

مکانیزم الکتروکریستالیزه شدن مس در حلالهای آروماتیک

سید خطیب الاسلام صدرنژاد^{۱*} - افروز برنوش^۲

چکیده

در این تحقیق مکانیزم الکتروکریستالیزه شدن مس در حلالهای آروماتیک به کمک روشهای ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپرومتری و بیناب‌نگاری امدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج بدست آمده، نشان دهنده جوانه زنی کریستالهای مس به شکل لحظه‌ای و رشد آنها به شکل سه بعدی است. با استفاده از آنالیز CNLS^۳ و به کمک برنامه رایانه‌ای LEVM7.1، بینابهای نتایج امدانس به شکل گرافهای Nyquist بررسی و مقادیر پارامترهای مدار معادل الکتریکی، از طریق شبیه سازی، محاسبه شدند. نتایج نشان دهنده برگشت ناپذیر بودن واکنش با سرعت استاندارد $2-6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ و ضریب نفوذ مس در محلول الکترولیت آروماتیک در محدوده $3-6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ است. بنظر می‌رسد مقادیر نسبتاً کوچک سرعت واکنش و ضریب نفوذ، متأثر از کمپلکس شدن یون مس در محلول با لیگاندهای حجیم باشد.

واژه‌های کلیدی: آروماتیک - الکتروکریستالیزه - مس - حلال آلی

مقدمه

آبکاری و پوشش دادن الکتریکی فلزات، معمولاً در محیطی آبی انجام می‌گیرد. مشکل اصلی در این محیط، احیاء هیدروژن و تصاعد گاز است که علاوه بر کاهش بازدهی جریان، مشکل تندی هیدروژنی را نیز بوجود می‌آورد. این مشکل با منفی‌تر شدن پتانسیل احیاء فلز حادتر شده و ممکن است باعث ایجاد اختلال و حتی توقف عملیات گردد. با انتخاب محیطهای غیر آبی مناسب برای عملیات آبکاری، این مشکل را می‌توان حل نمود [۱].

^۱ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۰۲۱-۹۱۸۲۶۲۰، sadrnezh@sina.sharif.ac.ir

^۲ فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۰۲۱-۹۱۸۲۳۸۶

^۳ Complex Nonlinear Least Square

جمع آنچه که از یک محیط مطلوب برای عملیات آبرکاری انتظار داریم عبارتست از: محدوده پتانسیل پلاریزاسیون وسیع^۱ برای حلال، هدایت الکتریکی بالا، دمای کاری پایین، هزینه کم، حل‌کنندگی یونهای فلزی بالا، بازدهی جریان بالا و عدم آلوده سازی محیط زیست [۲]. حلالهای آروماتیک به دلیل پایداری شیمیایی قابل توجه، محدوده پتانسیل پلاریزاسیون وسیع (در حدود ۴V)، نقطه جوش بالا و قیمت کم از دیر باز مورد توجه الکتروشیمی‌دانها 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 دارای هدایت الکتریکی بالا مثل دی‌متیل فرامید و دی‌متیل سولفواکسید که با فلزات واسطه تشکیل کمپلکسهای پایدار شدیداً دونور^۲ 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.

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 آبرکاری الکتریکی، دست یافت [۴]. 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 احیا ناشناخته‌ای دارند که برای کنترل دقیق ترکیب رسوب می‌بایست شناسایی و تعیین شوند. همچنین در رابطه با شیمی کثوردیناسیون فلزات واسطه در این حلالها اطلاعات ناچیزی در دسترس می‌باشد و ساختار کمپلکس بوجود آمده در حین انحلال Cu^{2+} یا تشکیل Cu^+ در این محلولها هنوز ناشناخته است. در تحقیق حاضر، امکان انجام فرایند آبرکاری الکتریکی مس در نفتالین مذاب بعنوان یک حلال آروماتیک مورد بررسی قرار گرفته و مکانیزمی برای احیاء دو یون Cu^{2+} و Cu^+ و همچنین تبلور الکتروشیمیایی آنها در این محیط ارائه شده است.

روش تحقیق

کمپلکس مس با ان بوتیل آمین از طریق حل‌سازی کوپریک و کوپروس کلراید همراه با ان بوتیل آمین در محلول پایه نفتالین و تترا بوتیل آمونیوم، $TBABF_4$ ، بعنوان الکترولیت پایه (N) و کوپروس کلراید از طریق احیای جزئی کوپریک کلراید سا

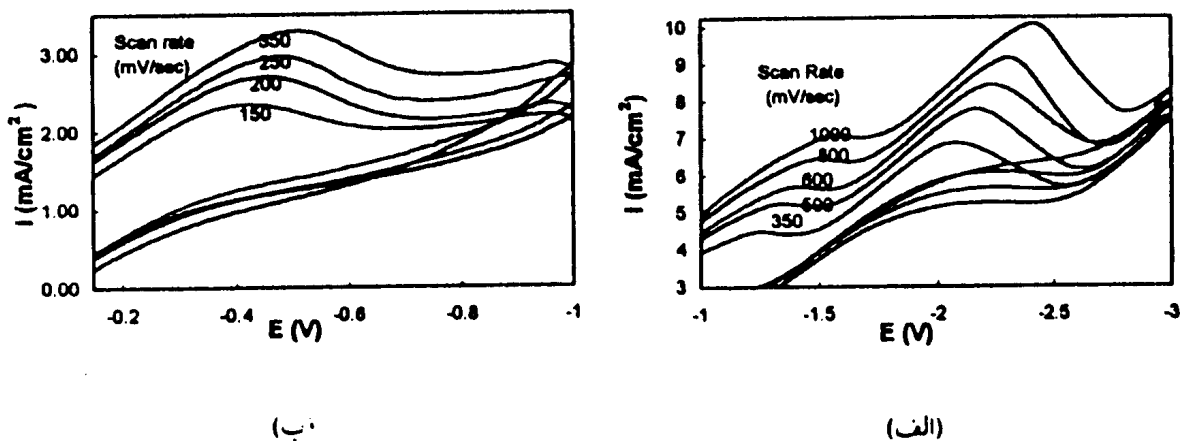
تیوسولفات سدیم در آزمایشگاه بعنوان منبع تأمین یون فلزی استفاده شد. از الکتروده $Ag/AgBF_4$ در محلول $TBABF_4$ (با غلظت $0.5M$) و فانترن (با غلظت 15% مولی) در آنیسول، بعنوان الکتروده مرجع استفاده شد [۵]. از یک تیغه پلاتینی بعنوان الکتروده کمکی^۱ استفاده شد. الکتروده کارگر^۲ به شکل سیم مسی با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت. قبل از هر آزمایش سطح سیم در اسید نیتریک 15 مولار اسید شویی و سپس توسط استن شسته و خشک گردید. به منظور کنترل دمای محلول مورد آزمایش، از یک حمام روغن سیلیکون استفاده شد. دمای حمام مذکور توسط یک گرمکن برقی با دقت $\pm 2^\circ C$ کنترل شد. با استفاده از یک سیستم آبگرد مجهز به یک پمپ برقی، مخزن آبرسد، کندانسور پیرکس سه لایه و شلنگهای ارتباطی رفت و برگشت آب، بخارات متصاعد شده از سطح حمام آبکاری کندها 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 میکروسکپ الکترونی روبشی و آنالیزگر WDX مورد مطالعه و آنالیز قرار گرفت.

نتایج

آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای محلول N حاوی $37.188mM CuCl_2$ ($CuCl_2-N$) در دمای $110^\circ C$ برای مطالعه رفتار Cu^{2+} و حاوی $50.5mM CuCl$ ($CuCl-N$) در دمای $115^\circ C$ به منظور بررسی رفتار Cu^+ استفاده گردید. تأثیر سرعت روبش بر چگالی جریان و ولتاژ منطقه کاتدی در شکل ۱ نشان داده شده است. در ولتاگرامهای سیستم $CuCl_2-N$ دو قله در منطقه کاتدی دیده می‌شود؛ درحالی‌که در سیستم $CuCl-N$ یک قله وجود دارد. ارتفاع قله‌ها، I_p و پتانسیل قله‌ها، E_p تحت تأثیر سرعت روبش قرار دارند. آزمونهای انجام شده براساس روش ذکر شده در مرجع ۸ نشان داد که واکنش در سطح الکتروده در هر دو سیستم برگشت‌ناپذیر است. در اینصورت می‌توان جریان قله را با رابطه زیر به پارامترهای سینتیکی سیستم ربط داد: [۶]

$$I_p = - (2/99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} c_0^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

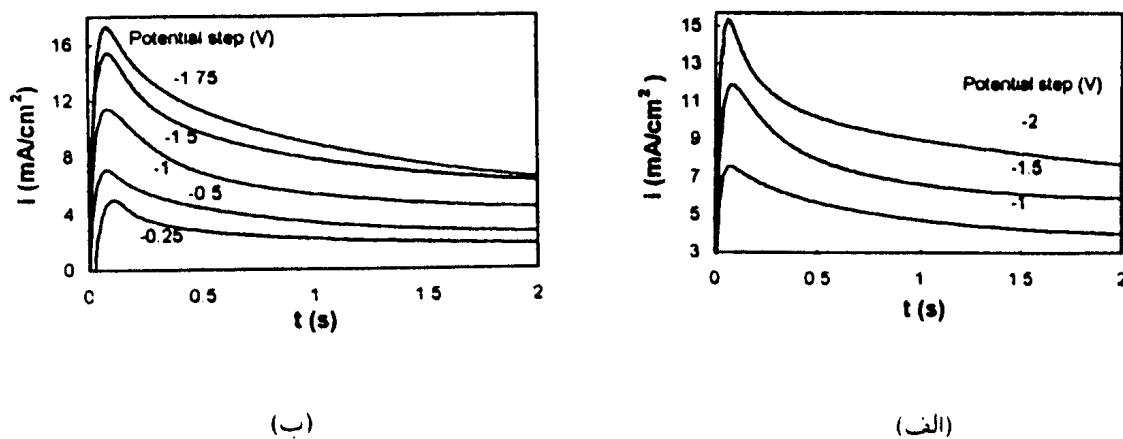
که در آن n_a تعداد الکترونها منتقل شده در مرحله تعیین کننده سرعت، c_0^∞ غلظت جزء الکترواکتیو بر حسب $\mu mol/cm^3$ سرعت روبش پتانسیل، D ضریب نفوذ جزء الکترواکتیو و α_c ضریب انتقال^۳ است. با استفاده از رابطه ۱ مقدار $D = 9/1 \times 10^{-6} cm^2/sec$ با توجه به I_p در قله اول و $D = 3/25 \times 10^{-3} cm^2/sec$ با توجه به I_p در قله دوم برای سیستم



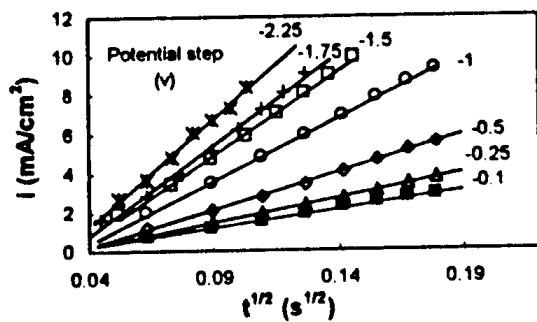
شکل ۱ - تأثیر سرعت روبش بر ولتاگرامهای بدست آمده در سیستمهای (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) CuCl-N .

$\text{CuCl}_2\text{-N}$ بدست می آید. همچنین مقدار $D = 1/45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ با توجه به I_p در سیستم CuCl-N بدست می آید. ثابت سرعت استاندارد با توجه به روابط پیشنهادی [۷] به ترتیب برای واکنش قله اول و دوم در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ برابر با $k^0 = 7/5 \times 10^{-2}$ و $k^0 = 9/8 \times 10^{-2}$ بدست می آید. درحالیکه از محاسبات انجام گرفته برای سیستم CuCl-N ثابت سرعت استاندارد واکنش برابر با $k^0 = 2/9 \times 10^{-2}$ بدست می آید.

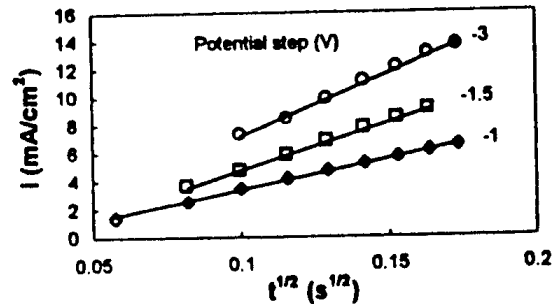
آزمایشهای کروئوآمپرومتری نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در محلولهای مشابه با آزمایشهای ولتامتری چرخهای بصورت نمودارهای جریان-زمان در شکل ۲ ارائه شده است. چنین رفتاری در آزمایشهای کروئوآمپرومتری می تواند ناشی از کنترل سینتیکی جوانه زنی در زمانهای کوتاه و کنترل نفوذی در زمانهای طولانی تر باشد. شیفین و همکارانش [۴] عبارتی را برای جریانهای گذرای ناشی از جوانه زنی و رشد سه بُعدی یک مرکز مجزا بدست آورده اند. البته، در حالت کلی تعداد زیادی از مراکز رشد بر زمینه تشکیل می شود و تأثیر متقابل میدانهای نفوذ، به مسأله پیچیده ای منجر می گردد. تأثیر



شکل ۲ - نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در سیستمهای (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) CuCl-N .



(ب)



(الف)

شکل ۳ - چگالی جریان بر حسب جذر زمان در آزمایشهای کروآمپتری در سیستمهای (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) CuCl-N .

متقابل میدانهای نفوذ در زمانهای بسیار کوتاه را می توان نادیده گرفت. در چنین شرایطی تغییرات جریان با زمان در دو حالت حدی مربوط به جوانه زنی لحظه ای و پیشرونده مراکز رشد مستقیماً با ضرب جریان مربوط به رشد یک مرکز مجزا در چگالی جوانه N_0^1 در حالت جوانه زنی لحظه ای یا $A t$ در - حالت جوانه زنی پیشرونده (بدست می آید. بنابراین ملاک تشخیص، وابستگی زمانی چگالی جریان در زمانهای کوتاه است. چنانچه جوانه زنی لحظه ای باشد، جریان با $t^{1/2}$ و در صورت پیشرونده بودن، جوانه زنی با $t^{3/2}$ متناسب خواهد بود [۹].

به منظور بررسی مکانیزم جوانه زنی، از داده های بدست آمده از قسمت صعودی نمودارها - لحظات آغازین آزمایشها - استفاده شد و منحنیهای چگالی جریان بر حسب جذر زمان رسم شدند. این منحنی ها در شکل ۳ برای هر دو سیستم ارائه شده اند. نتایج بدست آمده از رگرسیون خطی این نقاط نمایانگر مطابقت خوب این داده ها با مدل تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه ای می باشد. به منظور بررسی بیشتر این داده ها از روش پیشنهادی چاریفکر [۸] برای جوانه زنی سه بعدی و تحت کنترل نفوذ استفاده شد.

چاریفکر، درباره تأثیر همپوشانی، بین میدانهای نفوذ یک ردیف تصادفی از مراکز رشد، با استفاده از نظریه مساحت بسط یافته آورامی [۱۰] مطالعاتی انجام داده است. عباراتی را که چاریفکر بدست آورده، با استفاده از مقادیر جریان ماکزیمم، i_m ، در نمودار جریان-زمان و زمان وابسته به جریان ماکزیمم، t_m ، می توان نرمالیزه نمود و معادلات زیر را به ترتیب برای جوانه زنی لحظه ای و پیشرونده بدست آورد:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{1/9542}{t/t_m} [1 - \exp[-1/2564 (t/t_m)]]^2 \quad (2)$$

Normalized ^۲ Nuclet number density ^۱

$$\frac{I}{I_m} = \frac{\sqrt{2254}}{t/t_m} \left[1 - \exp \left[-\sqrt{22367} / (t/t_m)^2 \right] \right]^2 \quad (3)$$

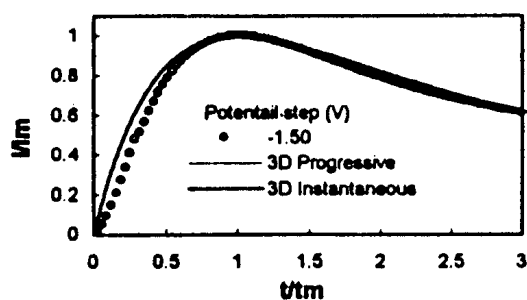
در شکل ۴ معادلات مزبور تحت عنوان جوانه زنی سه بعدی لحظه‌ای و جوانه زنی سه بعدی پیشرونده به همراه داده‌های نرمالیزه بدست آمده از آزمایشهای کروئوآمپرومتری با پله‌های پتانسیل متفاوت رسم شده‌اند. تبعیت سیستم از جوانه زنی لحظه‌ای و کنترل نفوذی فرایند رشد بوضوح از مطابقت خوب داده‌های نظری با اطلاعات تجربی ملاحظه می‌گردد. با افزایش زمان، بدلیل تداخل جریانهای همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ انحراف از منحنی نظری دیده می‌شود.

معادله پیشنهادی چاریفکر برای تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه‌ای و تحت کنترل نفوذ در حالت حدی $N(t \rightarrow 0)$ برابر می‌شود با:

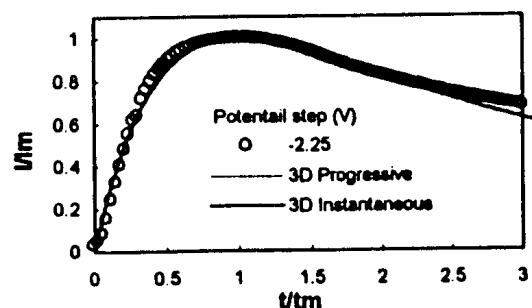
$$I = \frac{zF\pi (\gamma Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4)$$

با استفاده از رابطه فوق و ضرایب رگرسیون خطی، می‌توان N_0 ، دانسیته محلهای جوانه زنی فعال را محاسبه کرد. مقایسه نشان می‌دهد که مقادیر مزبور با گستره گزارش شده ($10^4 < N_0 < 10^6 \text{ cm}^{-2}$) مطابقت خوبی دارد.

آزمایشهای بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بیناب نگاری 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 نرم‌افزار LEVM 7.1 تعیین شدند. شکل ۵ نتایج بدست آمده از آزمایشهای EIS را به همراه امپدانس مدار معادل شیه‌سازی شده، به صورت گرافهای سه بعدی و نایکوئیست نمایش می‌دهند. در فرکانسهای پایین معمولاً یک خط راست با شیب حدود ۰/۵ مشاهده می‌شود که مربوط به امپدانس

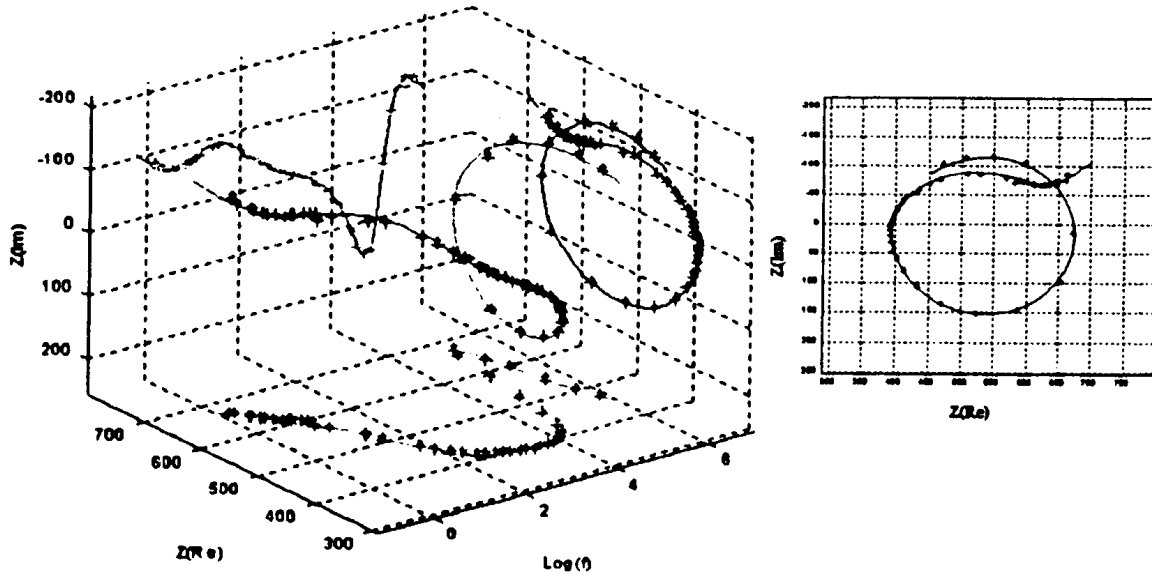


(ب)



(الف)

شکل ۴ - تأثیر پتانسیل و زمان بدون بعد بر چگالی جریان بدون بعد در سیستمهای (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) CuCl-N .



شکل ۵ - نتایج یناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی نایکوئیست در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$.

واربرگ و ناشی از نفوذ یونهای فلزی به سمت سطح کاتد و یا نفوذ لیگاندها در جهت عکس است. با کاهش فرکانس در محدوده 1 KHz تا 100 KHz ، یک حلقه القاء کنایی^۱ در نمودارها ملاحظه می‌گردد. فعال شدن سطح الکترود در اثر اعمال پتانسیل اضافی می‌تواند توجه مناسبی برای این رفتار القایی باشد. این فعال‌سازی می‌تواند ناشی از افزایش سطح در اثر جوانه‌زنی و تشکیل محلهای رشد، و یا در اثر جدایش اجزای بازدارنده‌ای که بر سطح جذب شده‌اند، باشد [۹]. حلقه خازنی مشاهده شده در فرکانسهای حدود 1 KHz تا 10 Hz مربوط به جذب لیگاندهای موجود در سیستم بر روی سطح کاتد می‌باشد. مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی علاوه بر آزمایشهای الکتروشیمیایی انجام گرفته برای مطالعه مکانیزم‌ها و نحوه تشکیل رسوب، از مطالعات میکروسکپی الکترونی روبشی و آنالیز WDX نیز بعنوان تأییدی بر نتایج مزبور استفاده گردید. آنالیزهای انجام گرفته از پوششهای حاصل، خلوص بسیار بالای پوشش را نشان داد. عکسهای میکروسکپی بدست آمده تأییدی بر تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی در نفتالین می‌باشد. همچنین تغییر مورفولوژی رسوب در اثر افزایش پتانسیل اعمالی از حالت کریستالی ریز به ساختار دندردیتی بوضوح ملاحظه گردیدند.

بحث و نتیجه‌گیری

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

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



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

در رابطه با 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 Cu^{+} در محیطهای آبی، معمولاً عدد کثوردیناسیون ۲ استفاده شده است، لذا کمپلکس خطی حاصل مسلماً تحرک بیشتری نسبت به کمپلکس محتمل برای Cu^{2+} خواهد داشت. ضریب نفوذ محاسبه شده برای گونه الکترواکتیو منسوب به Cu^{+} تقریباً چهار برابر ضریب نفوذ گونه الکترواکتیو منسوب به Cu^{2+} می‌باشد. بنابراین عدد کثوردیناسیون کمتر گونه الکترواکتیو منسوب به 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 Cu^{+} می‌باشند، وجود یک قله را نشان می‌دهد. این مسأله حضور یک گونه الکترواکتیو را در محیط مشخص می‌نماید که منسوب به Cu^{+} است. ضریب نفوذ محاسبه شده برای کمپلکس Cu^{+} در این آزمایشها، اختلاف قابل توجهی با مقادیر محاسبه شده در محیطهای حاوی Cu^{2+} دارد که ناشی از تفاوت این دو کمپلکس می‌باشد. علاوه بر این کمپلکس Cu^{+} در محلول حاوی Cu^{2+} یک کمپلکس جذب سطحی شده است.

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



این در حالی است که احتمالاً در محلول حاوی Cu^{+} دو مرحله ابتدایی حذف می‌گردند؛ چرا که محدودیت فضایی حاصل از کمپلکس شدن Cu^{+} و تشکیل کمپلکس $[\text{CuL}_n]^{+}$ با عدد کثوردیناسیون n (احتمالاً ۲) در حدی بیست که از واکنش انتقال

الکترون جلوگیری نماید. بدین ترتیب می توان مکانیزم زیر را برای احیاء Cu^+ در نفتالین متصور شد:



لازم به ذکر است که واکنش های 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 جوانه زنی در این محیطها همانگونه که انتظار می رود تحت تاثیر پتانسیل اضافی اعمالی افزایش یافته و به یک مقدار حدی می رسد. جوانه زنی در این حلال بصورت لحظه ای می باشد و رشد تحت کنترل نفوذ است. با گذشت زمان و تداخل همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ، انحرافات از کنترل نفوذی ملاحظه می شود. نتایج حاصل از اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی در هر دو سیستم نیز با مکانیزم ارائه شده به خوبی مطابقت دارد. روند تغییر مقادیر المانهای محاسبه شده برای مدار الکتریکی معادل با پتانسیل اعمالی بسیار قابل توجه می باشد. در هر دو سیستم با افزایش پتانسیل مقاومت محلول، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و همچنین مقاومت انتقال بار تغییرات ناچیزی داشته اند. 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 می باشد، قابل توجه است. همانطور که اشاره شد ضریب دی الکتریک در حلالهای آروماتیک در حدود ۵ می باشد، در حالی که ضریب دی الکتریک آب ۷۸ است [۱۳]. در سیستم $CuCl_2-N$ ضریب القاکنایی در پتانسیل ۲/۵- ولت یک کاهش ناگهانی را نشان می دهد. این مسأله با توجه به بالا بودن پتانسیل اضافی اعمالی در این پتانسیل احتمالاً ناشی از رشد دندریتی و فعال شدن سطح در اثر تشکیل محلهای رشد جدید می باشد. در سیستم $CuCl_2-N$ یک افزایش ناگهانی در پتانسیل ۲/۵- ولت ملاحظه می گردد. این افزایش نشانگر میزان جذب بیشتر لیگاندها بر روی سطح می باشد. ضریب واربرگ محاسبه شده در همه پتانسیلها برای سیستم $CuCl_2-N$ تقریباً ثابت بوده و از پتانسیل اعمالی متاثر نمی باشد. از آن جایی که ضریب واربرگ با عکس جدر ضریب نفوذ متناسب است. این مسأله کاملاً منطقی به نظر می رسد. در سیستم $CuCl-N$ ضریب القاکنایی با افزایش پتانسیل مطابق با آنچه در ارتباط با سیستم $CuCl_2-N$ ملاحظه شد، کاهش یافته است.

منابع و مأخذ

I- G. Geblewicz, R. J. Potter and D. J. Schiffrin; "Electrodeposition from aromatic solvents",

TRANS. IMF, Vol. 64, pp. 134-136, 1986.

2- R. J. Potter and D. J. Schiffrin; "Electrodeposition from thiocyanates melts", J. ELECTROANAL. CHEM., Vol. 206, pp. 253-264, 1986.

3- A. P. Abbott, T. A. Claxton, J. Fawcett and J. C. Harper; "Tetrakis(decyl)ammonium tetraphenylborate: A novel electrolyte for nonpolar media", J. CHEM. SOC. FARADY TRANS., Vol. 92, No. 10, pp. 1747-49, 1996.

4- A. P. Abbott and D. J. Schiffrin; "Characterisation of solvent properties of aromatic hydrocarbon mixtures", J. CHEM. SOC. FARADY TRANS., Vol. 86, No. 9, pp. 1449-52, 1990.

5- A. P. Abbott, E. E. Long, A. Bettley and D. J. Schiffrin; "Metal deposition from aromatic solvents", J. ELECTROANAL. CHEM., Vol. 261, pp. 449-453, 1989.

6- A. J. Bard, "Electrochemical Methods", John Wiley, NY, 1980.

7- D. K. Gosser; "Cyclic Voltametry Simu. and Anal. of Reac. Mechanism", VCH Pub., NY, 1994.

8- B. R. Scharifker; "Diffusion controlled growth of hemispheres in ordered arrays", J. ELECTROANAL. CHEM., Vol. 458, pp. 253-255, 1998.

9- L. Heerman and A. Tarallo; "Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and exper. for diff. control growth", J. ELECTROANAL. CHEM., Vol. 451, pp. 101-109, 1998.

10- M. Avrami; "Theory of extended area", J. CHEM. PHYS., Vol. 7, pp. 1130-37, 1939.

11- J. R. Macdonald, J. Schoonman and A. P. Lehnen; "The applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data", ELECTROANAL. CHEM., Vol. 131, pp. 77-95, 1982.

12- J. R. Macdonald; "CNLS (Complex nonlinear least squares) immittance fitting program, LEVM Manual", Solarton Group Limited, 1999.

13- D. Holliday and R. Resnik, "Physics", John Wiley, NY, 1978.