

КУДРЯКОВА НАДЕЖДА ОЛЕГОВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В
БИНАРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ
БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – БРОМИД МЕДИ (II)**

Специальность 05.17.03

Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук «Институт химии растворов РАН» (г. Иваново).

Научный руководитель:

доктор технических наук, ст.н.с.
Гришина Елена Павловна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Гамбург Юлий Давидович
(Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина, г. Москва)

доктор технических наук, профессор
Балмасов Анатолий Викторович
(Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново)

Ведущая организация:

Технологический институт Саратовского государственного технического университета (г. Энгельс, Саратовская область)

Защита состоится «24» декабря 2010 г. в 12 часов в ауд. Г205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 в ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «___» ноября 2010 г.

Отзывы просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7,
Ученый совет.

E-mail: dissovet@isuct.ru

факс: (4932)325433.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

Е.П. Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Прогресс в развитии современной технологии, в частности, в области электрохимической технологии, связан с поиском новых экологически безопасных электролитных систем. В связи с этим особый интерес представляют ионные жидкости (ИЖ). В настоящее время ионными жидкостями называют соли, состоящие из крупного органического катиона (диалкилимидазолий, алкилпиридиний, тетраалкиламмоний, тетраалкилфосфоний, диалкилпирролидиний и др.) и крупного органического или неорганического аниона, имеющие температуру плавления ниже 100°C. ИЖ обладают набором уникальных свойств, а именно: низкой токсичностью, негорючестью, высокой химической, термической и электрохимической стабильностью, высокой электропроводностью, высокой растворяющей способностью по отношению ко многим органическим и неорганическим соединениям. IUPAC рассматривает ИЖ как перспективные объекты для технологического применения. В электрохимической технологии ИЖ могут быть использованы в качестве электролитов для источников тока, электрохимического осаждения и полирования металлов, электрохимического синтеза органических и неорганических материалов.

Одним из направлений использования ИЖ является гальванотехника. В отличие от водных растворов электролитов, ионные жидкости позволяют выделять электроотрицательные металлы (Al, Ti, Ta, Nb, W) и их сплавы, получать наноразмерные частицы и мелкокристаллические пластичные осадки без наводороживания, проводить металлизацию полимерных материалов без использования ядовитых органических веществ, проводить полирование металлов без использования агрессивных водных электролитов, которые образуют много шлама и разрушают оборудование.

ИЖ имеют перспективу использования при нанесении металлических покрытий на пассивирующиеся металлы, такие как титан и тантал. В настоящее время технология серебряной и медной металлизации титана и тантала для целей микроэлектроники и электротехники включает обработку в высококонцентрированных растворах кислот и щелочей с целью предотвращения образования оксидного слоя, который резко снижает адгезию покрытия к подложке. Проведение такой обработки сопровождается значительным съемом металла, что неприемлемо в случае, когда слои титана или тантала очень тонкие, как, например, при создании так называемых диффузионных барьеров в микросхемах и модулей памяти. Применение ионных жидкостей позволит проводить прямое нанесение проводящих металлических пленок без использования агрессивных растворов даже на очень тонкие слои этих металлов.

В настоящее время разработаны основы процессов электрохимического осаждения различных металлов из наиболее хорошо изученных хлоралюминатных ионных жидкостей. Но эти расплавы чрезвычайно гигроскопичны, что затрудняет их практическое использование. Более перспективны для применения с целью осаждения пленок металлов электролиты, представляющие собой растворы солей металлов в индивидуальных (нехлоралюминатных) ионных жидкостях. В настоящее время исследования физико-химических свойств и технологических возможностей таких бинарных систем еще не многочисленны. В данной работе проведено комплексное исследование бромкупратной ионной жидкости (бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II), BMImBr-CuBr_2), включая важнейшие технологические свойства: электропроводность, коррозионную активность и условий выделения качественных медных осадков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности», 2007-2010 г.г.

Цель работы: разработка научных основ технологического процесса электрохимического осаждения медного покрытия на различные металлические субстраты и химического полирования меди с использованием ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II).

Задачи исследования:

- изучить влияние температуры и концентрации CuBr_2 на удельную электропроводность (κ) бинарной электролитной системы бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II); изучить влияние концентрации CuBr_2 на вязкость и плотность ионной жидкости;
- установить влияние температуры и концентрации CuBr_2 на кинетику коррозионного поведения меди в ионной жидкости BMImBr-CuBr_2 ;
- установить кинетические закономерности электрохимического восстановления ионов меди (II) из бинарного низкотемпературного расплава бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II);
- установить закономерности анодного растворения меди в ионной жидкости BMImBr-CuBr_2 ;
- установить основные технологические параметры процесса электрохимического получения качественного осадка меди в исследуемых расплавах, разработать основы технологии нанесения медного покрытия на пассивирующиеся металлы (титан и тантал).

Научная новизна:

Впервые изучена коррозионная активность ионной жидкости BMImBr и ее смесей с CuBr_2 по отношению к меди:

- методом гравиметрии установлено, что при обычных ($20-28^\circ\text{C}$) и повышенных (70°C) температурах скорость коррозии меди как в BMImBr , так и в BMImBr-CuBr_2 снижается во времени, но в расплавах, содержащих CuBr_2 (0.4, 1.2 моль /кг BMImBr), она в 2-6 раз выше, чем в ионной жидкости-растворителе;
- с применением метода электрохимической импедансной спектроскопии и программы обработки данных $ZView$ смоделирована эквивалентная электрическая цепь коррозионной системы $\text{Cu}|\text{BMImBr}$, которая характерна для электрохимических процессов с образованием слоя адсорбированных промежуточных продуктов реакции. Рассчитаны значения параметров этой цепи в зависимости от продолжительности коррозионного процесса.
- методами электрохимической импедансной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показано, что коррозия меди в ионной жидкости BMImBr-CuBr_2 протекает в условиях конкурирования процессов образования и растворения фазовой пленки продуктов коррозии. Предложена схема коррозионного взаимодействия меди с бромкупратной ионной жидкостью.

Впервые изучена кинетика электрохимического восстановления меди из ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II). Методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде показано, что медь(II)-содержащие ионы восстанавливаются в две необратимые одноэлектронные стадии (коэффициенты переноса катодного процесса α составляют 0.58 и 0.46) в пределах электрохимического окна ионной жидкости-растворителя. Коэффициент диффузии разряжающихся медь(II)-содержащих ионов составляет $1.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (в расплаве с концентрацией CuBr_2 0.1 моль/кг BMImBr).

Установлено, что получение качественного медного покрытия на различных металлах (платина, тантал, титан) с выходом по току, близким к 100%, возможно в узкой области потенциалов, соответствующей восходящей ветви второго максимума тока катодной поляризационной кривой.

Впервые определена удельная электропроводность ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II) в широком интервале температур и

концентраций CuBr_2 и установлено, что при температурах, превышающих температуру плавления VMImBr , величина κ бинарного расплава снижается с ростом концентрации бромида меди (II), что объяснено образованием комплексных ионов CuBr_4^{2-} .

Практическая значимость:

Полученные данные об удельной электропроводности, вязкости и плотности бромкупратной ионной жидкости могут быть использованы в технологических расчетах гальванических процессов, а так же в качестве справочного материала.

Полученные количественные показатели скорости коррозии меди в индивидуальной ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия и с добавками CuBr_2 могут быть использованы для прогнозирования поведения медных анодов в гальванических ваннах с Cu(II) -содержащими ионными жидкостями в отсутствие внешней поляризации. Обнаруженный эффект снижения высоты и выравнивания микронеровностей поверхности меди при ее контакте с бинарным расплавом VMImBr-CuBr_2 может быть использован для разработки технологии химического полирования медных изделий.

Определены условия электрохимического осаждения полублестящего мелкокристаллического медного покрытия из Cu(II) -содержащей ионной жидкости (катодная и анодная плотности тока, температура расплава, концентрация CuBr_2), которые могут составить основы технологии нанесения медного покрытия на различные металлы. Установлена последовательность технологических операций и разработаны рекомендации для процесса прямого электрохимического меднения пассивирующихся металлов – тантала и титана – без предварительной химической обработки их поверхности агрессивными растворами кислот или щелочей, с адгезией покрытия к основе, соответствующей ГОСТ 9.302-88.

Достоверность результатов исследований. Достоверность полученных результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы, сделанные по результатам работы, являются достоверными, научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях и в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Автором лично получены все экспериментальные данные, проведена их обработка и систематизация. Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных – совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были представлены и доложены на Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2008, 2010), IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2009), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010), 9 Международном Фрумкинском симпозиуме «Материалы и технологии электрохимии 21-ого века» (Москва, 2010).

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 7 работах, в том числе в 2 статьях в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов эксперимента и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (218 источников). Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 34 рисунка и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность работы, определена общая цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Состояние вопроса

В Главе 1 дана общая характеристика ионных жидкостей, приведены примеры катионного и анионного состава ИЖ. Рассмотрены основные физико-химические (плотность, вязкость, температура плавления и стеклования) и электрохимические (электропроводность, электрохимическое окно) свойства низкотемпературных расплавов, а так же влияние примесей и катионно-анионного состава ИЖ на их свойства. Отдельный раздел обзора литературы посвящен металлным ионным жидкостям и их свойствам, а также рассмотрены особенности кинетики восстановления металлов из подобных систем. Проведен обзор и анализ коррозионной активности ИЖ по отношению к металлам и сплавам. Рассмотрены области применения ионных жидкостей, особое внимание уделено электрохимическому применению ИЖ, в частности, для электрохимического осаждения металлических покрытий. Приведена токсикологическая характеристика ИЖ.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В методической части охарактеризованы объекты и методы исследования. В работе использована ионная жидкость бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (остаточное содержание воды 1.8 масс.%, определено методом Фишера) как индивидуальный электролит и как основа бинарной электролитной системы BMImBr-CuBr_2 . Приготовление последней проводили путем прямого смешения навесок солей BMImBr и CuBr_2 (х.ч.). Диапазон концентраций CuBr_2 0.1-2.0 моль/кг BMImBr (соответствует 2.2-30.5 мол.%).

Измерения удельной электропроводности (κ) BMImBr и бинарных расплавов BMImBr-CuBr_2 проводили при помощи измерителя иммитанса E7-20 в кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами в диапазоне частот переменного тока 2-20 кГц (погрешность измерения проводимости 0.5%). Температурный интервал исследований 20-60°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$). Вязкость (η) электролитных систем определяли при помощи вискозиметра BROOKFIELD DV-II+Pro при 20°C (погрешность измерения 5%). Измерение плотности (ρ) низкотемпературных расплавов проводили пикнометрическим методом в пикнометре объемом 1 см³ при 20°C (относительная погрешность измерения 0.25%).

Гравиметрическое определение массового показателя скорости коррозии (V_k) меди и выхода по току (ВТ) меди при ее катодном осаждении проводили с использованием электронных аналитических весов «Sartorius» ME215S (погрешность измерения массы составляла 5×10^{-5} г.). Измерение V_k проводили при 20, 28 и 70°C.

Исследование кинетики и механизма коррозии меди в ионных жидкостях проводили методом электрохимической импедансной спектроскопии с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260 в диапазоне частот переменного тока 10^{-2} - 10^5 Гц при температуре окружающей среды ($28 \pm 1^\circ\text{C}$). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку. Обработка экспериментальных данных и моделирование эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ) коррозионного процесса осуществлялась с использованием компьютерной программы ZView. Погрешность полученных значений элементов ЭЭЦ не превышала 7%.

Достоверность полученных результатов обеспечивается не менее чем трехкратным повторением измерений при заданных условиях.

Поляризационные измерения (в режиме циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии, хроноамперометрии) проводили в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи потенциостата ПИ 50-1 в диапазоне температур 20-70°C. Вспомогательный электрод и электрод сравнения –

платиновые. Скорость развертки потенциала (V) варьировалась в пределах 2 - 100 мВ/с. Регистрацию поляризационных кривых проводили при помощи двухкоординатного самопишущего прибора XY RECORDER 3A. Достоверность полученных результатов обеспечивается не менее чем трехкратным повторением измерений при заданных условиях.

Осаждение медного покрытия проводили на платиновом, титановом (ВТ1-0) и танталовом (ТВЧ) электродах в потенциостатическом и гальваностатическом режимах (с использованием потенциостата ПИ 50-1).

Определение качества покрытия (внешний вид, адгезия осадка) проводили в соответствии с ГОСТ 9.302-88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля») с использованием оптического микроскопа марки «Микромед» с видеоокуляром «DCM-130».

Топологию поверхности медного образца после выдержки в бинарном расплаве исследовали методом атомно-силовой микроскопии при помощи атомно-силового микроскопа Atomic force microscope Nova SPM Solver P47H-PRO (исследования проводил к.ф.-м.н. Холодков И.В. (ИГХТУ)). Исследование микропрофиля поверхности (определение среднеарифметического отклонения профиля - $R_a \pm 0.75 \times 10^{-3}$ мкм) меди проводили при помощи профилометра 170622.

Приведенные численные значения измеренных величин определялись, как среднеарифметическая величина не менее чем из трех измерений.

Глава 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

В главе 3 изложены результаты экспериментальных исследований, расчетов и их обсуждение.

Электропроводность, вязкость и плотность ионной жидкости $BMImBr-CuBr_2$.

Изотермы удельной электропроводности (κ) бинарного расплава $BMImBr-CuBr_2$ приведены на рис.1. Корректное сопоставление величин удельной электропроводности расплава-растворителя и бинарного расплава возможно лишь при температуре 60°C , когда достигнута температура плавления бромида 1-бутил-3-метилимидазолия ($t_{пл.} = 50.7^\circ\text{C}$). В отличие от водных растворов, где зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум, в расплаве $BMImBr-CuBr_2$ (рис.1, кривая 5) изотерма κ имеет ниспадающий характер, что типично для двухкомпонентных расплавов, в которых взаимодействие между компонентами смеси протекает по типу комплексообразования.

Зависимость удельной электропроводности исследуемых смесей от температуры может быть описана полиномом 2-ой степени: $\kappa = a + bT + cT^2$ (где a , b и c – коэффициенты, T - температура, К), что характерно для расплавов солей. Из данных, представленных в табл.1, видно, что коэффициенты полинома мало изменяются в зависимости от концентрации $CuBr_2$ и существенно отличаются от значений, полученных для $BMImBr$.

Удельная электропроводность расплава $BMImBr-CuBr_2$ в координатах Аррениуса ($\lg \kappa - 1/T$) показывает линейное поведение. Рассчитанные значения эффективной энергии активации удельной электропроводности E_κ (табл. 1) имеют

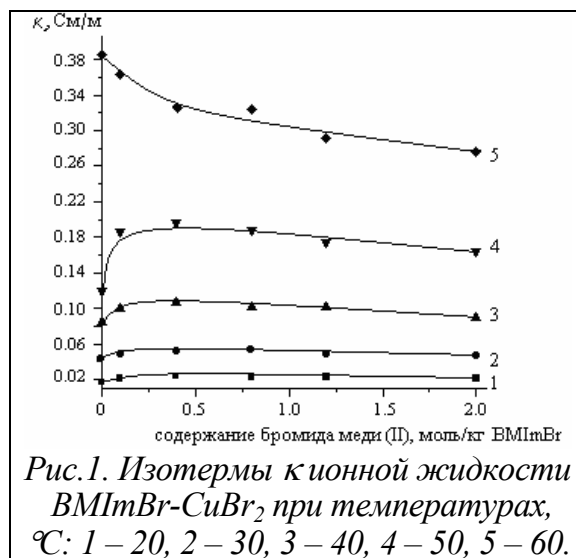


Рис.1. Изотермы κ ионной жидкости $BMImBr-CuBr_2$ при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60.

высокие значения. Приведенные выше данные указывают на сильное химическое взаимодействие между компонентами расплава.

Рассчитанные значения относительного температурного коэффициента удельной электропроводности (β_k) (табл. 1) практически не зависят от содержания CuBr_2 в расплаве, что свидетельствует о постоянстве состава комплексного иона во всем изученном интервале концентраций соли меди (II).

Абсолютный температурный коэффициент удельной электропроводности α_k (табл. 1) повторяет ход изотермы удельной электропроводности исследуемой системы, что свойственно растворам электролитов.

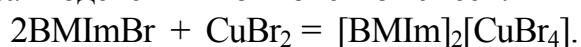
Таблица 1

Относительный и абсолютный температурные коэффициенты, эффективная энергия активации удельной электропроводности и параметры полинома $\kappa=a+bT+cT^2$ для бинарных систем VMImBr-CuBr_2

Концентрация CuBr_2 , моль/кг VMImBr	α_k , См/м·град.	β^{20-60} , 1/град.	E_{κ} , кДж/моль	Параметры полинома $\kappa=a+bT+cT^2$
0	0.0092	0.046	64.0	$a=0.169; b=-12.6 \times 10^{-3}; c=2.71 \times 10^{-4}$
0.1	0.0057	0.043	57.4	$a=0.062; b=-5.0 \times 10^{-3}; c=1.50 \times 10^{-4}$
0.4	0.0076	0.043	54.3	$a=0.084; b=-6.2 \times 10^{-3}; c=1.71 \times 10^{-4}$
0.8	0.0076	0.043	54.3	$a=0.092; b=-6.8 \times 10^{-3}; c=1.77 \times 10^{-4}$
1.2	0.0067	0.043	55.4	$a=0.088; b=-5.9 \times 10^{-3}; c=1.55 \times 10^{-4}$
2.0	0.0063	0.043	52.7	$a=0.070; b=-5.5 \times 10^{-3}; c=1.47 \times 10^{-4}$

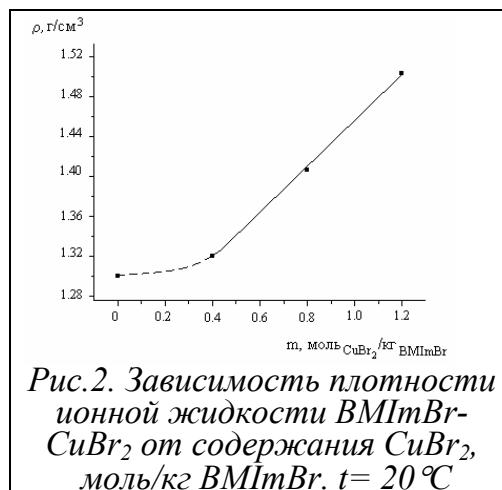
Таким образом, проведенные исследования удельной электропроводности электролитной системы VMImBr-CuBr_2 показывают, что введение CuBr_2 в VMImBr приводит к образованию крупных, менее подвижных, чем простые ионы, комплексных частиц – медь(II)-содержащих анионов, состав которых постоянен во всем исследуемом интервале концентраций CuBr_2 .

Вероятная реакция взаимодействия компонентов смеси:



Динамическая вязкость (η) бинарного расплава VMImBr-CuBr_2 составляет 1.25 и 1.34 Па·с для систем с концентрацией 0.4 и 1.2 моль/кг VMImBr соответственно, что существенно ниже вязкости используемой ионной жидкости-растворителя VMImBr (1.53 Па·с). Анализ реологического поведения исследуемой электролитной системы показывает, что она проявляет свойства неньютоновской жидкости (вязкость возрастает с увеличением скорости сдвига), и при концентрации CuBr_2 1.2 моль/кг VMImBr компоненты смеси образуют пространственную структуру, достаточно устойчивую к деформационным нагрузкам.

Зависимость плотности бинарного расплава от содержания CuBr_2 приведена на рис.2.



Коррозионное взаимодействие ионных жидкостей BMImBr и BMImBr-CuBr₂ с медным электродом

В данном разделе представлены результаты изучения коррозионного поведения меди в ионных жидкостях BMImBr и BMImBr-CuBr₂.

Стационарный потенциал (E_{st}) медного электрода в исходном растворителе BMImBr при 18°C составляет $-(0.70 \pm 0.03)$ В. Концентрационное и температурное поведение величины E_{st} меди в бинарном расплаве BMImBr-CuBr₂ отражено в табл. 2. При введении CuBr₂ в состав электролита E_{st} существенно смещается в отрицательную сторону, а при увеличении концентрации добавки в изотермических условиях постепенно облагораживается. Температурный коэффициент стационарного потенциала $\Delta E_{st}/\Delta T$ составляет $-(0.6 \div 2.0)$ мВ/К.

В исследованном диапазоне температур зависимость E_{st} от $\lg m_{CuBr_2}$ имеет нелинейный вид. Очевидно, что электродный процесс, протекающий на границе раздела фаз металл|электролит в рассматриваемом случае необратим. Необратимость может быть обусловлена тем, что медь интенсивно корродирует в исследуемой ионной жидкости.

Массовый показатель скорости коррозии (V_k). Для подтверждения предположения о влиянии коррозии на величину E_{st} , гравиметрическим методом был определен массовый показатель скорости коррозии меди ($V_k = \frac{\Delta m}{S \times \tau}$, где Δm – убыль массы исследуемого электрода, г; S – площадь электрода, см²; τ – время выдержки образца в расплаве соли, ч) в расплавах BMImBr и BMImBr-CuBr₂ при различных температурах. Полученные значения массового (V_k) и глубинного (K_v) показателей скорости коррозии приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовый и глубинный показатели скорости коррозии медного электрода в ионных жидкостях BMImBr и BMImBr-CuBr₂ при различных температурах

Содержание CuBr ₂ , моль/кг BMImBr	t, °C	Массовый показатель скорости коррозии / Глубинный показатель скорости коррозии $V_k \times 10^4, \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч} / K_v \times 10^4, \text{ мм/ч}$				
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
0	20	-	-	-	0.05/0.5	-
	28	-	0.71/6.9	-	0.46/4.5	0.54/5.3
	70	6.5/63.5	1.25/12.2	1.0/9.8	0.55/5.4	-
0.4	20	3.2/31.3	2.20/21.5	2.0/19.6	2.10/20.5	-
	28	-	2.43/23.8	-	3.30/32.3	1.50/14.7
	70	12.5/122.2	9.38/91.7	10.8/105.6	9.38/91.7	-
1.2	70	38.7/378.4	10.0/97.8	11.7/114.4	8.86/86.6	-

Очевидно, что в первые 30 минут контакта меди с обоими расплавами V_k имеет наибольшие значения. С увеличением времени экспозиции образца величина V_k резко снижается и принимает практически постоянные значения (1-3 часа).

Повышение температуры закономерно приводит к возрастанию величины V_k в обоих изученных расплавах, при этом ее кинетическое поведение сохраняется.

Введение CuBr_2 в VMImBr приводит к резкому увеличению V_k по сравнению с VMImBr (табл.3), тем большому, чем выше концентрация CuBr_2 . На основании этого можно предполагать, что бромид меди (II) является непосредственным участником коррозионного процесса.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии при температуре окружающей среды (28°C) было изучено коррозионное поведение медного электрода в VMImBr и VMImBr-CuBr_2 (0.4 моль $\text{CuBr}_2/\text{кгVMImBr}$).

Система $\text{Cu}|\text{VMImBr}$. Измерения проводили при стационарном потенциале меди $E_{\text{st}} = -(0.73 \pm 0.03)$ В. На начальном этапе процесса коррозии годограф импеданса (рис. 3а) представляет собой хорошо выраженные элементы двух перекрывающихся полуокружностей с центрами, смещенными ниже действительной оси Z' .

Радиус полуокружностей возрастает во времени, в результате чего они сливаются друг с другом и становятся менее выраженными. Соответствующие диаграммы Боде (рис. 3б) указывают на наличие двух временных констант.

С использованием компьютерной программы *Zview* была смоделирована эквивалентная электрическая цепь (ЭЭЦ) (рис. 3в), удовлетворительно описывающая коррозию медного электрода в VMImBr в течение всего времени экспозиции образца.

Полученная цепь типична для систем, в которых коррозионные процессы протекают с образованием слоя адсорбированных интермедиатов.

Численные значения элементов ЭЭЦ приведены в табл.4. Видно, что в интервале времени 60÷180 мин величина сопротивления переноса заряда (R_{ct}) стабилизируется, а сопротивление слоя адсорбированного первичного продукта коррозии меди (вероятно, CuBr) возрастает.

Таблица 4

Значения параметров эквивалентной электрической цепи (рис. 4в) для коррозионной системы $\text{Cu}|\text{VMImBr}$

τ , мин	R_s , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	CPE ₁		R_{ct} , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	CPE ₂		R_1 , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$
		Q , $\text{мкФ}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{n-1}$	n		Q , $\text{мкФ}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{n-1}$	n	
30	5.2	20.8	0.78	1.2	915	0.75	0.6
60	5.0	33.3	0.68	1.7	650	0.70	1.3
90	4.8	43.7	0.64	2.1	470	0.65	1.6
120	4.6	40.3	0.66	2.0	335	0.65	1.9
180	4.3	49.4	0.64	1.8	223	0.65	2.2

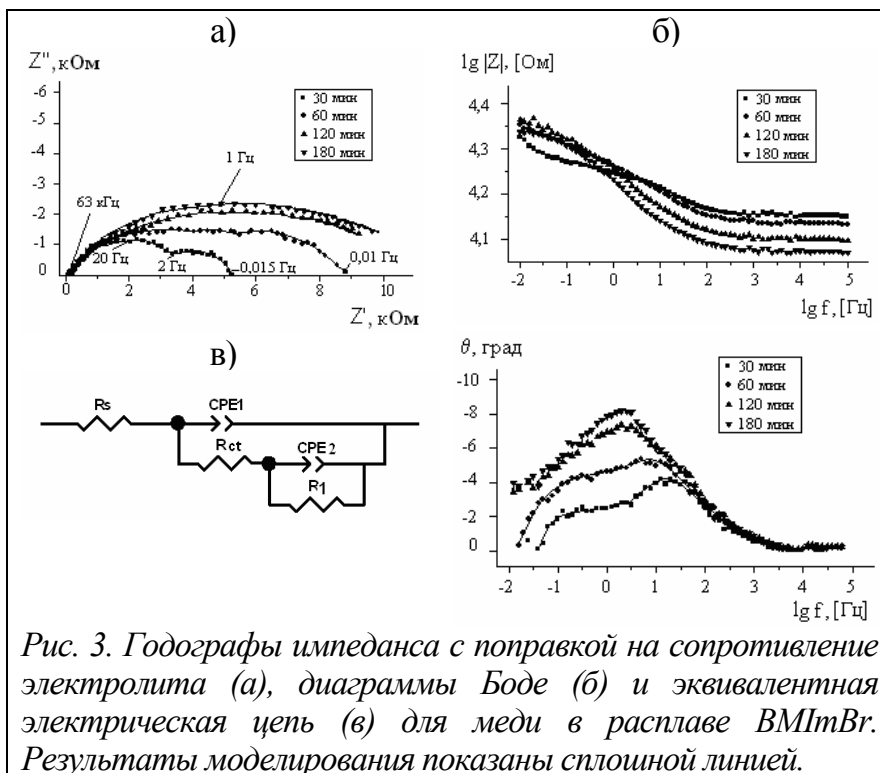
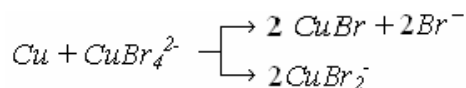


Рис. 3. Годографы импеданса с поправкой на сопротивление электролита (а), диаграммы Боде (б) и эквивалентная электрическая цепь (в) для меди в расплаве VMImBr . Результаты моделирования показаны сплошной линией.

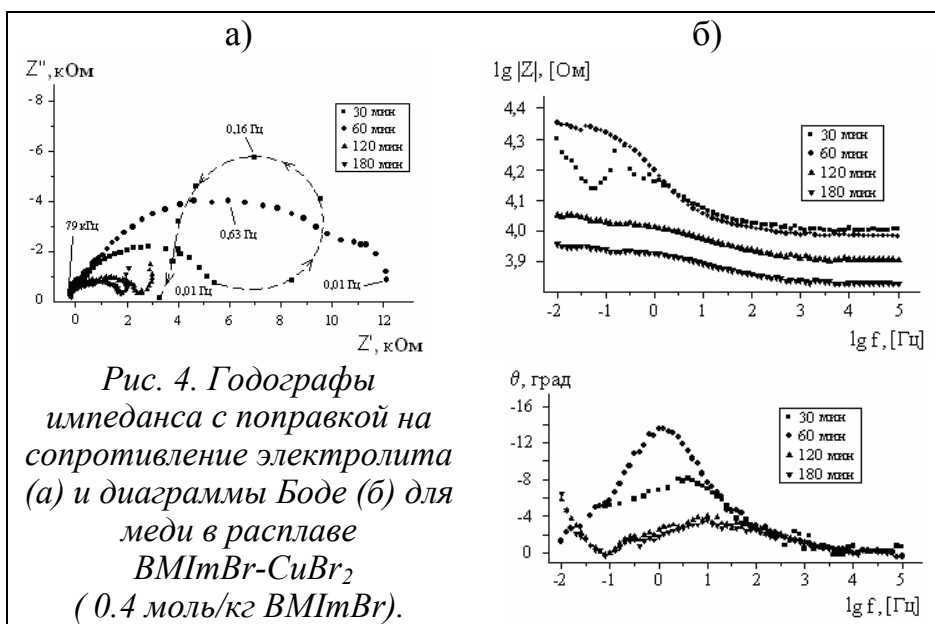
Проверка адекватности полученной ЭЭЦ (рис.3в) была проведена путем сопоставления значений плотности коррозионного тока j_k , определенного на основании значений R_{ct} (табл.4) и гравиметрических измерений (табл.3). Значения j_k , полученные этими методами равны (0.06, 0.04, 0.05 мА/см²-гравиметрические измерения и 0.07, 0.04, 0.04 мА/см² - значения, вычисленные на основании R_{ct} для времени экспозиции образца 1, 2 и 3 часа соответственно), что показывает их хорошее совпадение.

Система Cu|VMImBr,CuBr₂. Введение CuBr₂ в VMImBr приводит к резкому возрастанию скорости коррозии меди (табл. 3). Вероятно, ионы Cu(II) выступают в роли катодного депольризатора, восстанавливаясь при этом до Cu(I). Поэтому можно предположить, что коррозия меди в данном расплаве происходит с образованием соединений Cu(I) как первичных продуктов коррозии в соответствии со схемой:



Результаты импедансных исследований показали, что в расплаве VMImBr

импеданс электрода возрастает во времени (рис. 3 а,б), а в системе VMImBr-CuBr₂ — снижается (рис. 4 а,б). Кроме того, влияние добавки CuBr₂ характеризуется появлением индуктивной петли на годографе импеданса в области низких частот переменного тока (рис.4а). Подобный вид годографа импеданса характерен для металлов при их анодной поляризации в области потенциалов активно-пассивного перехода, а также является общей особенностью систем металл|пленка|электролит в растворах, где процесс образования пленки конкурирует с процессом ее растворения.



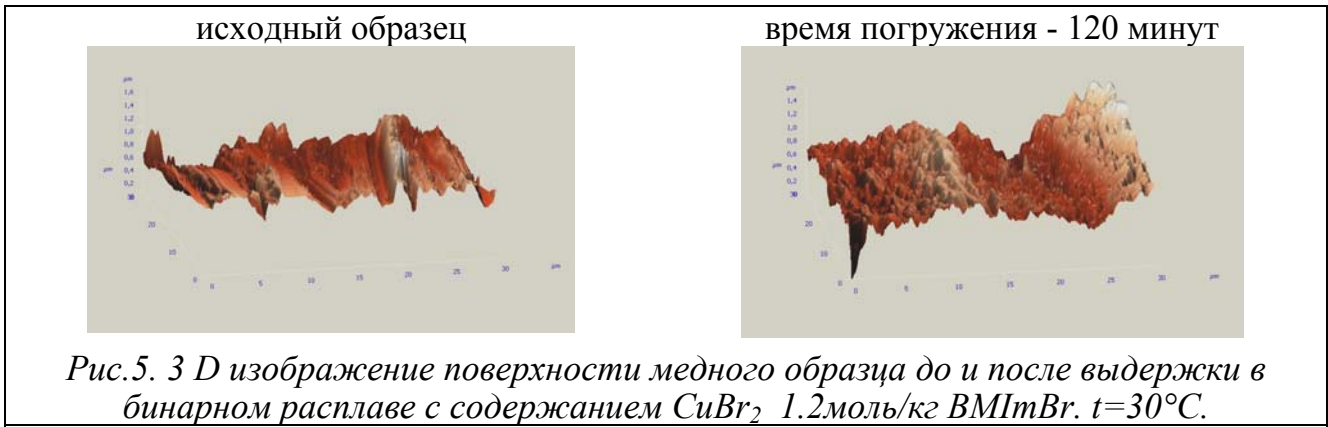
поляризации в области потенциалов активно-пассивного перехода, а также является общей особенностью систем металл|пленка|электролит в растворах, где процесс образования пленки конкурирует с процессом ее растворения.

Представленные на рис.4а данные свидетельствуют о том, что в ионных жидкостях, обладающих высокой растворяющей способностью в отношении солей металлов и содержащих ионы-окислители в высоких концентрациях, подобное активно-пассивное поведение может наблюдаться даже при потенциале коррозии меди. Коррозия меди в бинарной ионной жидкости протекает многократно легче, чем в VMImBr. При этом механизм коррозии меди более сложен, так как ионы Cu(II) могут выступать не только в роли катодного депольризатора, но и в роли катализатора процесса окисления меди.

Выравнивающие свойства бинарного расплава

Выдержка медного образца в ионном расплаве VMImBr-CuBr₂ (1.2 моль/кг VMImBr) сопровождается визуально определяемым полирующим эффектом. Измерения параметров шероховатости поверхности меди до и после погружения медного электрода в VMImBr-CuBr₂ показали, что воздействие бинарного расплава при 30°C в течение 30-120 минут приводит к уменьшению среднеарифметического отклонения профиля (R_a) в ~1.5-2 раза.

По данным метода атомно-силовой микроскопии, выравнивание поверхности меди в VMImBr-CuBr₂ наиболее активно протекает на вершинах микронеровностей, бороздок (рис.5).



Кинетика электрохимического восстановления Cu(II) из бинарного расплава VMImBr-CuBr_2 на платиновом электроде

Изучение кинетики электрохимического восстановления меди(II) из расплава проводили на платиновом электроде в режиме циклической вольтамперометрии (рис. 6). Установлено, что медь(II)-содержащие ионы восстанавливаются в пределах «электрохимического окна» ионной жидкости-растворителя, ограниченного в анодной области потенциалов процессом окисления бромид-иона, а в катодной – процессом восстановления катиона VMIm^+ . Процесс электрохимического восстановления Cu(II) -содержащих ионов отражают два катодных максимума тока (I_k и II_k), соответствующих двум одноэлектронным стадиям: $\text{Cu(II)} \xrightarrow{+e} \text{Cu(I)}$ и $\text{Cu(I)} \xrightarrow{+e} \text{Cu(0)}$, что было подтверждено результатами исследования влияния катодного предела развертки потенциала на электрохимический отклик. Анодный максимум тока (I_a) соответствует окислению продукта полного катодного восстановления Cu(II) , т.е. металлической меди. При увеличении содержания CuBr_2 в расплаве и скорости развертки потенциала V первый катодный максимум тока I_k становится менее выраженным и сливается со вторым (II_k).

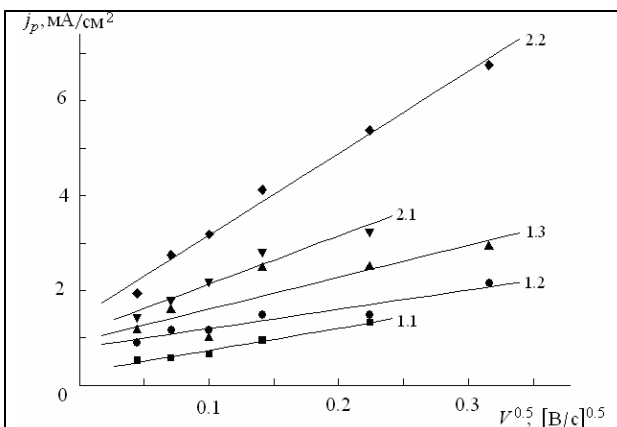
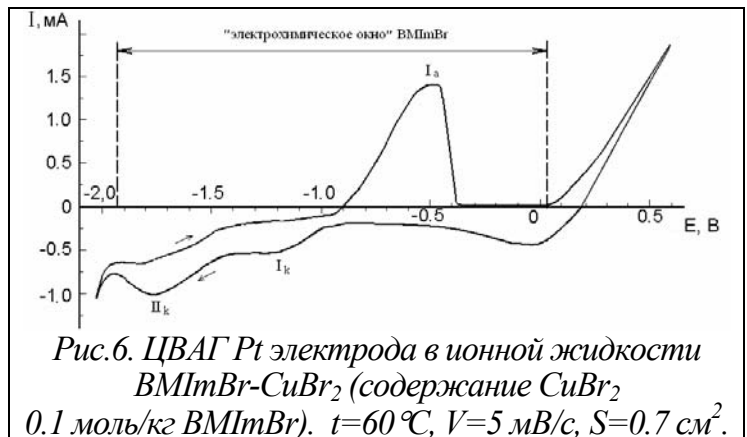


Рис. 7. Зависимость j_p от $V^{0.5}$ при восстановлении Cu(II) на Pt электроде из расплавов VMImBr-CuBr_2 при содержании CuBr_2 : 1.1, 1.2, 1.3 – 0.4 моль/кг VMImBr ($t=50, 60, 70^\circ\text{C}$ соответственно); 2.1, 2.2 – 0.8 моль/кг VMImBr ($t=60, 70^\circ\text{C}$ соответственно).

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что зависимости плотности тока j_p в максимумах I_k и II_k катодной поляризационной кривой от величины $V^{0.5}$ в исследованном диапазоне скоростей развертки потенциала $V=5-50$ мВ/с линейны, но не экстраполируются в начало координат (рис. 7). Это наблюдается в случае, если первичный продукт катодного восстановления химически неустойчив. В рассматриваемой системе могут протекать реакции диспропорционирования и химического растворения первичного электродного продукта – соединений меди(I), образованию которого соответствует пик тока I_k .

Для обоих максимумов тока величина $(E_{p/2}-E_p) > 2.2(RT/zF)$, зависимость величины E_p от $\ln V$ – линейна, что является

признаками необратимости исследуемого электродного процесса восстановления меди (II). Расчет величины коэффициента переноса электрона катодного процесса α по зависимости $E_p - \ln I$ дает значения 0.58 (I_k) и 0.46 (II_k) в расплавах с концентрацией 0.1 моль $CuBr_2$ /кг $VMImBr$, где максимумы тока четко разделены (рис.6).

Из данных вольтамперометрии был определен коэффициент диффузии разряжающихся медь(II)содержащих ионов. Расчет проводили с использованием соотношения: $I_p = 0.28 zF S m_{ок} \cdot \sqrt{\pi D_{ок} b}$, где $D_{ок}$ – коэффициент диффузии окисленной формы вещества, $b = \frac{\alpha z F}{RT} V$ (где $b=0.1$ при $V=5$ мВ/с). Для расплава $VMImBr-CuBr_2$ с концентрацией $CuBr_2$ 0.1 моль/кг $VMImBr$ величина $D_{Cu(II)} = 1.3 \times 10^{-7}$ см²/с.

На основании температурной зависимости $\lg j_p - 1/T$ рассчитана эффективная энергия активации E_{ef} катодного процесса в области потенциалов $E_p = -(1.8-2.5)$ В (максимум тока II_k). Величина E_{ef} составляет 45 и 37 кДж/моль (для ионных жидкостей с содержанием $CuBr_2$ 0.4 и 0.8 моль/кг $VMImBr$ соответственно), что также указывает на кинетические ограничения скорости электродного процесса.

Таким образом, исследования кинетики электрохимического восстановления меди(II) из расплава $VMImBr-CuBr_2$ показали, что данный электродный процесс протекает с последовательным переносом двух электронов, обе стадии являются необратимыми. При этом возможен частичный химический распад интермедиата - соединения меди(I).

Электрохимическое осаждение медного покрытия из расплава $VMImBr-CuBr_2$

Электрохимическое выделение меди на платиновом электроде

Эксперимент с изменяющимся катодным пределом развертки показывает, что металлическая медь в виде компактного слоя осаждается на платине в том случае, когда потенциал электрода составляет $\sim -(1.8 \div 2.0)$ В, т.е. достигнут потенциал реакции перехода $Cu(I) \rightarrow Cu(0)$. При этих потенциалах (или соответствующих им плотностях тока) нами были получены полублестящие осадки меди с хорошей адгезией к платиновой подложке. В расплаве с содержанием $CuBr_2$ 1.2 моль/кг $VMImBr$ величина катодного выхода по току возрастает от 76 до 98% при изменении плотности тока j_k от 1.25 до 2.0 мА/см² ($Q=2.45$ А·с).

Электрохимическое выделение меди на титановом и танталом электродах

Большой практический интерес представляет возможность прямого нанесения медных покрытий на пассивирующиеся металлы - титан и тантал, которые широко используют в микроэлектронике и электротехнике.

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что на титане и тантале можно получать светлый, полублестящий, мелкокристаллический осадок меди, не вводя операции обработки поверхности этих металлов в агрессивных кислых или щелочных растворах.

Катодная поляризационная кривая процесса восстановления $Cu(II)$, полученная на титановом и танталовом электродах в бинарной ионной жидкости в потенциостатических условиях, имеет два хорошо воспроизводимых максимума тока (рис. 9 кривые 1 и 2), в том числе и в присутствии аниона-активатора (F^-), который может быть введен в ионную жидкость для повышения адгезии медного покрытия к подложке.

На рис. 9 выделена экспериментально найденная область потенциалов, где происходит электрохимическое осаждение меди на тантале и титане как при введении аниона-активатора в расплав, так и без него. Как и на платине, на тантале и титане металлическая медь в виде компактного слоя осаждается в том случае, если

потенциал электрода составляет $\sim -(1.8 \div 2.0)$ В, то есть достигнут потенциал реакции $\text{Cu(I)} \xrightarrow{+e} \text{Cu(0)}$.

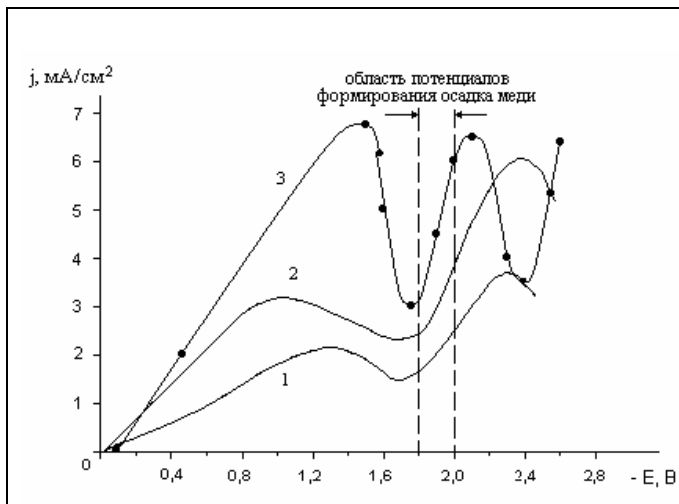


Рис. 9. Потенциодинамические поляризационные кривые катодного восстановления Cu(II) на танталовом (1) и титановом (2) электродах из ионной жидкости VMImBr-CuBr_2 (1.2 моль CuBr_2 /кг VMImBr), $V=5$ мВ/с, $t=70^\circ\text{C}$; Потенциостатическая поляризационная кривая катодного восстановления меди(II) на титановом электроде (3) из ионной жидкости VMImBr-CuBr_2 (1.2 моль CuBr_2 /кг VMImBr), содержащей активирующую добавку (F^- , 0.4 г-ион/кг VMImBr), $t=60^\circ\text{C}$.

На рис.10 (а,б) приведены хронопотенциограммы, полученные при гальваностатическом осаждении меди на титановом и танталовом электродах, которые показывают, что в оптимальных условиях электрохимического осаждения меди время, необходимое для достижения и поддержания значения потенциала реакции восстановления Cu(I) до Cu(0) на требуемом уровне, мало. В диапазоне оптимальных плотностей тока (рис. 10а) установившееся значение потенциала соответствует восходящей ветви второго максимума тока поляризационных кривых (рис. 9).

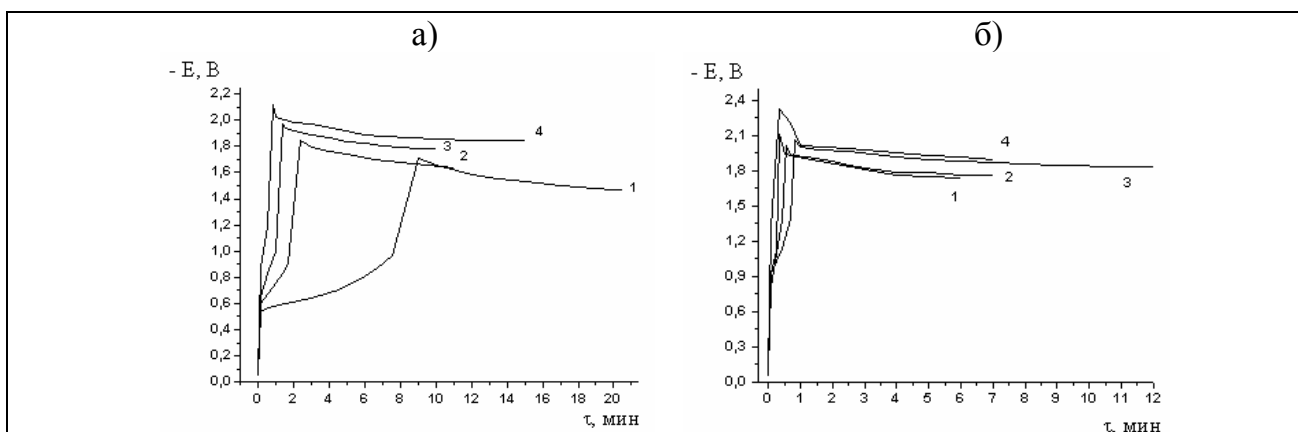


Рис. 10. Хронопотенциограммы процесса электрохимического восстановления Cu(II) из ионной жидкости VMImBr-CuBr_2 (1.2 моль CuBr_2 /кг VMImBr):
 а) на титане. $t=55^\circ\text{C}$. Плотность тока, mA/cm^2 : 1.6 (1), 1.95 (2), 3.1 (3) и 3.2 (4)
 б) на тантале (1, 3) и титане (2, 4). $t=55^\circ\text{C}$ (1, 2) и 70°C (3, 4).
 Плотность тока, mA/cm^2 : 4.5 (1), 4.0 (2), 7.6 (3) и 7.3 (4).

Согласно данным оптической микроскопии, получаемый осадок светлый, полублестящий, мелкокристаллический. Он обладает хорошей адгезией к подложке (по ГОСТ 9.302-88). За пределами указанной области потенциалов на электродах выделяются порошкообразные темные осадки. Качественные слои меди на тантале и титане с выходом по току, близким к 100%, были получены в интервале температур $50-70^\circ\text{C}$ и при плотностях тока $4 \div 7$ mA/cm^2 ($0.4 \div 0.7$ A/dm^2).

Анодное окисление меди в расплаве VMImBr-CuBr_2

Циклическая вольтамперограмма медного электрода в бинарном расплаве VMImBr-CuBr_2 (1.2 моль CuBr_2 /кг VMImBr) при $50-70^\circ\text{C}$ имеет хорошо выраженный анодный максимум тока. Зависимость $j_p-V^{0.5}$ имеет линейный вид, и отсекает на оси j_p отрезок j_0 , что характерно для процессов анодного растворения металлов с образованием резистивного пористого слоя первичных продуктов анодной реакции, который затем вступает в химическое взаимодействие с компонентами электролита.

При этом отрезок j_0 , выраженный в единицах плотности тока, отражает скорость растворения пленки, которой ограничивается скорость анодного окисления металла. Получаемые в исследуемом электролите при 50-70°C значения величины j_0 составляют 0.7, 1.1 и 1.4 А/дм² при температурах 50, 60 и 70°C соответственно. Эти значения являются максимально допустимыми плотностями тока для медного анода при данных температурах.

Технологические рекомендации для процесса прямого меднения титана и тантала

На основе проведенных исследований, установленных кинетических и технологических параметров разработана последовательность основных технологических операций для нанесения медных покрытий на пассивирующиеся металлы - титан и тантал.

1. Механическая шлифовка.
2. Обезжиривание – промывка обезвоженным органическим растворителем (ацетонитрил).
3. Удаление остатков органических растворителей.
4. Нанесение медного покрытия в расплаве состава: 0.8-1.2 моль CuBr_2 /кг BMImBr ; температура 50-70°C; плотность тока 0.4÷0.7А/дм².
5. Промывка в воде.
6. Сушка.
7. Термическая обработка изделия в вакууме при температуре ~ 200°C. (При использовании электролита, содержащего активирующую добавку (F^-) термическая обработка не требуется).

Предложенная технология прошла апробацию на ООО «Энегротех» (г. Иваново).

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена температурная зависимость удельной электропроводности ионной жидкости BMImBr-CuBr_2 в широком диапазоне концентраций CuBr_2 . Установлено, что величина κ снижается при увеличении концентрации бромида меди (II) в расплаве, эффективная энергия активации удельной электропроводности составляет 53-57 кДж/моль, а зависимость относительного температурного коэффициента величины κ от концентрации CuBr_2 не имеет перегибов. По-видимому, растворение CuBr_2 в BMImBr происходит с образованием частиц комплексной природы, наиболее вероятный состав комплексного медь(II)-содержащего иона - CuBr_4^{2-} .
2. Методом гравиметрии установлено, что повышение температуры и введение CuBr_2 в состав ионной жидкости приводит к существенному (в 2-6 раз) возрастанию скорости коррозии меди в данной электролитной среде, которая в течение 1 ч снижается и далее сохраняет ~ постоянное значение.
Коррозионное поведение меди в ионных жидкостях BMImBr и BMImBr-CuBr_2 изучено методом электрохимической импедансной спектроскопии. С помощью программы обработки данных ZView была смоделирована эквивалентная электрическая цепь коррозионной системы $\text{Cu}|\text{BMImBr}$, которая описывает электрохимические процессы с образованием слоя адсорбированных промежуточных продуктов электрохимической реакции. Рассчитаны значения параметров этой цепи в зависимости от продолжительности коррозионного процесса. Совпадение значений токов коррозии, рассчитанных на основании гравиметрических и импедансных исследований, подтверждает адекватность принятой модели изучаемого коррозионного процесса.
Установлено, что коррозия меди в ионной жидкости BMImBr-CuBr_2 протекает в условиях конкурирования процессов образования и растворения поверхностной пленки, моделирование такого процесса с помощью эквивалентной электрической цепи затруднено.
3. Методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде показано, что медь(II)-содержащие ионы восстанавливаются из расплава BMImBr-CuBr_2 в

пределах электрохимического окна VMImBr в две необратимые одноэлектронные стадии (коэффициенты переноса катодного процесса α составляют 0.58 и 0.46). Коэффициент диффузии разряжающихся медь(II)-содержащих ионов составляет $1.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (в расплаве с концентрацией CuBr_2 0.1 моль/кг VMImBr).

4. Установлено, что получение качественного мелкокристаллического медного покрытия на различных металлах (платина, тантал, титан) с хорошей адгезией к подложке и выходом по току $\sim 100\%$ возможно в узкой области потенциалов, соответствующей восходящей ветви второго максимума тока катодной поляризационной кривой. Определены оптимальные условия и разработана последовательность основных технологических операций для нанесения медных покрытий на пассивирующиеся металлы - титан и тантал.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Раменская Л.М. Транспортные свойства бинарного низкотемпературного ионного расплава VMImBr-CuBr_2 // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53 – №6 – С.103-106.
2. Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М. Электрохимическое осаждение меди на титан и тантал из низкотемпературного ионного расплава бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II) // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53 – №7 – С.97-100.
3. Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М. Катодное осаждение и коррозия меди в бинарном низкотемпературном расплаве $\text{CuBr}_2\text{-VMImBr}$ // I Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес. – 2008. – С.59.
4. Кудрякова Н.О., Гришина Е.П. Электрохимические свойства системы $(\text{VMImBr}, \text{CuBr}_2)|\text{Cu}$ // IV Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. – 2009. – С.28.
5. Кудрякова Н.О., Гришина Е.П. Коррозионное поведение медного электрода в ионных расплавах на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия // II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес. – 2010. – С.27.
6. Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Пименова А.М. Формирование поверхностных слоев на меди в солях 1-бутил-3-метилимидазолия // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». – Иваново. – 2010. – С.197.
7. Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Раменская Л.М. Коррозионная активность и электрохимические свойства бинарных ионных жидкостей на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия // 9 Международный Фрумкинский симпозиум «Материалы и технологии электрохимии 21-ого века». – Москва. – 2010. – С.164.

Подписано в печать 19.11.2010 г. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 2,58. Тираж 80 экз. Заказ

Отпечатано с оригинала макета в типографии ИП Крутиков А.А.
г. Иваново, ТРЦ «Серебряный город», ул. 8 Марта, 32, корпус «Б»,
тел.: (4932) 59-02-02