعدی پیشرونده به همراه داده های نرمالیزه بدست آمده از آزمایشهای کروئوآمپرومتری رسم شده اند. تبعیت سیستم از جوانه زنی لحظه ای و کنترل نفوذی فرایند رشد بوضوح از مطابقت خوب داده های نظری با اطلاعات تجربی ملاحظه می گردد. با افزایش زمان، بدلیل تداخل جریانهای همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ انحراف از منحنی نظری دیده می شود. معادله پیشنهادی چاریفکر برای تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه ای و تحت کنترل نفوذ در حالت حدی Nt → 0 برابر می شود با:

$$I = \frac{zF\pi (2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4)$$



شکل ۸: مدار معادل الکتریکی پیشنهادی برای سیستمهای  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و  $\text{CuCl-N}$ .

واکنش انتقال بار در حین تشکیل رسوب و تبلور الکتروشیمیایی مس از نفتالین ارائه نماییم:



با قبول مکانیزم فوق، داده‌های سینتیکی حاصل از قله نخست در ولتاگرامهای بدست آمده، مربوط به گونه الکترواکتیو منسوب به  $\text{Cu}^{2+}$  و داده‌های بدست آمده از قله دوم مربوط به گونه الکترواکتیو منسوب به  $\text{Cu}^+$  می‌باشند.

در رابطه با  $\text{Cu}^{2+}$  با توجه به رفتار آن در محیطهای آبی می‌توان عدد کثوردیناسیون چهار یا بیشتر را برای آن متصور شد. چنین کمپلکسی با توجه، به لیگاندهای حجیم مورد استفاده در این تحقیق بسیار بزرگ و کم تحرک خواهد بود. این مسأله تأییدی بر مقادیر نسبتاً کوچک ضریب نفوذ محاسبه شده برای کمپلکس مزبور است. برای  $\text{Cu}^+$  در محیطهای آبی، معمولاً عدد کثوردیناسیون ۲ استفاده شده است، لذا کمپلکس خطی حاصل مسلماً تحرک بیشتری نسبت به کمپلکس محتمل برای  $\text{Cu}^{2+}$  خواهد داشت. ضریب نفوذ محاسبه شده برای گونه الکترواکتیو منسوب به  $\text{Cu}^+$  تقریباً چهار برابر ضریب نفوذ گونه الکترواکتیو منسوب به  $\text{Cu}^{2+}$  می‌باشد. بنابراین عدد کثوردیناسیون کمتر گونه الکترواکتیو منسوب به  $\text{Cu}^+$  توجیه کننده اختلاف مشاهده شده برای ضرایب نفوذ این دو گونه می‌باشد.

نتایج حاصل از آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای بر محلولی که فقط حاوی یون  $\text{Cu}^+$  می‌باشند، وجود یک قله را نشان می‌دهد. این مسأله حضور یک گونه الکترواکتیو را در محیط مشخص

شیب  $\frac{1}{n}$  (رجوع کنید به قسمت انتهایی نمودار نایکوئیست شکل ب-۹) مربوط به امپدانس واربرگ ناشی از مقاومت محلول در لایه نرنست قابل تشخیص است. آزمایش نشان می‌دهد که با حذف مقاومت لایه نرنست از طریق هم زدن محلول، قسمت انتهایی منحنی مربوط به امپدانس واربرگ کوچک شده و سرانجام حذف می‌شود.

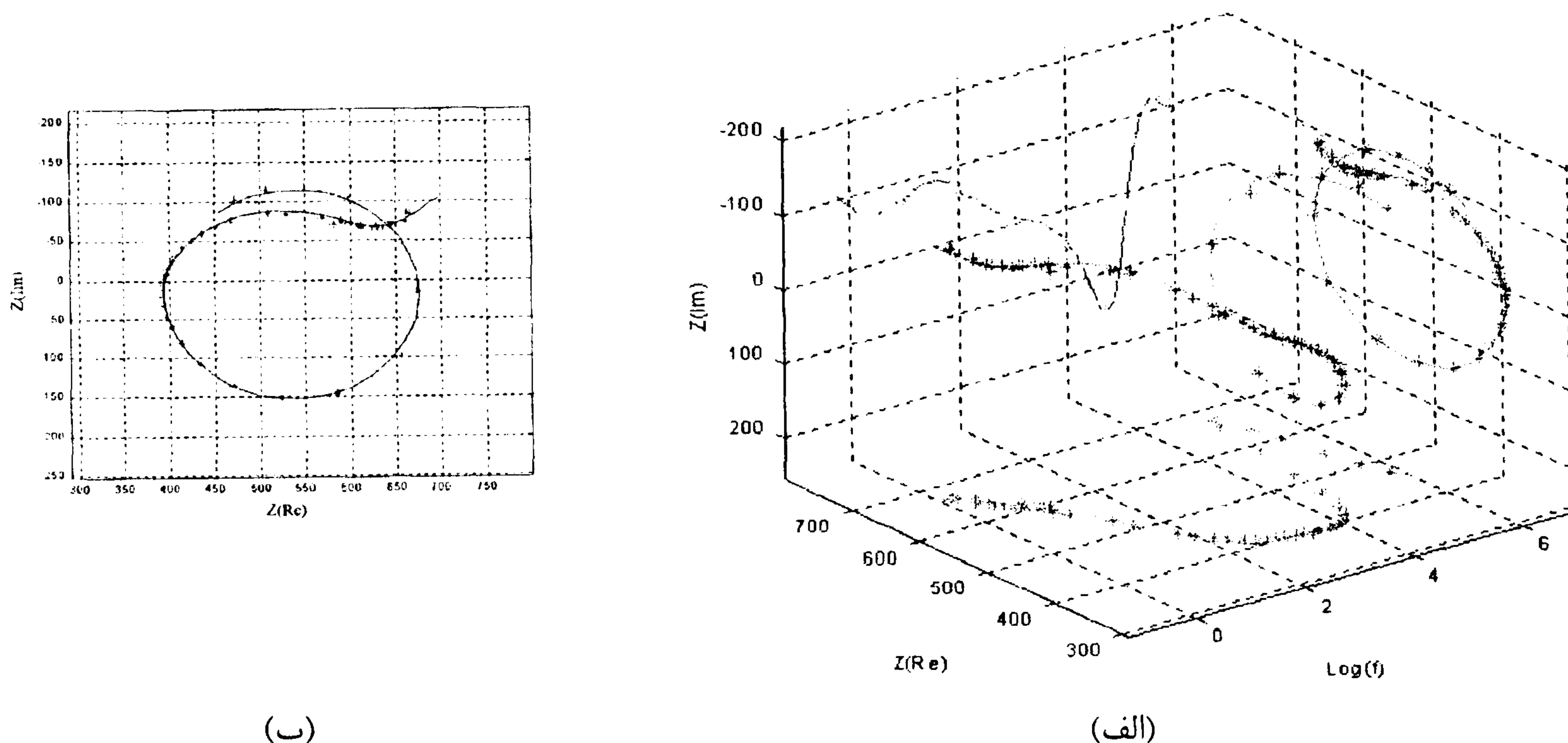
از بین نظریه‌های ارائه شده برای توجیه رفتار سیستمهای رسوب گذاری الکترولیتی، افزایش سطح در اثر جوانه زنی و تشکیل محلهای رشد صحیح تر بنظر می‌رسد؛ زیرا اولاً آنالیز WDX، خلوص بسیار بالای پوشش بدست آمده را نشان می‌دهد و ثانیاً عکسهای میکروسکوپی تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و تغییر مورفولوژی رسوب در اثر کاهش پتانسیل اعمالی از ساختار دندریتی به حالت کریستالی ریز را تایید می‌کنند (شکل ۱۰).

مطالعات محققین قبلی در باره ظرفیت جذب [۱۷] نیز نشانگر رسوب الکترولیتی مس بصورت پلی کریستال با مکانیزم انتقال بار مستقیم و بدون تأثیر پذیری از نفوذ سطحی اتمهای الحاقی بوده است. مشابه این رفتار در باره تعداد دیگری از سیستمهای رسوب الکترولیتی فلزی نیز قبلاً گزارش شده است [۱۸-۲۲]. بعلاوه تطابق خوب داده‌های آزمایشی با نمودارهای محاسبه شده امپدانس موهومی-امپدانس حقیقی-لگاریتم فرکانس، نشان دهنده دقت مدار معادل طراحی شده و تناسب توجیه انجام شده در باره رفتار سینتیکی سیستم است.

## بحث و نتیجه گیری

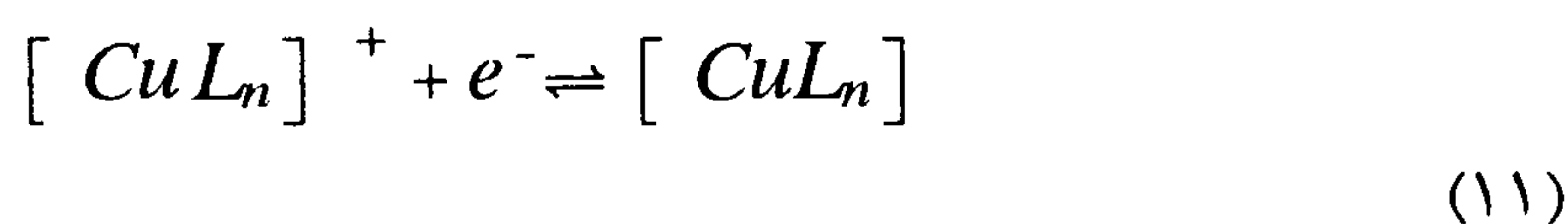
با توجه به نتایج حاصل از آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای انجام گرفته در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  می‌توانیم مکانیزم دومرحله‌ای را برای





شکل ۹: نتایج بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بصورت (الف) دیاگرام سه بعدی امپدانس موهومی-امپدانس حقیقی-لگاریتم فرکانس و (ب) نمودار نایکوئیست برای سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  در پتانسیل  $1/3$  - ولت. مقادیر اندازه‌گیری شده با علامت \* و مقادیر محاسبه شده بوسیله خط ممتد نشان داده شده‌اند.

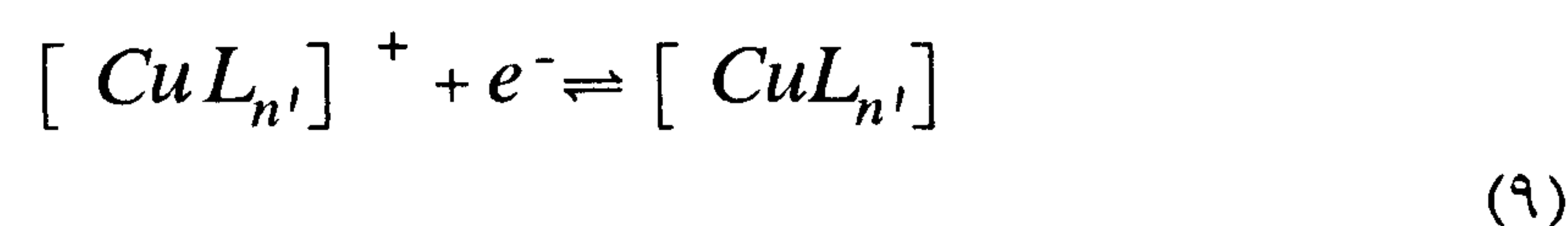
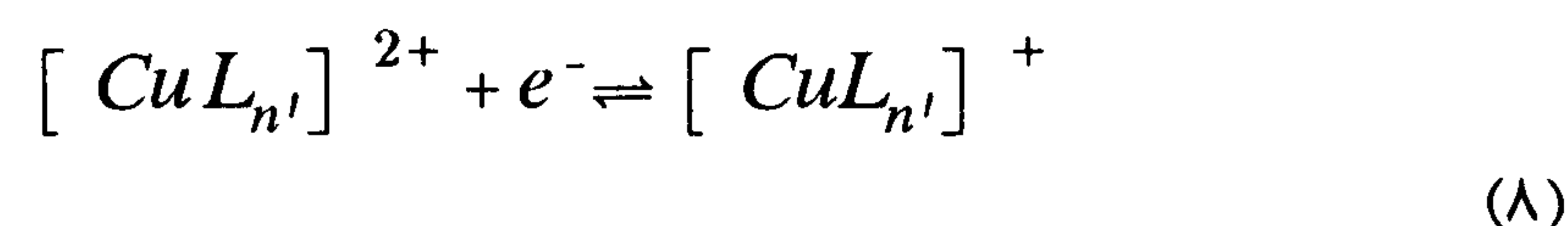
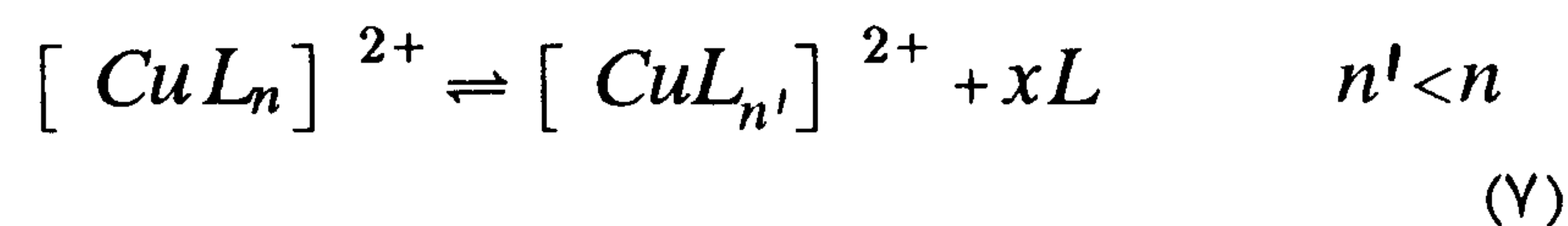
کتوردیناسیون  $n$  (احتمالاً ۲) در حدی نیست که از واکنش انتقال الکترون جلوگیری نماید. بدین ترتیب می‌توان مکانیزم زیر را برای احیاء  $\text{Cu}^+$  در نفتالین متصور شد:



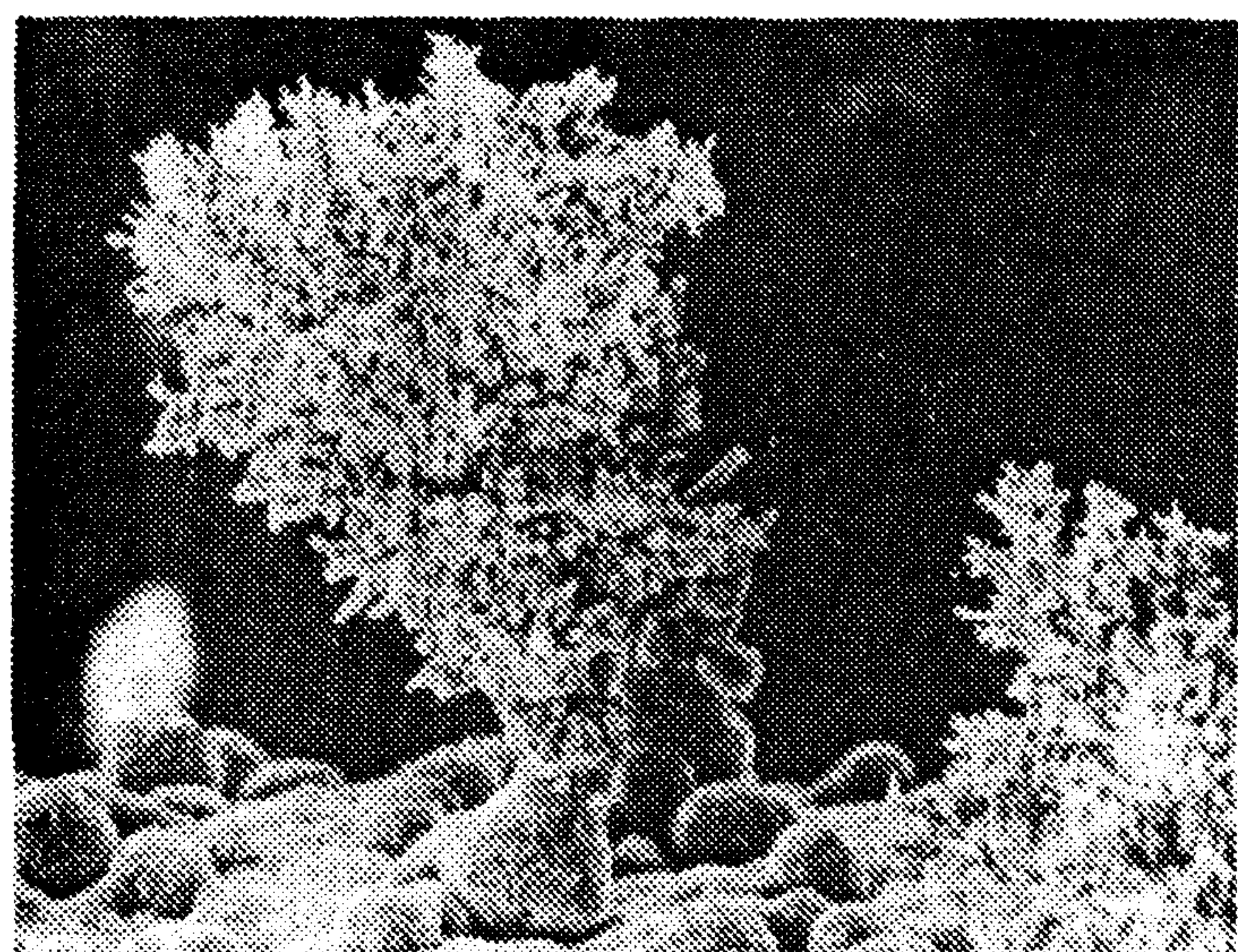
لازم به ذکر است که واکنشهای شیمیایی مربوط به حذف لیگاندها، خود ممکن است طی چند مرحله صورت بگیرند. تبلور الکتروشیمیایی در نفتالین برای فلز مس به صورت سه بعدی است. سرعت جوانه‌زنی در این محیطها همانگونه که انتظار می‌رود تحت تاثیر پتانسیل اضافی اعمالی افزایش یافته و به یک مقدار حدی می‌رسد. جوانه‌زنی در این حلال بصورت لحظه‌ای می‌باشد و رشد تحت کنترل نفوذ است. باگذشت زمان و تداخل همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ، انحرافات از کنترل نفوذی ملاحظه می‌شوند. مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی هر دو سیستم با مکانیزم ارائه شده، مطابقت قابل قبولی را نشان می‌دهد.

می‌نماید که منسوب به  $\text{Cu}^+$  است. ضریب نفوذ محاسبه شده برای کمپلکس  $\text{Cu}^+$  در این آزمایشها، اختلاف قابل توجهی با مقادیر محاسبه شده در محیطهای حاوی  $\text{Cu}^{2+}$  دارد که ناشی از تفاوت این دو کمپلکس می‌باشد. علاوه بر این کمپلکس  $\text{Cu}^+$  در محلول حاوی  $\text{Cu}^{2+}$  یک کمپلکس جذب سطحی شده است.

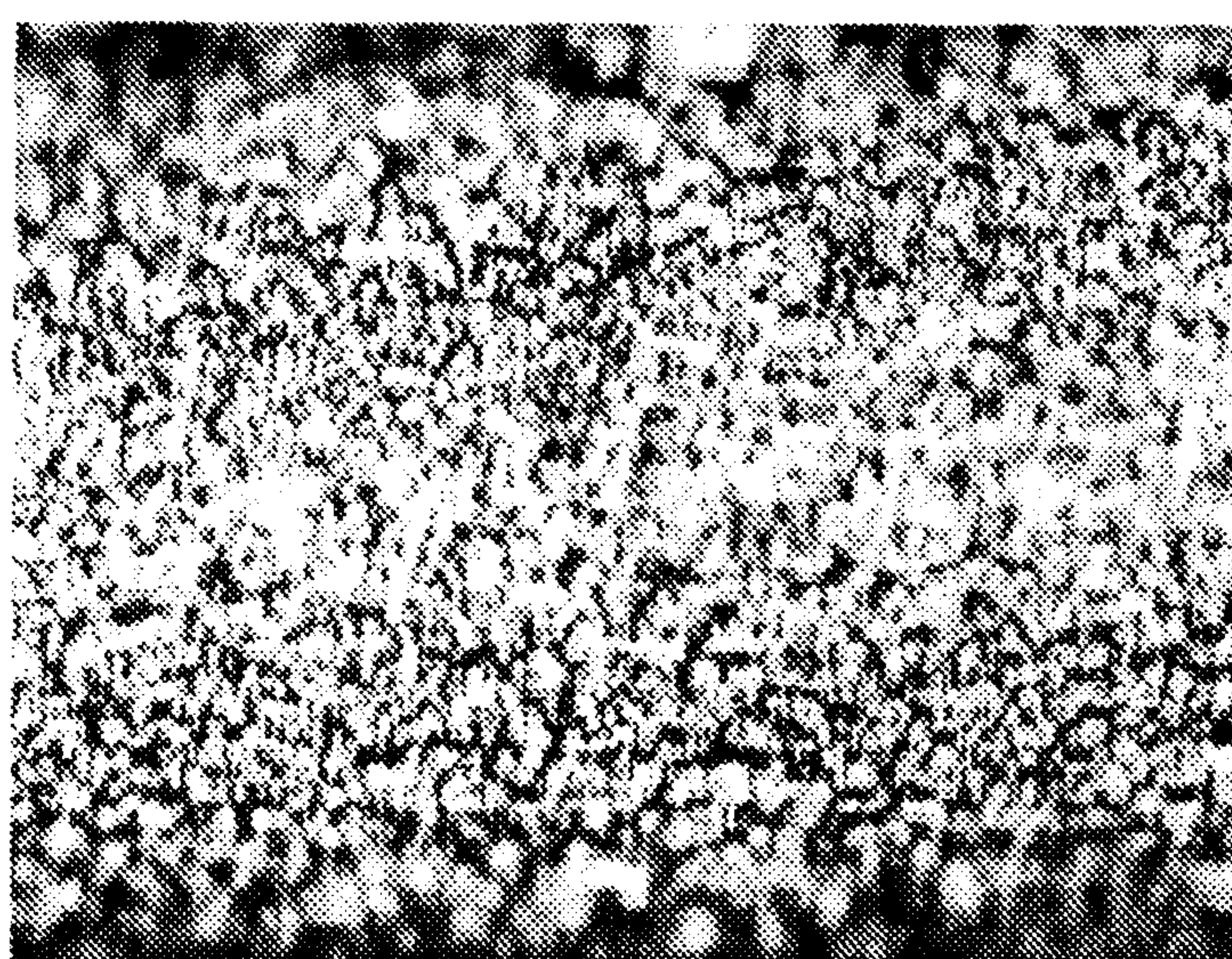
با توجه به توضیحات ارائه شده می‌توان مدل زیر را برای فرایند احیاء یون  $\text{Cu}^{2+}$  در نفتالین ارائه نمود:



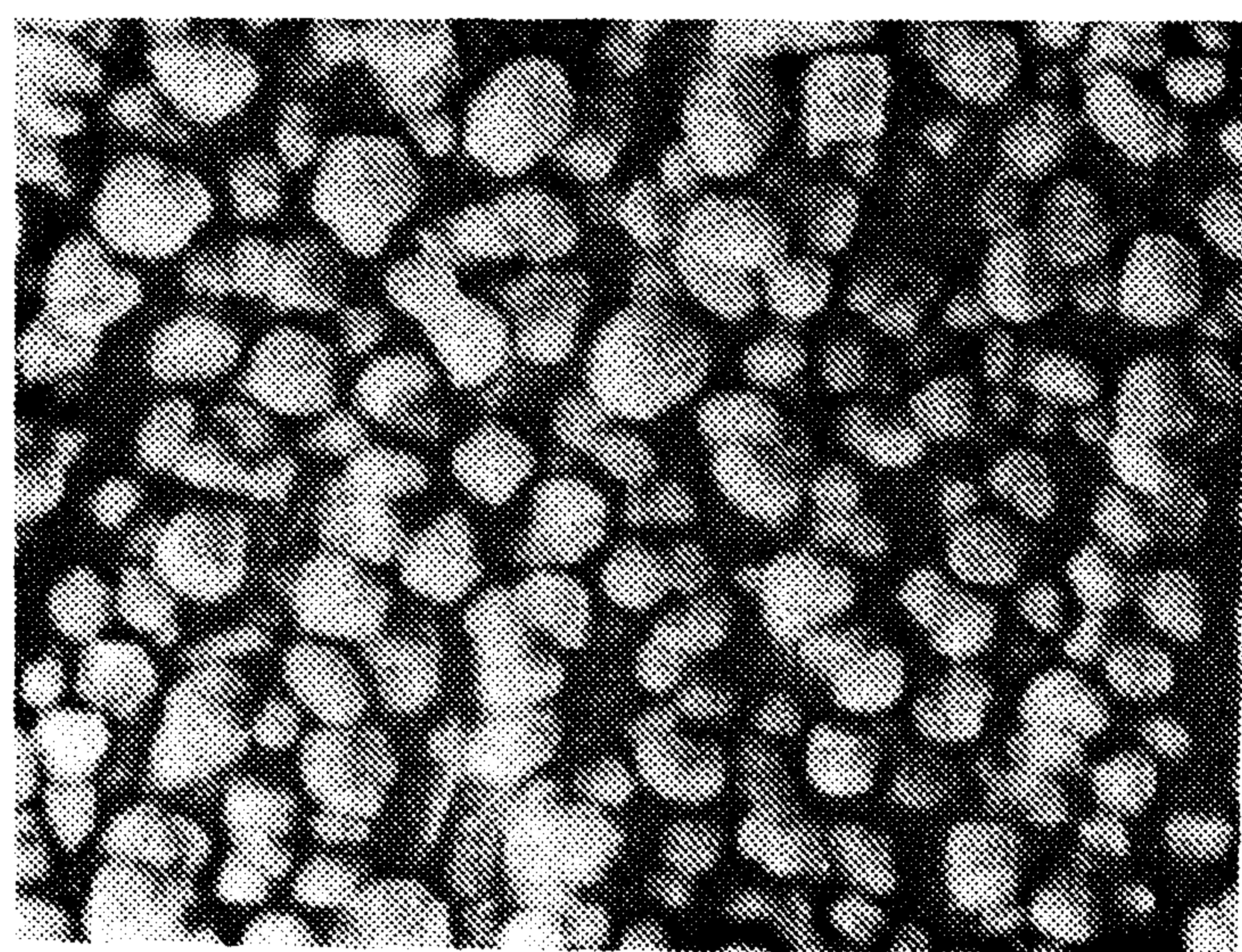
این در حالی است که احتمالاً در محلول حاوی  $\text{Cu}^+$  دو مرحله ابتدایی حذف می‌گردند؛ چرا که محدودیت فضایی حاصل از کمپلکس شدن  $\text{Cu}^+$  و تشکیل کمپلکس  $[\text{CuL}_n]^+$  با عدد



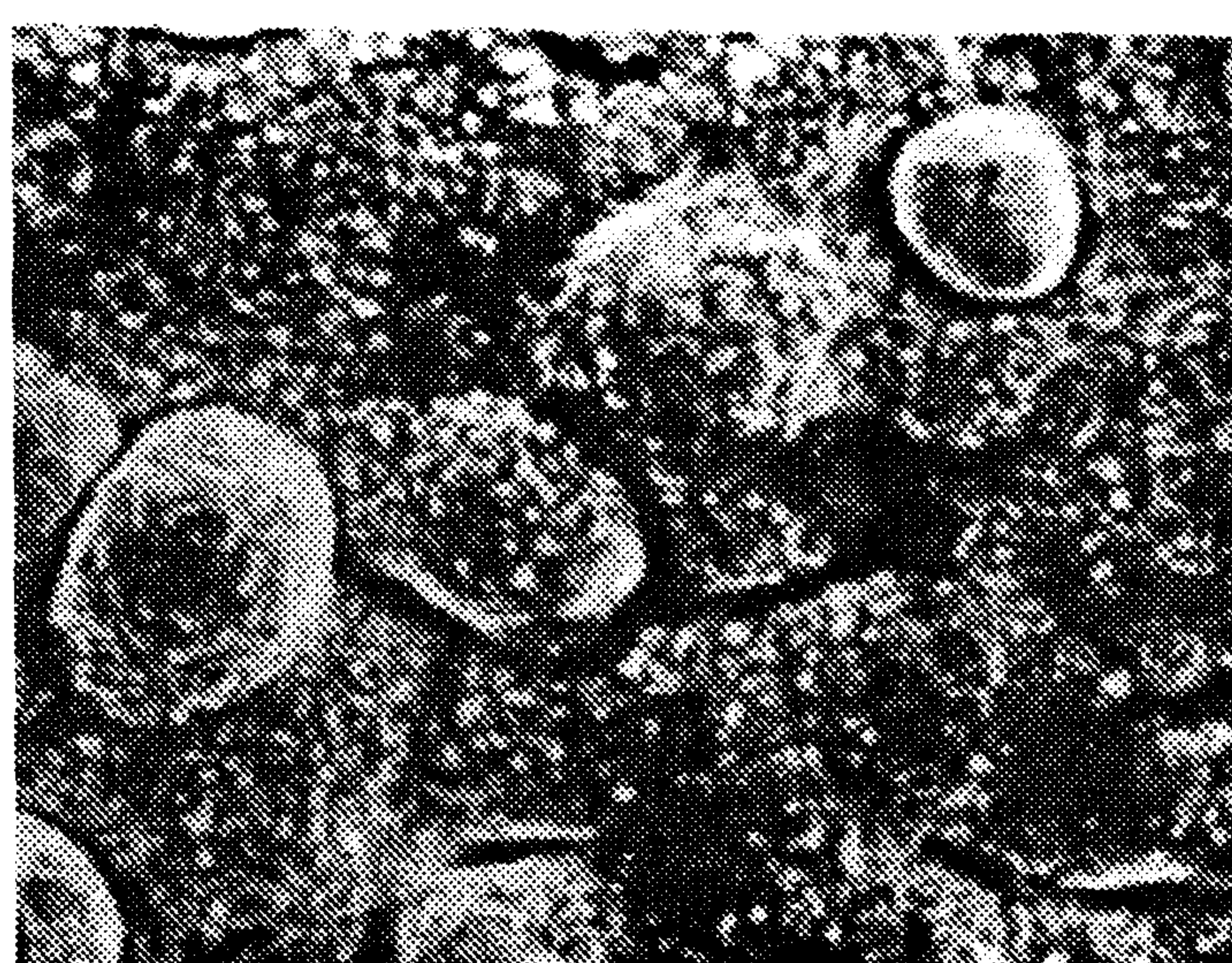
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۰: تصویر پوشش حاصل از سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  روی مس در دمای  $110^\circ\text{C}$  (الف) در پتانسیل  $2/5$ - ولت توسط میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر، (ب) در پتانسیل  $2/5$ - ولت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۶۰۰ برابر، (ج) در پتانسیل  $2/5$ - ولت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۵۰۰ برابر و (د) در پتانسیل  $1/6$ - ولت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر.

جدول ۴: مقادیر المانهای مدار معادل شبیه سازی شده بر حسب پتانسیل الکتریکی در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$ .

$10^3 \chi^2$	$10^3 W$ ( $\Omega^{-1}$ )	CPE2		R4 ( $\Omega$ )	$10^4 L$ (H)	R3 ( $\Omega$ )	CPE1		R2 ( $\Omega$ )	R1 ( $\Omega$ )	E (V)
		n	$10^6 \sigma$ (F)				n	$10^9 \sigma$ (F)			
۰/۲۱۵	۰/۹۳۷	۰/۷۰۹۹	۴۲/۹۷	۲۲۸/۱	۱۳/۱۷۳	۷۷۳/۶	۰/۹۳۷۵	۳۲/۹	۸۲	۶۳۴/۲	-۰/۳
۰/۸۷۵	۱/۱۵۳	۰/۶۷۸۰	۷۳/۹۹	۲۵۳/۹	۱۰/۱۵۸	۷۱۰/۶	۰/۸۶۴	۳۱/۲۵	۸۶/۱	۱۰۲/۴	-۰/۶
۰/۶۶۸	۱/۷۱۶	۰/۶۸۴	۱۱۲/۶۱	۲۵۴/۳	۹/۸۵۲	۷۷۰/۷	۰/۸۷۵	۳۶/۷	۸۹/۶	۱۵۴/۹	-۰/۸
۱/۰۲	۰/۸۲۴۲	۰/۷۳۷۸	۱۷۲/۴۸	۳۹۹/۳	۹/۸۰۶	۷۸۲/۲	۰/۹۵۱	۳۳/۴	۸۷/۳	۱۸۲/۱	-۱/۵

می‌باشد. در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  یک افزایش ناگهانی در پتانسیل  $2/5$ -ولت ملاحظه گردید. این افزایش نشانگر میزان جذب بیشتر لیگاندها بر روی سطح می‌باشد. ضریب واربرگ محاسبه شده در همه پتانسیلهای سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  تقریباً ثابت بوده و از پتانسیل اعمالی متاثر نمی‌باشد. از آن جایی که ضریب واربرگ، با عکس جذر ضریب نفوذ متناسب است، این مسأله کاملاً منطقی به نظر می‌رسد. در سیستم  $\text{CuCl-N}$  نیز با افزایش پتانسیل، ضریب القاکنایی - مطابق با آنچه در ارتباط با سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  ملاحظه شد - کاهش یافته است. با کاهش فرکانس، آسایش فرایند نفوذ با خطی با شیب  $1/2$  درجه در نمودار نایکویست نشان‌دهنده نفوذ نیمه بینهایت در سیستم لایه نشانی است.

### قدردانی

از حوزه معاونت پژوهشی به سبب تأمین اعتبار لازم برای انجام تحقیق و مسئولین آزمایشگاه خوردگی و حفاظت مواد دانشگاه صنعتی شریف به سبب همکاری در انجام آزمایشها قدردانی می‌شود.

روند تغییر مقادیر المانهای محاسبه شده برای مدار الکتریکی معادل با پتانسیل اعمالی بسیار قابل توجه می‌باشد. یک نمونه از نتایج بدست آمده، که با استفاده از روش CNLS توسط نرم‌افزار LEVM 7.1 [۱۵] محاسبه شد، در جدول (۴) خلاصه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در هر دو سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  و  $\text{CuCl-N}$  با افزایش پتانسیل، مقاومت محلول، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و همچنین مقاومت انتقال بار تغییرات ناچیزی داشته‌اند. نکته حائز اهمیت در رابطه با ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی این است که در حدود  $10^{-9}$  فاراد است. این امر در مقایسه با ظرفیت لایه دوگانه در محیطهای آبی که در حدود  $10^{-7}$  تا  $10^{-5}$  فاراد می‌باشد، قابل توجه است. همانطور که اشاره شد ضریب دی‌الکتریک در حلالهای آروماتیک در حدود ۵ می‌باشد، در حالی که ضریب دی‌الکتریک آب ۷۸ است [۱۶].

در سیستم  $\text{CuCl}_2\text{-N}$  ضریب القاکنایی در پتانسیل  $2/5$ -ولت یک کاهش ناگهانی را نشان می‌دهد. این مسأله با توجه به بالا بودن پتانسیل اضافی اعمالی در این پتانسیل احتمالاً ناشی از رشد دندردیتی و فعال شدن سطح در اثر تشکیل محلهای رشد جدید

### مراجع

- 1 - Geblewicz, G., Potter, R. J. and Schiffrin, D. J. (1986). "Electrodeposition from aromatic solvents." *Trans. IMF*, Vol. 64, PP. 134-136.
- 2 - Potter, R. J. and Schiffrin, D. J. (1986). "Electrodeposition from thiocyanates melts." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 206, PP. 253-264.
- 3 - Abbott, A. P., Claxton, T. A., Fawcett, J. and Harper, J. C. (1996). "Tetrakis(decyl) ammonium tetraphenyl borate: a novel electrolyte for nonpolar media." *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 92, No. 10, PP. 1747-1749.
- 4 - Geblewicz, G. and Schiffrin, D. J. (1988). "Solvent properties of polyaromatic hydrocarbons." *J. Chem. Soc. Farady Trans. I*, Vol. 84, PP. 561-574.
- 5 - Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J. (1988). "Enhanced solvent properties of aromatic hydrocarbon mixture." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 256, PP. 477-480.
- 6 - Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J. (1990). "Conductivity of tetra-alkylammonium salts in polyaromatic solvents." *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 86, PP. 1453-1459.
- 7 - Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J. (1990). "Characterisation of solvent properties of aromatic hydrocarbon mixtures." *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 86, No. 9, PP. 1449-52.
- 8 - Abbott, A. P., Long, E. E., Bettley, A. and Schiffrin, D. J. (1989). "Metal deposition from aromatic solvents." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 261, PP. 449-453.

- 9 - Bard, A. J. (1980). "Electrochemical methods." John Wiley, NY.
- 10 - Gosser, D. K. (1994). *Cyclic voltametry Simu. and Anal. of Reac. Mechanism*. VCH Pub., NY.
- 11 - Scharifker, B. R. (1998). "Diffusion controlled growth of hemispheres in ordered arrays." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 458, PP. 253-255.
- 12 - Heerman, L. and Tarallo, A. (1998). "Electrochemical nucleation on microelectrodes theory and exper. for diff. control growth." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 451, PP. 101-109.
- 13 - Avrami, M. (1939). "Theory of extended area." *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, PP. 1130-1137.
- 14 - Macdonald, J. R., Schoonman, J. and Lehen, A. P. (1982). "The applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data." *Electroanal. Chem.*, Vol. 131, PP. 77-95.
- 15 - Macdonald, J. R. (1999). *CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) immittance fitting program, LEVM manual*. Solarton Group Limited.
- 16 - Holliday, D. and Resnik, R. (1978). *Physics*. John Wiley, NY.
- 17 - Chassaing, E. and Wiart, R. (1984). "Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits." *Electrochim. Acta*, Vol. 29, PP. 649-660.
- 18 - Armstrong, R. D. and Metcalfe, A. A. (1975). "Two-dimensional nucleation and growth impedance/frequency response." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 71, PP. 5-19.
- 19 - Cachet, C., Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M. and Wiart, R. (1983). "Growth mechanism for silver electrodeposition: a kinetic analysis by impedance and noise measurements." *Electrochim. Acta*, Vol. 28, PP. 899-908.
- 20 - Epelboin, I. and Wiart, R. (1971). "Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, PP. 1577-1582.
- 21 - Cachet, C., Epelboin, I., Keddam, M. and Wiart, R. (1979). "The Ag/Ag<sup>+</sup> System: An Impedance model for nucleation and growth." *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 100, PP. 745-757.
- 22 - Avrami, M. (1939). "Theory of extended area." *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, PP. 1130-1137.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Donor
- 2 - Counter Electrode
- 3 - Working Electrode
- 4 - Transfer Coefficient
- 5 - Nucleation Sites Density
- 6 - Normalize
- 7 - Inductive Loop