

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

KĘSTUTIS PRUŠINSKAS

AUTOKATALIZINIŲ Cu(II) REDUKCIJOS PROCESŲ
TYRIMAS CHEMINIO VARIAVIMO SISTEMOSE
LIGANDAIS NAUDOJANT GAMTINIUS POLIHIDROKSILIUS
JUNGINIUS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius 2013

Disertacija rengta 2007 – 2012 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

TURINYS

1. ĮVADAS	5
2. LITERATŪROS APŽVALGA	10
2.1. Bendrieji autokatalizinės metalų jonų redukcijos dėsniniai	10
2.2. Autokatalizinė Cu(II) redukcija ir formaldehido oksidacija ant vario paviršiaus	17
2.3. Cheminio variavimo tirpalai	20
2.4. Cu(II)–sacharozės kompleksai šarminiuose tirpaluose	22
2.5. Cu(II)–glicerolio kompleksai šarminiuose tirpaluose	23
2.6. Cu(II) kompleksai su kitais polihidroksiliais alkoholiais šarminiuose tirpaluose	25
2.7. Ultragarasas ir jo įtaka metalų dangų nusodinimui	26
3. TYRIMŲ METODIKA	30
3.1. Tirpalai ir jų ruošimas	30
3.2. Elektrodo paruošimas	30
3.3. Vario cheminis nusodinimas	31
3.4. Cu dangos tikrojo paviršiaus ploto matavimas	32
3.5. Voltamperometriniai matavimai	34
3.6. Cheminis variavimas ultragarso aplinkoje	35
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	37
4.1. Cheminio variavimo sistema su ligandu sacharoze	37
4.1.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) ir sacharozės tirpaluose	37
4.1.2. Cheminis vario dangų gavimas sistemoje su ligandu sacharoze	41
4.1.2.1. Cu elektrodo aktyvavimas	41
4.1.2.2. Vario nusėdimo kinetika	41
4.1.2.3. Cu elektrodo mišrusis potencialas	43
4.1.2.4. Cu dangų tikrieji paviršiaus plotai	46
4.1.2.5. Cheminio variavimo tirpalų stabilumas	47

4.1.3. Voltamperometriniai matavimai sistemoje su ligandu sacharoze	48
4.2. Cheminio variavimo sistema su ligandu gliceroliu	53
4.2.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) ir glicerolio tirpaluose	53
4.2.2. Cheminis vario dangų gavimas sistemoje su ligandu gliceroliu	56
4.2.2.1. Cu elektrodo aktyvavimas	56
4.2.2.2. Vario nusėdimo kinetika	57
4.2.2.3. Cu elektrodo mišrusis potencialas	61
4.2.2.4. Cu dangų tikrieji paviršiaus plotai	65
4.2.2.5. Cheminio variavimo tirpalų stabilumas	66
4.2.3. Voltamperometriniai matavimai sistemoje su ligandu gliceroliu	67
4.3. Cheminio variavimo sistemų su kitais ligandais palyginimas	70
4.4. Ultragarso įtaka cheminio variavimo procesams	73
4.4.1. Ultragarso galios nustatymas	73
4.4.2. Ultragarso ir įvairių maišymo būdų įtaka cheminiam variavimui sistemoje su reduktoriumi formaldehidu bei ligandu EDTA	73
4.4.3. Ultragarso įtaka variavimo sistemai su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu sacharoze	78
4.4.4. Ultragarso įtaka variavimo sistemai su reduktoriumi Co(II)/Co(III) pora ir ligandu pentaetilenheksaaminu	82
4.4.5. Ultragarso įtakos įvairioms variavimo sistemoms apibendrinimas	83
IŠVADOS	85
LITERATŪROS SĄRAŠAS	87
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	94
PADĖKA	96

1. ĮVADAS

Terminas besrovis arba cheminis metalų nusodinimas (angl. *"electroless metal plating"*) apibūdina procesus, įgalinančius suformuoti metalų ar jų lydinių su kitais metalais ir nemetalais dangas ant įvairių paviršių, tarp jų dielektrikų, nenaudojant išorinės elektros srovės. Svarbi

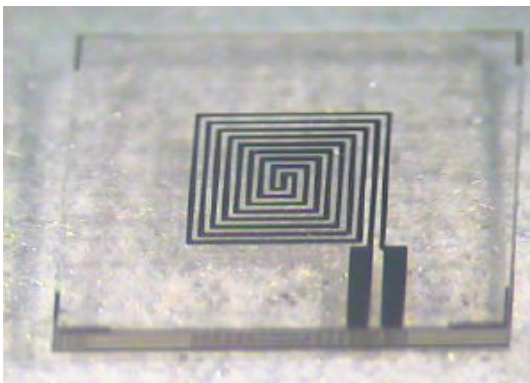


Dekoratyviniai-funkciniai gaminiai

reduktoriaus atžvilgiu.

Autokatalizinės metalų jonų redukcijos sistemos plačiai taikomos funkciniais ir dekoratyviniams tikslams: metalo sluoksnio nusodinimui ant dielektrikų (įvairių plastikų, stiklo), puslaidininkų arba sudėtingos konfigūracijos laidininkų. Toks besrovis metalų nusodinimas naudojamas įvairių dirbinių gamyboje, tarp jų skirtų buičiai, elektrotechnikai ir kitoms sritims.

Metalais padengti plastikiniai gaminiai įgyja dekoratyvesnę išorinę



Temperatūros daviklis. Platina ant stiklo

šių procesų ypatybė yra ta, kad pats nusėdantis metalas yra vykstančios reakcijos katalizatorius, todėl tokie procesai dar vadinami autokataliziniais. Pastarasis terminas taip pat nurodo, kad šiuo būdu gali būti nusodinami tik tam tikri metalai, pasižymintys kataliziniu aktyvumu vieno ar kito

išvaizdą, tampa atsparesni atskirų cheminių medžiagų, šviesos, atmosferos, mechaniniam poveikiui, pasižymi geresniu šiluminiu laidumu, nepraleidžia elektromagnetinių bangų, todėl naudojami apsaugai nuo jų. Jie

gaminami iš pigesnės žaliavos nei pilnai metaliniai gaminiai, kuriuos dažnai praktikoje pakeičia dėl savo mažesnės masės, apdirbimo paprastumo ir galimybės išgauti sudėtingesnės formos gaminius, dėl atsparumo įlenkimams, korozijai, mažesnio laidumo garsui ir šilumai.

Tiriant cheminio metalų nusodinimo sistemas taip pat plačiai analizuojamos metalų kompleksų su įvairiais ligandais sistemos, kurios yra aktualios ir elektrocheminio metalų nusodinimo sistemose. Tinkamų ligandų parinkimas metalų kompleksams suteikia galimybę gauti įvairios struktūros metalų dangas, pavyzdžiui išvystyto paviršiaus. Didelio šiurkštumo dangos reikalingos pagerinti paviršių katalizines, šilumos laidumo savybes.

Metalų autokatalizinė redukcija plačiai taikoma gaminant elektronikoje naudojamas taip vadinamas spausdintines plokštes, ant kurių montuojami elektronikos komponentai, kurių tarpusavio sujungimui naudojami chemiškai, o po to elektrochemiškai nusodinti metalai.

Cheminio (besrovio) variavimo tirpalai, kuriuose reduktoriumi naudojamas formaldehidai, žinomi nuo XX amžiaus vidurio ir, kaip minėta, yra plačiai naudojami praktikoje, tačiau šio objekto tyrimas išlieka aktualus, nes sistema yra sudėtinga – šarminė terpė, hidratuotas formaldehidai (metandiolis), Cu(II) kompleksiniai junginiai su įvairiais ligandais, priedai tirpalų stabilumui bei Cu dangų kokybei pagerinti, tirpaluose galimos įvairiausios pusiausvyros, įskaitant metandiolio deprotonizaciją, Cu(II) kompleksų susidarymą bei sąveiką tarp kitų tirpalo komponentų. Kiekvienas iš veiksnių turi specifinės įtakos ir jų tarpusavio sąveikos dėsninymai dar nėra visiškai ištirti.

Palyginti nauja sritis chemijoje yra ultragarso panaudojimas įvairiuose procesuose. Ultragaras vis plačiau naudojamas ieškant efektyvesnių technologinių sprendimų pramonei. Tačiau ultragarso poveikio cheminėms sistemoms dėsninymai dar nėra vienareikšmiškai ištirti ir suprasti. Siekiant padaryti cheminį metalų nusodinimą

efektyvesniu, pastaruoju metu cheminio metalizavimo procesuose taip pat bandoma taikyti ultragarsą.

Cheminio variavimo proceso tobulinimas sietinas ir su naujų, lengvai regeneruojamų, nekenksmingų aplinkai ir žmogui, nesunkiai gaunamų, ekonomiškai naudingų junginių paieška.

Darbo tikslas: ištirti procesus vykstančius cheminio variavimo sistemose Cu(II) ligandais naudojant gamtinius ekologiškus polihidroksilius junginius – sacharozę ir glicerolį – bei nustatyti ultragarso poveikį cheminio variavimo sistemoms.

Uždaviniai:

1. Apskaičiuoti ir išanalizuoti vario(II) kompleksų su polihidroksiliais junginiais sacharoze bei gliceroliu susidarymo pusiausvyras šarminėje terpėje.

2. Ištirti terpės pH įtaką vario nusėdimo procesui, tirpalų stabilumui cheminio variavimo sistemose reduktoriumi naudojant formaldehidą, o Cu(II) ligandais sacharozę bei formaldehidą.

3. Nustatyti iš minėtų sistemų chemiškai nusodintų dangų paviršiaus šiurkštumą.

4. Atlikti formaldehido anodinės oksidacijos tyrimus ant chemiškai nusodintų vario dangų.

5. Nustatyti ultragarso įtaką įvairioms cheminio variavimo sistemoms.

Darbo naujumas ir aktualumas

Besivystant šiuolaikinei pramonei, technologijoms, augant vartojimui stipriai naudojami aplinkos resursai, taip pat kartu iškyla

problemos dėl šalutinių produktų ir įvairių atliekų. Siekiant sumažinti neigiamą pramonės poveikį aplinkai, ieškoma galimybių naudoti atsinaujinančius energijos ir medžiagų šaltinius, sumažinti žalingą technologijų ir produkcijos įtaką aplinkai, gamybiniai procesai tobulinami siekiant didesnio efektyvumo, siekiama, kad sukurti produktai būtų kuo paprasčiau perdirbami.

Šiame darbe tiriami polihidroksiliai alkoholiai sacharozė bei glicerolis kaip ligandų alternatyvos cheminio variavimo sistemoms reduktoriumi naudojant formaldehidą. Tai yra ekologiškos, biologiškai lengvai suyrančios medžiagos, tačiau jų tinkamumas cheminio variavimo sistemose mažai arba visiškai netirtas. Šiame darbe atlikti šių medžiagų ir vario(II) kompleksų pusiausvyros skaičiavimai, eksperimentai parodantys sacharozės bei glicerolio praktinį pritaikomumą cheminio variavimo sistemose, atlikti įvairūs matavimai, atspindintys sistemų efektyvumą ir tinkamumą. Siekiant papildomai padidinti cheminio variavimo sistemų efektyvumą, tirtas ultragarso poveikis įvairioms sistemoms, jo įtaka vario nusėdimo greičiui ir gautų dangų savybėms.

Ginamieji teiginiai:

Polihidroksiliai alkoholiai – sacharozė ir glicerolis – yra tinkami naudoti ligandais formaldehidinėse šarminėse cheminio variavimo sistemose.

Naudojant ultragarsą cheminiame vario nusodinimo procese keičiasi vario nusėdimo greitis ir gautų vario dangų savybės.

Darbe naudojami sutrumpinimai:

EDTA – etilendiamintetraacto rūgštis

Gl – glicerolis

L – ligandas

M – metalas

Penta – pentaetilenheksaaminas

Red – reduktorius

Ox – oksiduota forma

Sa – sacharozė

UG – ultragarsas

R_f – paviršiaus šiurkštumo faktorius

E_m – mišrus potencialas

E_p – pusiausvirasis potencialas

ΔE – viršitampis

S_R – realus elektrodo paviršiaus plotas

S_G – geometrinis elektrodo paviršiaus plotas

v_G – vario nusėdimo greitis geometriniam paviršiaus plotui

v_R – vario nusėdimo greitis realiam paviršiaus plotui

j_G – srovės tankis geometriniam elektrodo plotui

j_R – srovės tankis realiam elektrodo plotui

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Bendrieji autokatalizinės metalų jonų redukcijos dėsniumai

Cheminio metalų nusodinimo sistemose dažniausiai naudojami reduktoriai yra formaldehidai, hidrazinas, hipofosfitas, tetrahidridoboratas ir kt., tai yra, medžiagos, kurių molekulėse yra jungtis tarp vandenilio ir anglies, azoto, fosforo arba boro atomų [1-4]. Rečiau reduktoriais naudojami žemesnio oksidacijos laipsnio metalų jonai [5 - 9]. Cheminės metalizacijos tirpalus sudaro nusodinamo metalo jonai (M^{n+}), ligandas (L) ir reduktorius (Red), bei įvairūs (buferuojantys, stabilizuojantys, greitinantys ir t.t.) priedai. Bendra metalo jonų redukcijos reakcija gali būti aprašyta (1) lygtimi [3, 4, 10, 11]:

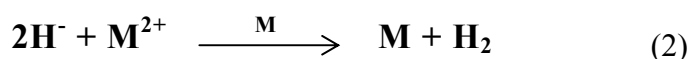


Atsižvelgiant į procesų, vykstančių autokatalizinės metalo jonų redukcijos ant paviršiaus sudėtingumą, šiuo metu nėra nustatyti tikslūs visų autokatalizės proceso metu vykstančių stadijų mechanizmai. Esami duomenys leidžia nustatyti tik kai kuriuos proceso elementus. Vienu iš svarbiausių klausimų lieka redukcijos proceso lokalizacija ant metalo paviršiaus, tai yra katalizės priežastys. Nagrinėjant procesą paprastai jis suskirstomas į paprastesnes reakcijas, stadijas, iš kurių vienos ar kelių vyksmui reikalingas katalizinis paviršius [2, 4].

Yra trys teorijos aiškinančios autokatalizinės metalų jonų redukcijos ant paviršiaus procesus.

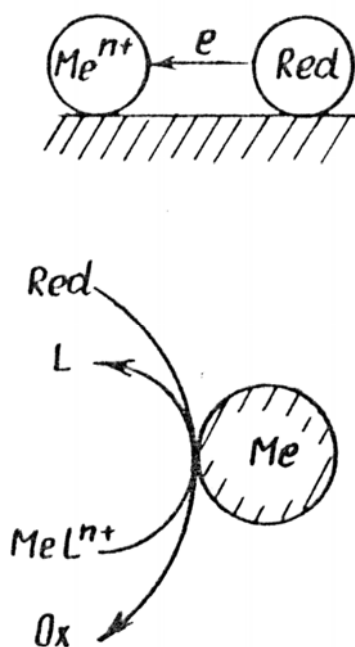
Pirmoji teorija proceso lokalizaciją ant katalizinio paviršiaus aiškina tuo, kad tik ant paviršiaus iš reduktoriaus išsiskiria aktyvus tarpinis produktas – vandenilinis junginys, o po to betarpiškai redukuojasi metalo jonai. Iš pradžių buvo manoma, kad toks junginys –

tai vandenilis, dabar manoma, kad tai hidrido jonai H^- arba sudėtingesnis metalo hidrido tipo junginys. Prielaida, kad vandenilis gali būti tarpinis junginys nesutampa su atliktais bandymais, kai nikelis buvo redukuojamas tetrahidroboratu arba hipofosfitu su deuterio atomais, o variavimo atveju šią prielaidą sunku suderinti su proceso stochiometrija ir su tuo faktu, kad nesant $Cu(II)$ vandenilis iš formaldehido neišsiskiria visiškai. Hidridinė hipotezė atitinka šiuos faktus tuo atveju, jeigu laikysime, kad metalo jonų redukcijos reakcijoje hidrido jonas H^- oksiduojasi iki H_2 :



Tiesioginių H^- jono kaip tarpinio junginio egzistavimo daugumoje metalizavimo sistemų įrodymų nėra. Nustatyta, kad kai kuriais $Cu(II)$

redukcijos borhidridu atvejais, procesas vyksta per tokio tarpinio junginio kaip vario hidridas nusėdimą, antra vertus, ir tokiai sistemai toks mechanizmas nėra universalus ir įmanomas tik tam tikromis sąlygomis, o kitais atvejais procesas vyksta pagal susijusių elektrocheminių reakcijų mechanizmą [2, 4].

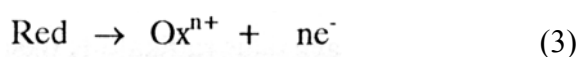


1 pav. Metalo jono redukcijos paviršiuje schema pagal tarpinių kompleksų susidarymo mechanizmą

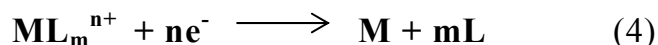
Kita proceso aiškinimo kryptis naudoja žinomą homogeninių metalo jono oksidacijos-redukcijos reakcijų tirpaluose mechanizmą, kuris apima tarpinių kompleksų susidarymą. Manoma, kad susidaro kompleksinio metalo jono ir reduktoriaus mišrus

kompleksas ir vyksta vidinis-molekulinis oksidacijos-redukcijos procesas ant katalizatoriaus paviršiaus susidarant laisvam metalui ir kitiems reakcijos produktams. Metalizacijos tirpaluose susidaro metalo jono kompleksai su ligandais, kur tarp ligandų galimas ir reduktorius, pavyzdžiui Ni(II) su hidrazinu. Tačiau nėra įrodymų, kad katalizinės redukcijos procesas vyksta būtent dalyvaujant koordinuotoms reduktoriaus molekulėms. Detalesnis vienos iš tokių sistemų nagrinėjimas (nikeliavimo tirpalo su hidrazinu kaip reduktoriumi) parodė, kad kompleksinio Ni(II) junginio su hidrazinu tirpale nesant didelio laisvo hidrazino kiekio, nikelio nusodinimo procesas visai nevyksta, tai yra nagrinėjamas proceso mechanizmas nerealizuojamas. Toks metalo redukcijos mechanizmas labiau tikėtinas vykstant homogeninei metalo redukcijos reakcijai pradinėje stadijoje ir iškrentant metalui visame tūryje (1 pav.) [2, 4, 6].

Trečia kryptis, kurios labiausiai laikomasi tiriant metalų nusodinimo procesus [1-4, 6, 12], nagrinėja autokatalizines reakcijas remdamasi tuo, kad jos vyksta pagal atskirų tarpusavyje susijusių parcialinių (dalinių) elektrocheminių reakcijų mechanizmą (2 pav.) – reduktoriaus anodinės oksidacijos:



ir metalo jono katodinės redukcijos:

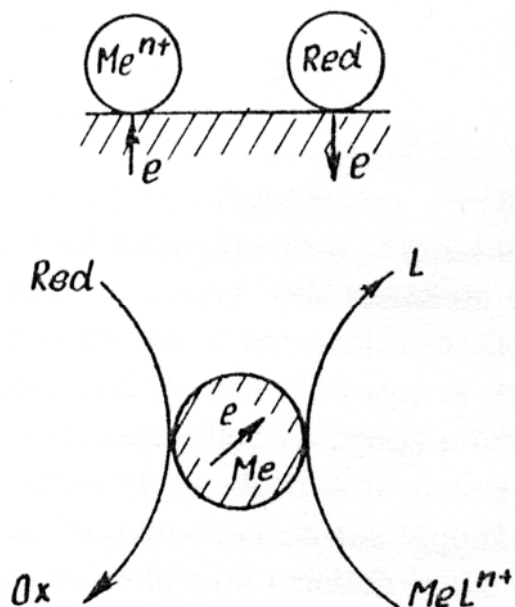


Šiuo metu panašiu mechanizmu bendrai priimta aiškinti elektrocheminę metalų koroziją. Pagrindine varomąja katalizinio proceso jėga šiuo atveju laikoma anodinė reduktoriaus oksidacija – ji sukuria pakankamai didelį neigiamą potencialą tam, kad vyktų metalo jonų

redukcija. Kadangi reduktoriaus anodinės oksidacijos greitis priklauso nuo elektrodo metalo savybių, tai ir viso proceso greitis nulemiamas elektrokatalizinėmis metalo savybėmis anodinės oksidacijos atžvilgiu. Tad nagrinėjamas autokatalizinis procesas yra elektrokatalizės atvejis (elektrodinių reakcijų pagreitinimas veikiant elektrodui).

Formaliai katalizinį procesą, vykstantį parcialinių elektrocheminių reakcijų keliu, galima nagrinėti kaip vieną iš atvejų, kuomet aktyvaus tarpinio produkto vaidmenį atlieka elektronai. Elektronai gali lengvai

judėti katalizatoriumi, todėl katalizinė reakcija vyksta ne dėl tiesioginio dalelių kontakto ant katalizatoriaus paviršiaus, o keičiantis “anoniminiais” elektronais metalo paviršiuje.



2 pav. Metalo redukcijos paviršiuje schema pagal susijusių parcialinių elektrocheminių reakcijų mechanizmą.

Iš čia seka unikali galimybė modeliuoti katalizinį procesą, sulyginant tarpusavyje susijusių elektrocheminių reakcijų greičius.

Pagal elektrocheminio mechanizmo teoriją, vykstant anodinei ir katodinei reakcijoms atviros grandinės sąlygomis nusistovi mišrus elektrodo potencialas (E_m), kuriam esant katodinės ir anodinės parcialinių

reakcijų greičiai yra lygūs. Pagal šią mišraus elektrodo potencialo teoriją, tokiose sistemose elektrocheminio proceso sukelta elektros srovė, matuojama keičiant elektrodo potencialą, visada yra dviejų parcialinių reakcijų algebrinė suma. E_m vertė priklauso nuo abiejų elektrocheminių reakcijų kinetinių parametrų. Veiksniai, didinantys vienos iš reakcijų greitį, lems ir kitos reakcijos pagreitėjimą [1-4, 6, 13].

Elektrocheminiai katalizinio metalų nusodinimo tyrimai parodė, kad elektrocheminis reakcijos mechanizmas realizuojamas praktiškai visose cheminio metalizavimo sistemose. Realiose sistemose elektrocheminės reakcijos nėra paprastos – jos vyksta keliomis stadijomis ir jų nustatymas yra komplikuoatas.

Elektrocheminis mechanizmas leidžia naudoti elektrocheminius metodus, tyrinėjant autokatalizinę metalų jonų redukciją ant paviršiaus. Dėl katodinės ir anodinės reakcijų poveikio viena kitai, negalima lyginti duomenų gautų vykstant abiems reakcijoms vienu metu ir duomenų gautų tiriant kiekvieną reakciją atskirai.

Tyrimai parodė, kad elektrocheminis mechanizmas daugeliu atveju vyksta sudėtingiau, dėl reakcijų tarpusavio sąveikos – nėra tiesioginio procesų kinetikos adityvumo. Išskiriami trys galimi sąveikos variantai [4]:

- 1) paprasčiausia kinetiškai nepriklausomų reakcijų sąveika;
- 2) tarpusavyje susijusios elektrocheminės reakcijos lėtina viena kita;
- 3) viena arba abi elektrocheminės reakcijos pagreitėja, esant tarpusavio sąveikai.

Pirmasis sąveikos variantas nustatytas tik nedaugeliui atvejų – nikelio redukcijos hidrazinu, paladžio – formaldehidu. Šiai grupei taip pat priskiriamos sistemos, kuriose atskirų elektrocheminių reakcijų sąveika vyksta dėl sąlygų kitimo vykstant masių mainams, pavyzdžiui, redukuojant varį borhidridu kai kuriose tirpaluose katodinis vario nusėdimas pagreitėja 2-3 kartus dėl vykstančio tirpalo maišymo anodinio borhidrido oksidavimo metu išsiskiriančio vandenilio burbuliukais.

Antrasis sąveikos atvejis – lėtinamasis poveikis – labiausiai tikėtinas, kai vykstant elektrocheminėms reakcijoms kartu ant to paties paviršiaus galimas, pavyzdžiui, katalizatoriaus paviršius padengimas adsorbuotais reagentais, tarpiniais arba šalutiniais reakcijos produktais.

Trečiasis sąveikos tipas pasitaiko dažniausiai. Jis būdingas cheminio metalizavimo variu, nikeliu, kobaltu sistemoms. Dažniausiai

stebimas katodinės reakcijos, t.y. metalo jonų redukcijos pagreitinėjimas esant sąveikai su anodiniu procesu, lyginant atskirai vykstančias katodinę ir anodinę reakcijas. Labiausiai tikėtina pagreitinėjusio katodinio proceso priežastis yra ta, kad tuo pat metu oksiduojantis reduktoriui vyksta katalizatoriaus paviršiaus pakitimai dėl tarpinių ar galutinių reduktoriaus oksidacijos produktų. Taip pat yra stebimas ryšys tarp katodinės reakcijos pagreitinėjimo ir anodinės reakcijos intensyvumo.

Mišraus potencialo teorija neadityvumo efekto nepaaiškina, tačiau, nepaisant to, ji leidžia išvelgti bendrus autokatalizinių procesų dėsningumus, nagrinėti naujų procesų vyksmo galimybę, apskaičiuojant parcialinių reakcijų pusiausvirovius potencialus bei kitus parametrus.

Nepaisant didelės cheminės metalizacijos procesų įvairovės, galima išvelgti ir šiuos bendrus bruožus [2, 4]:

- 1) dažniausiai metalai nusėda kartu išsiskiriant vandeniliui;
- 2) chemiškai nusodinami metalai pasižymi kataliziniu aktyvumu įvairiose hidrinimo-dehidrinimo reakcijose;
- 3) cheminės metalizacijos tirpalai termodinaminiu požiūriu turėtų būti nestabilūs, pagal apskaičiuotus katodinės ir anodinės parcialinių reakcijų formaliuosius potencialus, metalo jonai turėtų būti redukuojami tirpalo tūryje;
- 4) medžiagos, kurios stabdo (nuodija) hidrinimo-dehidrinimo reakcijas, yra naudojamos kaip priedai, stabilizuojantys cheminės metalizacijos tirpalus.

Tuo remiantis van den Meerakker pasiūlė vieningą visiems reduktoriams, turintiems jungtį elementas-vandenilis (R-H), stadijinę oksidacijos schemą, kuri apibendrinta [6]:

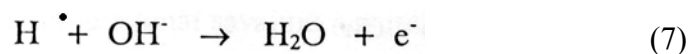
- 1) metalo katalizuojamas dehidrinimas (vandenilio atskilimas)



- 2) susidariusio ant metalo paviršiaus radikalo R oksidacija



- 3) priklausomai nuo metalo prigimties, susidariusio vandenilio atomų oksidacija



arba jų rekombinacija

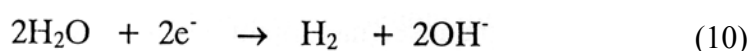


Galimi katodiniai procesai, pagal van den Meerakker, yra:

- 1) metalo jonų redukcija



- 2) vandenilio jonų redukcija



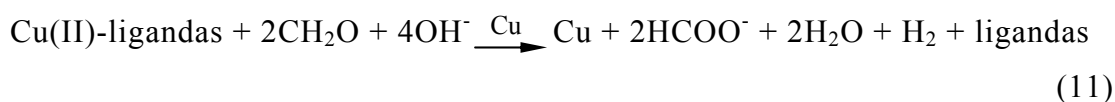
- 3) kai kuriais atvejais, paties reduktoriaus RH arba tarpinio radikalo R redukcija, pvz., hipofosfito jonų redukcija iki fosforo arba tetrahidridoborato jonų iki boro, susidarant lydiniams Me-P arba Me-B.

Tokiu būdu bendrą cheminės metalizacijos procesų greitį lemia anodinės reduktoriaus oksidacijos greitis (elektronų šaltinis), savo ruožtu priklausantis nuo pirmosios (katalizinio vandenilio atskilimo) stadijos greičio. Kartu ši schema paaiškina, kodėl cheminiu būdu galima nusodinti tik kai kurių metalų dangas, kodėl reakcija vyksta tik ant katalizatoriaus paviršiaus, nevykdama žymesniu mastu tirpalo tūryje [1 - 4, 6, 12].

2.2. Autokatalizinė Cu(II) redukcija ir formaldehido oksidacija ant vario paviršiaus

Vienas iš plačiausiai praktikoje naudojamų cheminės metalizacijos procesų yra autokatalizinė vario(II) jonų redukcija formaldehidu (dekoratyvinės vario dangos, spausdintų plokščių gamyba ir kita) [1 - 4, 6, 12].

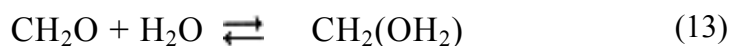
Paprasčiausiu atveju, bendrą Cu(II) redukcijos reakciją reduktoriumi naudojant formaldehidą, galima užrašyti taip:



Tokią reakcijos stochiometriją patvirtina reaguojančių medžiagų (Cu(II) ir formaldehido) sąnaudų ir reakcijos produktų (nusėdusio vario, išsiskyrusio vandenilio ir susidariusio formiato) išeigos santykis. Kiek didesnis formaldehido sunaudojimas reakcijoje aiškinamas lygiagrečiai vykstančiu jo disproporcionavimu į formiatą ir metanolį šarminėje terpėje, vykstant Cannizzar'o reakcijai:

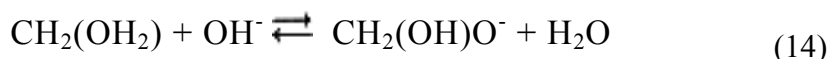


Tačiau bendra reakcijos lygtis (11) neatspindi atskirų procesų, vykstančių oksidacijos-redukcijos metu. Taip pat joje nematyti reakcijoje dalyvaujančio metandiolio, kuris susidaro hidratuojantis formaldehido molekulei vandenyje:



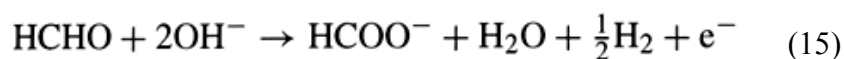
Nustatyta formaldehido hidratacijos (13) pusiausvyros konstanta $2,3 \times 10^3$ [14, 15].

Taip pat (11) lygtyje nematome metandiolio anijono, kuris susidaro deprotonizuojantis metandiolio molekulei šarminiuose tirpaluose. Manoma, kad Cu(II) jonų autokatalizinės redukcijos reakcijoje dalyvauja metandiolio anijonas:



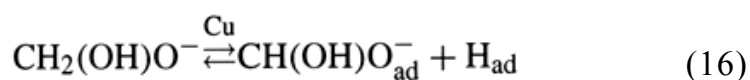
Įvairūs autoriai metandiolio deprotonizacijos (14) konstantą pK pateikia 13,1 - 13,6 ribose [15-18].

Ant katalizinio paviršiaus vykstanti anodinė formaldehido oksidacija aprašoma taip:



Vandenilis skiriasi iš formaldehido. Tai patvirtina atlikti tyrimai, kuriuose buvo naudojamas deuterio indikatorius (deuteruotas formaldehidus arba vanduo). Nustatyta, kad cheminio variavimo metu išsiskiriantis vandenilis susidaro išimtinai iš vandenilio atomų, atskylančių nuo formaldehido molekulės anglies atomų (C-H, C-D jungties). Tai patvirtina van den Meerakker pasiūlytą schemą ir paneigia kai kurių autorių duomenis, neva cheminio variavimo metu išsiskiriantis vandenilis lygiomis dalimis kyla iš formaldehido ir vandens, bei tų duomenų pagrindu pateikiamus cheminio variavimo mechanizmus [4, 6, 12].

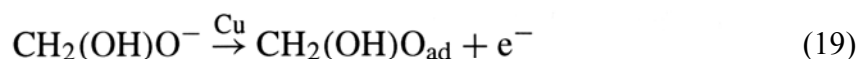
Anodinės formaldehido oksidacijos limituojanti stadija yra metandiolio anijono chemisorbcinė disociacija ant paviršiaus:



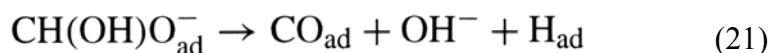
po to perkeliamas neigiamas krūvis ir vyksta vandenilio rekombinacija:



Galima ir kitokių C-H jungties skilimo, reakcijų seka:



(16) reakcijoje susidaręs adsorbuotas tarpinis junginys gali dehidrintis esant neigiamam potencialui ir atvirai grandinei:



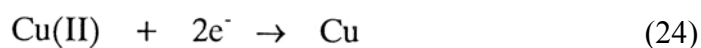
o katalizatorių nuodijantis CO_{ad} sujungiamas reakcijoje



Šių reakcijų seka apibūdina katalizinę formaldehido oksidaciją:



Šios reakcijos vyksmas buvo pagrįstas atliktais matavimais ir diferencinės elektrocheminės masių spektroskopijos duomenimis [19 - 21]. Tuo tarpu katodiniame procese redukuojasi Cu(II) iki Cu, pasidengiant paviršiui metaliniu variu:



2.3. Cheminio variavimo tirpalai

Vario(II) jonų redukcija formaldehidu žinoma jau nuo XIX amžiaus pabaigos. Vystantis radioelektronikos pramonei, remiantis minėta reakcija, cheminis variavimas buvo pradėtas naudoti pramonėje XX amžiaus viduryje, visų pirma, spausdintų plokščių gamyboje. Kadangi formaldehidinį cheminio variavimo tirpalą pramonei pirmasis pasiūlė Wein, todėl jis vadinamas Wein'o tirpalu [2, 4].

Plačiau pradėti naudoti ir kiti reduktoriai (natrio hipofosfitas, hidrazinas, natrio tetrahidridoboratas), kuriuos susistemino van den Meerakker [4]. Praktikoje cheminiam variavimui šie reduktoriai nėra plačiai pritaikomi. Cheminis variavimas formaldehidiniuose tirpaluose vis dar plačiai naudojamas dielektrikų metalizavimui.

Autokatalizinės vario jonų redukcijos tirpalai susideda iš Cu(II) jonų, ligando, reduktoriaus ir stabilizuojančių priedų. Svarbus tirpalo komponentas yra ligandas, kuris suriša vario jonus į pakankamai stiprų kompleksą, neleidžiantį iškristi Cu(OH)₂ nuosėdoms šarminėje terpėje. Ligandais dažniausiai naudojami kompleksonai (polidentatiniai ligandai sudarantys chelatinis (ciklinis) kompleksus su metalų jonais): EDTA (etilendiamintetraacto rūgštis), CDTA (cikloheksandiamintetraacto rūgštis), kvadrolas ir kt., vyno rūgščių izomerų druskos ir kai kurie kiti polikarboksiliniai junginiai [22-25]. Dar vienas būtinas komponentas yra stabilizuojantys priedai, naudojami cheminio variavimo proceso inhibavimui tūryje ir jo lokalizacijai ant katalizinio paviršiaus. Priedais gali būti medžiagos stabdančios metalinio vario susidarymą tūryje ir nereaguojančios su pagrindiniais minėto tirpalo komponentais. Kaip stabilizuojantys junginiai naudojami heksacianoferatai, karbonatai, nikelio druskos, tiokarbamidas, polietilenglikolis ir pan. [4].

Autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu vyksta tik šarminėje terpėje, pavyzdžiui, kambario temperatūroje pH turi būti ne

mažesnis nei 11. Aišku, kad tokiomis sąlygomis Cu(II) jonai turi su ligandais sudaryti kompleksus, kurie, visų pirma, neleistų iškristi į nuosėdas Cu(OH)₂. Žinant, kad Cu(OH)₂ tirpumo sandauga $\sim 10^{-18}$, galima apskaičiuoti, kad laisvų, nesukompleksintų Cu(II) jonų koncentracija neturi viršyti 10^{-12} - 10^{-18} mol/l, kai tirpalo pH atitinkamai lygus 11 – 14 [2, 4].

Kitas reikalavimas ligandams – jie neturi neigiamai veikti dangos morfologijos, gadindami jos išvaizdą, spalvą. Taip pat turi būti vienas iš tirpalo stabilumą užtikrinančių faktorių, t.y. neleisti susidaryti metaliniam variui tirpalo tūryje. Žinoma, kad egzistuoja ryšys tarp tirpalo stabilumo ir Cu(II) kompleksų patvarumo - kuo patvaresnis kompleksas, tuo stabilesnis tirpalas [22, 23].

Be to, ligandai neturėtų reaguoti su reduktoriumi (CH₂O). Šiuo atveju negalima naudoti cianidų, pirminių ir antrinių aminių.

Ligandai taip pat neturėtų būti anodinės CH₂O oksidacijos inhibitoriais, t.y. neturėtų būti autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos reakcijos kataliziniais nuodais. Todėl šarminiuose formaldehidiniuose cheminio variavimo tirpaluose ligandais negalima naudoti cianidų, tiojunginių, heterociklinių azoto junginių ir pan.

Iš paprasčiausių neorganinių ligandų iki šiol pasiūlyti tik OH⁻ jonai; didelės koncentracijos šarmų tirpaluose susidaro Cu(OH)₄²⁻ kompleksas. Tačiau šie tirpalai yra labai nestabilūs, todėl ligandais naudojami tik sudėtingesni organiniai junginiai.

Praktikoje cheminiam variavimui plačiausiai naudojamas EDTA, nes pasižymi geromis chelatinių kompleksų su Cu(II) sudarymo savybėmis palyginti plačiame pH verčių intervale [4].

Tačiau EDTA naudojimas ligandu nėra pageidautinas ekologiniu požiūriu, juo teršiama aplinka. EDTA formuoja patvarius, sunkiai suyrančius kompleksus su sunkiaisiais metalais, kurie yra judrūs aplinkoje, be to padidina bendrą azoto kiekį vandenyje. Todėl aktualiu klausimu tampa paieška alternatyvių kompleksinių junginių, tinkamų

cheminiam variavimui, kurie lengvai biologiškai suirtų ir mažiau terštų aplinką. Pavyzdžiui, kaip alternatyvūs ligandai gali būti naudojami natūralūs polihidroksiliai junginiai: polihidroksiliai alkoholiai (pvz. glicerolis, ksilitolis, manitolis, sorbitolis), neredukuojantys disacharidai (sacharozė) [10], taip pat citratai [26], tartratai [27].

2.4. Cu(II)–sacharozės kompleksai šarminiuose tirpaluose

Sacharozė – disacharidas, sudarytas iš α -D-gliukozės ir α -D-fruktozės molekulių, sujungtų $\alpha(1-2)$ glikozidine jungtimi. Ši jungtis susidaro tarp dviejų anomerinių anglies atomų. Molekulė negali pereiti į atviros grandinės formą, negali atsirasti laisva aldehidinė grupė, todėl sacharozei nebūdingos redukcinės savybės [28].

Literatūroje nurodoma, kad įvairūs vario(II) kompleksai su sacharoze (Sa) vandeniniuose tirpaluose susidaro tik šarminėje terpėje, kuomet pH vertė viršija 9 [19-21, 29]. Esant mažesnėms pH vertėms Cu(II) nevisiškai sujungiamas į kompleksus netgi esant sacharozės pertekliui viršijančiam Cu(II) koncentraciją 500 - 1000 kartų, todėl stebimas Cu(OH)₂ nuosėdų susidarymas. [20, 21] nurodyta, kad nuo sacharozės šarminiuose tirpaluose atskyla vienas H⁺, pK_a = 12,43. Susidaręs Sa⁻ anijonas jungiasi į kompleksus su Cu(II) ir OH⁻, kurių bendra formulė [CuSa_n(OH)_m]^(n-m-2), čia n = 1, 2; m = 1, 2, 3; n + m = 3, 4. Pagal atliktus skaičiavimus ir eksperimentinius duomenis nurodyti šie galimi kompleksai: CuSa(OH)₂⁻, CuSa(OH)₃²⁻, CuSa₂(OH)₂²⁻ su atitinkamomis kompleksų patvarumo konstantų logaritmų vertėmis: 17,6, 19,4, ir 19,6. Cu(II) gali būti koordinuotas su abiem sacharozės jonizuotais ar nejonizuotais, gliukozės ar fruktozės struktūriniais vienetais. CuSa₂(OH)₂²⁻ kompleksas gali būti suformuotas su fruktozės C(1)-OH ir gliukozės C(6)-OH grupėmis. [30] darbe nurodoma, kad be minėtų kompleksų gali egzistuoti ir kiti. Duomenys [29, 30] darbuose

gauti remiantis poliarografiniais ir spektrofotometriniais tyrimais bei galimos geometrijos nustatymu, naudojant molekulių modelius, čia taip pat apskaičiuoti kompleksų difuzijos koeficientai.

[31] darbe remiamasi titrimetrinės analizės ir spektrofotometrijos duomenimis. Jame nurodoma, kad šarminiuose tirpaluose nuo sacharozės pradžioje atskeliamas vienas H^+ , $pK_{a1} = 12,37$, o didėjant šarmingumui nuo Sa^- atskeliamas antras H^+ susidarant Sa^{2-} , $pK_{a1,2} = 25,61$. Daroma prielaida, kad šarminiame $Cu(II)$ ir sacharozės tirpale gali susidaryti šie kompleksai: $CuHSa^+$, $CuSa$ ir $CuSa(OH)^-$.

2.5. $Cu(II)$ –glicerolio kompleksai šarminiuose tirpaluose

Duomenų apie glicerolį (1,2,3-propantriolį) kaip apie ligandą cheminio variavimo sistemose nėra daug. Glicerolio panaudojimas elektrocheminio vario nusodinimo tirpalui aprašytas [32], plačiau glicerolio naudojimas šarminiuose besrovio variavimo tirpaluose aprašytas [33-36] darbuose.

Cheminio vario nusodinimo kinetika tirta pH srityje nuo 12,2 iki 13,3 tirpaluose, kurių sudėtyje 0,028 mol/l $Cu(II)$, 0,31 mol/l formaldehido ir įvairios koncentracijos glicerolio 20 °C temperatūroje [36]. Didžiausias vario nusėdimo greitis gaunamas apie 2,1 mg/cm²h, didinant pH stebima vario nusėdimo greičio kritimo tendencija. Autoriai pažymi proceso greičio augimą naudojant maišymą magnetine maišykle. Maišymo įtaka labiau išreikšta esant žemesnėms pH vertėms, pažymima, kad $Cu(II)$ ir formaldehido koncentracijos didinimas taip pat paspartina vario nusėdimo procesą [36].

[33] autoriai tyrė įvairių faktorių įtaką variavimo tirpalų stabilumui kuriuose ligandu naudojamas glicerolis. Daugumoje atveju tirpalai išlieka stabilūs bent vieną dvi valandas, tačiau vėliau prasideda autokatalizinė vario redukcija tirpalo tūryje. Pastebėta, kad tirpalo nestabilumas

padidėja didinant formaldehido koncentraciją ir didėjant glicerolio bei Cu(II) moliniam santykiui. Taip pat nustatyta, kad natrio chloridas veikia kaip efektyvus stabilizatorius tiriamai sistemai. Kinetikos tyrimas 25 °C temperatūroje rodo, kad vario nusėdimo greitis svyruoja nuo 3 iki 6 μm/h, priklausomai nuo tirpalo pH bei Cu(II) ir formaldehido koncentracijų bei praktiškai nepriklauso nuo glicerolio koncentracijos, jei laikomasi to paties glicerolio ir Cu(II) molinių koncentracijų santykio 3,3. Pastebėtas įdomus reiškinys: kuomet į variavimo tirpalą pridedama nuo 0,025 iki 0,10 mmol/l 2,2'-dipiridilo, vario nusėdimo greitis žymiai padidėja – nuo 3 μm/h iki 10 μm/h. Esant didesnėms 2,2'-dipiridilo koncentracijoms vario nusėdimo procesas sulėtėja iki 1 μm/h.

Glicerolis turi tris hidroksi grupes, kurios teoriškai gali būti deprotonizuotos, tačiau nerasta literatūrinių duomenų, kurie rodytų jog gali būti deprotonizuota daugiau nei viena glicerolio hidroksi grupė. Keliuose darbuose aprašoma glicerolio deprotonizacijos pusiausvyros šarminėje terpėje [37-41]. Juose pateikiamos pK_{a1} vertės: 13,99 [37], 14,4 [38], 14,15 [39], 14,76 [40], 14,9 [41]. Pirmos trys nurodytos glicerolio pK_{a1} vertės yra artimos, o paskutiniosios dvi vertės, gautos E. Bottari ir bendradarbių [40-41], palyginus aukštesnės.

Glicerolio gebėjimas ištirpinti vario hidroksidą šarminėje terpėje žinomas nuo devyniolikto amžiaus ir naudotas analizinėje chemijoje. Yra tik keletas publikuotų darbų apie Cu(II) ir glicerolio kompleksų sudėtį ir patvarumą. Pagal [42] šaltinį, vario(II)-glicerolio komplekso sudėtis yra Cu(C₃H₅O₃)⁻, pagal potenciometrinius duomenis komplekso patvarumo konstantos logaritmas (β) yra 12,4. Toks pats molinis santykis, tai yra 1:1, aprašytas [43]. Tuo tarpu pagal [44] šis santykis yra 1:2, o komplekso patvarumo konstantos logaritmas yra 16,9 (poliarografiniai duomenys). Papildomi elektroforezės matavimai parodė, kad kompleksas turi neigiamą krūvį [45].

Detalūs poliarografiniai ir spektrofotometriniai glicerolio sąveikos su Cu(II) jonais tyrimai publikuoti [46]. Juose nustatyta, kad glicerolio gebėjimas

jungtis į kompleksus su Cu(II) priklauso nuo tirpalo pH ir Cu(II) bei glicerolio koncentracijų. Priklausomybė nuo pH yra susijusi su glicerolio deprotonizacija, t.y. su Gl^- anijono susiformavimu, kuris yra pagrindinis ligandas tirtose sistemose ir su OH^- jonų koncentracija, kurie taip pat dalyvauja kompleksų formavime. Tirpių Cu(II)-glicerolio junginių formavimasis stebimas pH vertėms viršijus 10,6 [29]. Ši pH riba taip pat priklauso ir nuo Cu(II) koncentracijos bei glicerolio pertekliaus. Esant glicerolio pertekliui nustatyti du monobranduoliniai vario(II)-glicerolio-hidroksi kompleksai: $\text{CuGl}(\text{OH})_3^{2-}$ ($\log\beta = 20,2$) ir $\text{CuGl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ($\log\beta = 21,1$), šių kompleksų difuzijos koeficientai atitinkamai yra lygus $0,43 \times 10^{-5}$ ir $0,37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, atitinkamai [46]. Cu(II)-glicerolio kompleksų geometrijos nustatymui atliktas modeliavimas, pasitelkiant C.P.K. molekulinis modelius [29]. Padaryta prielaida, kad šarminėje terpėje jonizuojama glicerolio *antr*-hidroksi grupė [47], ir varis(II) gali būti koordinuotas su abiem, t.y. jonizuota ir nejonizuota glicerolio grupėmis. Aptariamas oktaedrinis kompleksų struktūrų su viena ar dviem glicerolio molekulėmis ir OH^- grupėmis susidarymas [29].

Mūsų darbe siekiama ištirti glicerolio panaudojimą anksčiau neaprašytomis sąlygomis, naudojant 0,05 mol/l Cu(II) ir 0,15 mol/l formaldehido koncentracijas, bei glicerolio perteklių, kai $\text{pH} > 12$ ir palyginti rezultatus su jau tirtomis sistemomis, kai naudojami kiti ligandai.

2.6. Cu(II) kompleksai su kitais polihidroksiliais alkoholiais šarminiuose tirpaluose

Šiuo metu kaip alternatyva EDTA yra pasiūlytos dvi cheminių junginių klasės: hidroksipolikarboksilinės rūgštys ir polihidroksiliai alkoholiai.

Vyno rūgštis (2,3-dihidroksibutano dirūgštis) besroviame variavime plačiai aprašyta [2, 47], o vario nusodinimo iš sistemų su tartratais ypatumai

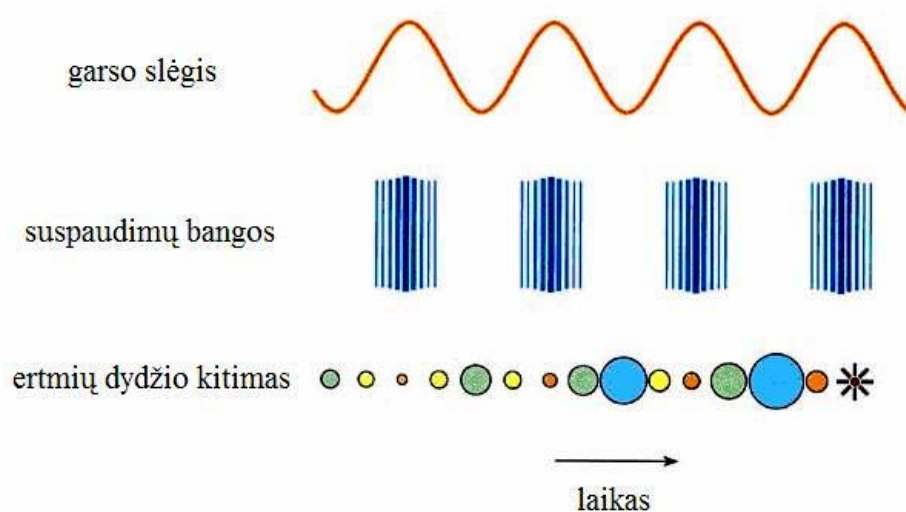
tirti [11, 48] darbuose. Citrinų rūgštis (2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksi rūgštis) kaip ligando panaudojimas cheminio variavimo sistemoje aprašytas [27].

Ksilitolis, D-manitolis ir D-sorbitolis taip pat buvo pasiūlyti kaip ekologiškų ligandų alternatyva variavimo sistemose [49]. Minimi polihidroksiliai alkoholiai pasižymi geromis kompleksinančiomis savybėmis vario(II) jonams šarminėje terpėje kai $\text{pH} > 11,5$. Cheminio variavimo tirpalai, turintys ligandus D-manitolį ir D-sorbitolį, yra stabilūs ir optimaliomis sąlygomis 3 μm vario dangos gali būti nusodinamos per valandą kambario temperatūroje [49]. Potencialus kitų polihidroksilių alkoholių: mezo-eritrolis (4 OH-grupės), adonitolis (5 OH-grupės) ir dulcitolis (6-OH grupės) panaudojimas buvo trumpai apžvelgtas Ohno [50], kuris parodė kad cheminio vario nusėdimo greitis krenta nuo 1,5 iki 0,6 $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$, kai hidroksi grupių skaičius liganduose didėja nuo 4 iki 6.

2.7. Ultragaras ir jo įtaka metalų dangų nusodinimui

Garsas yra suspaudimo ir išsiplėtimo bangos einančios per dujinę, skystą ir kietą fazes. Garsas, kurio virpesių dažnis viršija žmogaus jutimines ribas (daugiau kaip 16-20 kHz), vadinamas ultragarsu (UG). Ultragarso bangos ilgiai yra $10^{-2} - 10^{-5}$ m eilės ir nėra artimi įprastiems molekulių matmenims, todėl ultragaras negali tiesiogiai veikti molekulių ir cheminių reakcijų. Tačiau ultragaras suteikia didelį energijos kiekį cheminėms reakcijoms vykstančioms skystoje fazėje. Tai įvyksta dėl ultragarso sukiamo fizikinio reiškinio vadinamo kavitacija. Kavitacijos reiškinys – tai dinamiškas ertmių (burbuliukų) susidarymas, augimas ir suirimas - implozija (sprogimas į vidų), lydymas aukštų temperatūrų ir didelių slėgių susidarymo. Ertmių suirimas skystyje ir skysčio – kietos fazės riboje skiriasi. Ultragarso bangos, eidamos per skystį stumdo molekulių grupes ir suspaudimo – išsiplėtimo ciklą metu gali suformuoti

tuštumas, kurios susidaro, kai neigiamas slėgis viršija vietines traukos jėgas skystyje. Ertmės paprastai susidaro tokiose skystio vietose, kur yra ištirpusių arba susidarančių dujų nedidelės sankaupos. Ultragarso inicijuotos mikro ertmės absorbuoja ultragarso energiją ir didėja. Pasiekęs kritinį dydį burbuliukas suyra – sprogsta į vidų (esant 20kHz dažniui kritinis dydis yra apie 170 μm) (3 pav.).

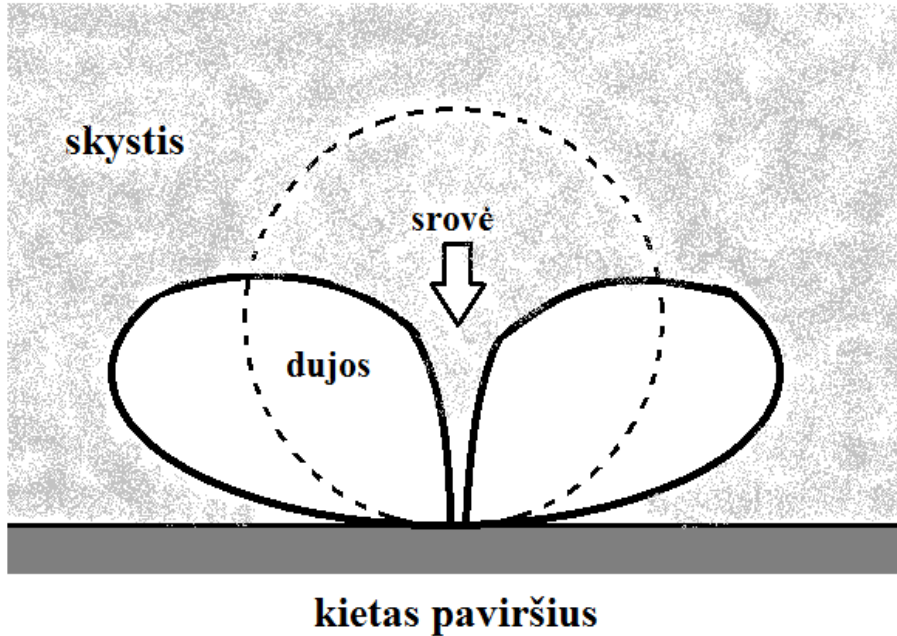


3 pav. Ultragarso sukeliama kavitacija

Suyrant burbuliukui generuojamos aukštos temperatūros ir dideli slėgiai, todėl susidaro specifinės sąlygos turinčios įtakos cheminėms reakcijoms. Susitraukiant ertmei išsiskiria didelis kiekis šilumos, todėl susidaro trumpalaikiai (10^{-6} s) lokalizuoti karšti mikro taškai, kuriuose temperatūra gali siekti 5000 °C, slėgių skirtumas šiuose taškuose apie 1000 atmosferų, atšalimo ir įkaitimo greičiai siekia 109 °C/s. Ertmių suirimas gali būti lydymas nedidelių šviesos pliūpsnių, todėl pasinaudojant spektro emisijos analize galima nustatyti esančią temperatūrą [51-56].

Kavitacijos reiškinys skystio-kieto paviršiaus riboje žymiai skiriasi. Šalia paviršiaus suyrant burbuliukui suformuojama skystio srovė

nukreipta į kietos fazės paviršių, kurios greitis siekia apie 400 km/h (4 pav.) [51, 52].



4 pav. Dujų ertmės suirimas (implozija) riboje skystis-kietas kūnas (punktyrinė linija – dujų burbuliukas prieš imploziją)

Tokie pliūpsniai paviršių veikia milžiniška jėga, todėl paviršius pažeidžiamas susiformuojant aktyviems reakcingiems taškams. Tokie skysčio pliūpsniai nėra sužadinami esant kietai medžiagai miltelių pavidalu (srovės susiformuoja tuomet, kai kietos fazės paviršius keletą kartų didesnis nei kritinis ertmės dydis). Dėl homogeninės kavitacijos skystyje esančios kietos dalelės stipriai susiduria viena su kita, o smūgio metu išsiskyrusios energijos pakanka metalų dalelių susilydimui.

Ultragarso veikiamos organinių junginių bei vandens molekulės gali būti suskaidytos į radikalus (vyksta sonolizė), gaunami naujų neįprastų formų metalų klasteriai, inicijuojama homogeninė katalizė, padidinanti reakcijų greitį šimtus tūkstančių kartų [51-57].

Literatūroje yra aprašyti įvairūs ultragarso panaudojimo atvejai cheminiuose procesuose: organinių junginių sintezėje [57], įvairių gaunamų dangų savybėms keisti, procesų greičiams reguliuoti, pakeisti produktų išėigai ir kt. [58-61]. Ultragarso naudojimas elektrocheminiame bei cheminiame metalų nusodinime aprašomas [62-70]. Daug tyrimų yra atlikta nustatant ultragarso įtaką cheminiam nikelio nusodinimui [71-87], taip pat aprašomas cheminis sidabravimas UG aplinkoje [88-89]. Ultragarso poveikis chemiškai nusodintų kobalto-fosforo dangų magnetinėms savybėms aprašomas [90], tirta UG įtaka morfologinėms Co dangų savybėms darbe [91]. Ultragarso taip pat naudojamas elektrodo aktyvavimo paladžiu procese [92] gaunant tolygesnes smulkiakristalines Pd dangas. Ultragarso panaudojimas cheminiame variavime aprašomas [93-100] darbuose. Tačiau daugumoje darbų apsiribojama atskirais matavimais, kuriuose dažniausiai stebima priklausomybė nuo vieno kintamo parametro, kuriuo būna ultragarso dažnis, ultragarso intensyvumas ar galia, temperatūra arba pH vertė. Literatūriniai duomenys rodo, kad priklausomai nuo pasirinktų sąlygų, panaudojant ultragarso stebimas metalo nusėdimo greičio padidėjimas (iki 50%), nusodintos dangos būna tolygiau pasiskirsčiusios, kompaktiškesnės kristalinės struktūros, lygesniu paviršiumi, mechaniškai ir chemiškai atsparesnės, sumažėja katodinių bei anodinių procesų potencialų vertės (pokytis iki 75 mV), sustiprėja dangų adhezija (iki 3 kartų), padidėja masės pernašos koeficientai (iki 38 kartų), gautų dangų elektrinis laidumas, kinta dangų elementinė sudėtis, poliarizuojamumas, lengviau pasišalina reakcijos produktai, stebima vario nusėdimo proceso pasyvacija UG poveikyje. Autoriai pastebi, kad gauti eksperimentiniai rezultatai sunkiai prognozuojami, duomenys sunkiai paaiškinami remiantis žinomais dėsniniais, priklausomybėmis ir mechanizmais, nes ultragarso įtaka tiek metalų nusodinimo, tiek kitiems procesams mažai ištirta dėl įvairiapusio ultragarso poveikio tirpalams bei paviršiams.

3. TYRIMŲ METODIKA

3.1. Tirpalai ir jų ruošimas

Tirpalai buvo ruošiami iš “Fluka” chemiškai grynų ir analizinio grynumo reagentų. Tirpalų ruošimui naudotas distiliuotas vanduo, o elektrodo tikrojo paviršiaus ploto matavimų tirpalams – tris kartus distiliuotas vanduo.

Tirpalų pH matavimui naudotas jonometras EV-74 su stiklo elektrodu ESL 63-07. Jonometras buvo kalibruotas standartiniais buferiniais tirpalais (pH 7,01, 9,18, 10,01, 13,05) ir paruoštais NaOH tirpalais (0,1, 0,4, 0,75, 1,00 mol/l).

Cu(II) ir CH₂O baziniuose tirpaluose buvo nustatomi jodometrinio titravimo metodu [101].

NaOH tirpalų koncentracija buvo nustatoma titravimo metodu, titruojant HCl tirpalu paruoštu naudojant HCl fiksanalą.

3.2. Elektrodo paruošimas

Cheminio vario nusodinimo tyrimams buvo naudojamas į stiklą įlydytas dvipusis kvadratinis 1x1 cm, 2 cm² geometrinio paviršiaus ploto poliruotos platinos elektrodas, kuris prieš cheminį variavimą buvo elektrochemiškai padengiamas vario sluoksniu rūgščiame variavimo elektrolite (1 mol/l CuSO₄ ir 0,5 mol/l H₂SO₄), srovės tankis 15 mA/cm², dengimo trukmė 20 min naudojant tirpius vario anodus. Po elektrocheminio dengimo elektrodas buvo nuplaunamas distiliuotu vandeniu, džiovinamas ir sveriamas.

Elektrochemiškai variu padengtas ir pasvertas elektrodas buvo 30 s aktyvuojamas rūgščiame HCl (pH ~ 2), 1 g/l PdCl₂ tirpale. Po nuplovimo aktyvuotas vario elektrodas perkeliamas į cheminio variavimo tirpalą cheminiam dengimui ir mišraus potencialo matavimui.

3.3. Cheminis variavimas

Cheminis variavimas, kartu matuojant vario elektrodo mišrųjį potencialą (E_m) buvo atliekamas 50 ml cheminėje stiklinėje su cheminio variavimo tirpalu (įkrova – 0,4 dm²/l). Vario nusodinimas buvo atliekamas termostatuojamose celėse, 20⁰C temperatūroje (termostatas Julabo ED-F12). Cheminio variavimo tirpalo sudėtis: 0,05 mol/l CuSO₄, atitinkama koncentracija pasirinkto ligando, 0,15 mol/l CH₂O ir pridedama 10 M NaOH iki reikiamos pH vertės. pH buvo matuojamas universaliu jonometru EV-74. Atliekant vario cheminį nusodinimą ir matuojant mišrųjį potencialą buvo naudojamas potenciometras H-307, elektrolitinis raktas ir palyginamasis Ag/AgCl elektrodas su sočiu KCl tirpalu. Kiekvienam bandymui buvo naudojamas naujai paruoštas cheminio variavimo tirpalas. Chemiškai padengtas elektrodas nuplaunamas, džiovinamas, pasveriamas ir perkeliamas į elektrocheminę celę tolimesniems vario dangos realaus paviršiaus ploto nustatymui arba voltamperometriniams matavimams.

Pagal elektrodo masių skirtumus prieš ir po cheminio variavimo buvo apskaičiuojamas vario nusėdimo greitis v_G (μm/h) geometriniam elektrodo plotui pagal (25) formulę:

$$v_G = \Delta m \cdot 10000 / (\rho \cdot S \cdot t) \quad (25)$$

Δm – elektrodo masės pokytis (g), ρ – vario tankis (g/cm³), S – elektrodo plotas (cm²), t – laikas (h), 10000 – santykis μm/cm.

3.4. Cu dangos tikrojo paviršiaus ploto matavimas

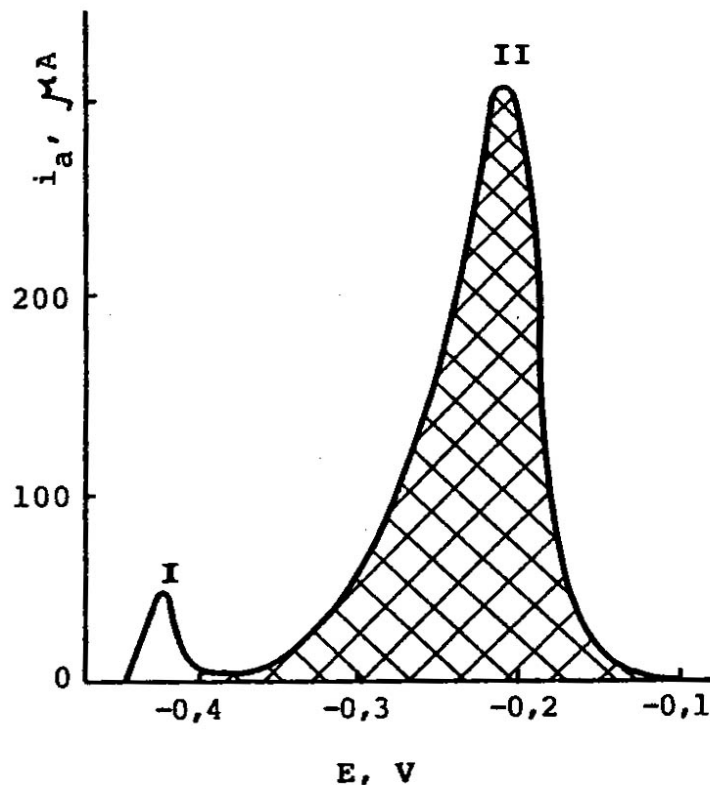
Manoma, kad susijusios parcialinės Cu(II) redukcijos ir formaldehido oksidacijos reakcijos vyksta ant autokataliziniu veikimu pasižyminčio vario paviršiaus, per kurį pernešami elektronai Cu(II) jonams. Formaldehido anodinės oksidacijos greitis (atitinkamai ir viso proceso greitis) priklauso nuo katalizinio paviršiaus ploto. Paviršiaus formavimasis ir jo struktūra priklauso nuo variavimo tirpale naudojamo ligando. Skirtingi ligandai formuoja įvairios polikristalinės struktūros paviršius, taip nulemdami paviršiaus šiurkštumą, tikrąjį paviršiaus plotą (S_R) ir atitinkamai turi įtakos proceso greičiui [11, 12]. Matuojant paviršiaus plotą remtasi Tl monosluoksniu ant vario suformavimu, esant potencialui teigiamesniai už termodinaminį Tl išsiskyrimo potencialą [102].

Didelė paviršiaus nustatymo metodų grupė paremta tam tikros medžiagos monosluoksniu suformavimu ant tiriamo paviršiaus ir vėlesniu šio monosluoksniu pašalinimu (elektrochemiškai oksiduojant arba redukuojant), matuojant atitinkamą elektros srovės kiekį. Ant vario paviršiaus galima suformuoti Tl atomų monosluoksnį, nepasiekus jų termodinaminio išsiskyrimo potencialo (*"underpotential deposition"*). Anodiškai nutirpinant susidariusį monosluoksnį, galima nustatyti Q ir apskaičiuoti tikrąjį vario paviršiaus plotą. Nustačius elektros srovės kiekį, reikalingą monosluoksniui pašalinti arba suformuoti (suintegravus anodinę arba, atitinkamai, katodinę potenciodinaminę kreivę), tikrasis paviršius apskaičiuojamas pagal formulę:

$$S_R = Q/Q_{Tl} \quad (26)$$

čia: $S_{R,Cu}$ - tikrasis Cu elektrodo paviršiaus plotas (cm^2), Q - elektros srovės krūvis (μC), Q_{Tl} - elektros krūvis, reikalingas Tl monosluoksniui suformuoti ant 1cm^2 elektrodo (lygus $112\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Naudojant šį metodą skaičiavimams reikalingos Q (elektros kiekio) vertės buvo nustatomi iš elektrocheminio nutirpinimo kreivių (5 pav.).



5 pav. Talio monosluoksniu elektrocheminio nutirpinimo nuo vario paviršiaus kreivė (užštrichuotas plotas). $[Tl(I)]_0 = 0.001 \text{ mol/l}$, $[Na_2SO_4]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $t = 25^\circ C$. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s [103]

Matavimai buvo atliekami naudojant potenciostatą PI-50-1, programatorių PR-8, dviejų koordinačių saviraštį H-307, termostatuojamoje elektrocheminėje celėje JES-1, temperatūrą palaikant termostatu UH-4, $25^\circ C$ temperatūroje 1 mol/l Na_2SO_4 tirpale, turinčiame 1 mmol/l $TlNO_3$. Deguonies pašalinimui tirpalas buvo deaeruojamas argonu 20 min. Prieš S_R matavimą nuo elektrodo paviršiaus būdavo pašalinamas Cu_2O . Tuo tikslu darbinis vario elektrodas buvo po 5 s išlaikomas $-0,80 \text{ V}$ ir $+0,15 \text{ V}$ potencialuose. Tl monosluoksniu buvo

formuojamas 200 s, esant -0,49 V potencialui. Po to, Tl monosluoksnio nutirpinimui, potencialas buvo skleidžiamas į anodinę pusę iki -0,1 V (skleidimo greitis 50 mV/s). I-asis anodinės srovės maksimumas intervale nuo -0,45 V iki -0,39 V atitinka fazinio metalo nutirpimą, o II-asis maksimumas intervale nuo -0,39 V iki -0,10 V atitinka Tl monosluoksnio nutirpimą. Integruojant II-ojo maksimumo kreivę (5 pav., languotas plotas), buvo apskaičiuojamas krūvis (μC) reikalingas Tl monosluoksnio anodiniam nutirpinimui ir tikrasis vario elektrodo paviršiaus plotas [102].

Paviršiaus šiurkštumo faktorius (R_f), parodantis santykį tarp tikrojo elektrodo paviršiaus ploto ir geometrinio elektrodo ploto, buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R_f = S_R / S_G \quad (27)$$

čia S_G – elektrodo geometrinis plotas, S_R – tikrasis elektrodo paviršiaus plotas.

Po paviršiaus ploto matavimų elektrodas nuplaunamas, nusausinamas ir pasveriamas. Darbe pateikti trijų bandymų aritmetinių vidurkių reikšmės.

3.5. Voltamperometriniai matavimai

Formaldehido anodinės oksidacijos matavimai buvo atliekami naudojant potenciostatą PI-50-1, programatorių PR-8, dviejų koordinačių saviraštį H-307, termostatuojamoje elektrocheminėje celėje JES-1, temperatūrą palaikant termostatu UH-4, 20 °C temperatūroje 0,1 mol/l Na_2SO_4 foniniame tirpale. Deguonies pašalinimui iš tirpalo, per jį 20 minučių buvo leidžiamas argonas, palyginamasis elektrodas – Ag/AgCl su sočiu KCl tirpalu, pagalbinis elektrodas – 5 cm² ploto Pt plokštelė. Potencialas buvo skleidžiamas nuo -1000 mV iki 700 mV

ligandu naudojant sacharozę ir nuo -1000 mV iki 600 mV ligandu naudojant glicerolį. Potencialo skleidimo greitis 5 mV/s.

Visos potencialų vertės pateikiamos standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu.

3.6. Cheminis variavimas ultragarso aplinkoje

Cheminio vario nusodinimo ultragarso aplinkoje tyrimai buvo atliekami ultragarsinėje vonelėje Elma D-78224, naudojant 35 kHz ir 130 kHz dažnių ultragarsą bei skirtingus ultragarso skleidimo režimus: „*normal*“ (normalų), „*sweep*“ (valymo), „*degas*“ (dujų pašalinimo). Priklausomai nuo pasirinkto UG vonelės režimo, du vonelėje esantys UG šaltiniai ultragarsą skleidžia skirtingomis fazėmis. Cheminiai vario dengimai ultragarso aplinkoje atlikti termostatuojamose celėse, 20°C temperatūroje (termostatas Julabo ED-F12).

Skirtingai nei nusodinant varį be ultragarso, sistemose su ultragarsu nebuvo galimybės matuoti elektrodo mišriojo potencialo ir atlikti voltamperometrinius matavimus dėl turimų matavimo priemonių netinkamumo ultragarso aplinkai (ultragarso aplinkoje Lugino kapiliaras prisipildo dujomis, sutrikdomas potencialo matavimas).

Ultragarso galios kiekis tenkantis tiriamiems tirpalams buvo nustatomas pagal tirpalo temperatūros pokyčius.

Ultragarso maišymo įtakos palyginimui buvo atliekami tyrimai leidžiant argono dujas per cheminio variavimo tirpalą (1,5 burb./s) ir maišant tirpalą magnetine maišykle.

Cheminio variavimo tirpalų sudėtis variavimo sistemoje su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu EDTA: $\text{CuSO}_4 = 0,05 \text{ mol/l}$, $\text{CH}_2\text{O} = 0,15 \text{ mol/l}$, EDTA = 0,055 mol/l, NaOH iki pH = 12,6.

Eksperimentai su ligandu sacharozė ir reduktoriumi formaldehidu ultragarso aplinkoje buvo atliekami sąlygomis analogiškoms eksperimentams atliktiems be ultragarso.

Cheminio variavimo sistemoje su reduktoriumi Co(II)/Co(III) redoks pora bei ligandu pentaetilenheksaaminu (Penta) variavimo tirpalų sudėtis: $\text{CuCl}_2 = 0,05 \text{ mol/l}$, $\text{CoCl}_2 = 0,15 \text{ mol/l}$, Penta = $0,4 \text{ mol/l}$, HCl iki reikiamo pH.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

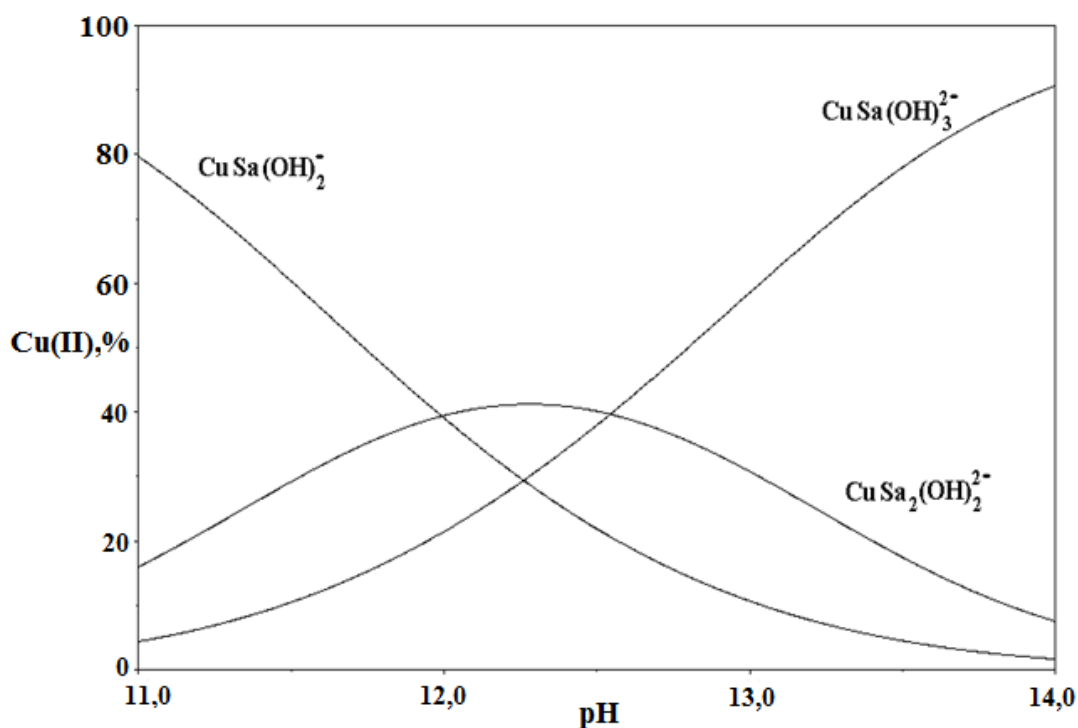
4.1. Cheminio variavimo sistema su ligandu sacharoze

4.1.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) ir sacharozės tirpaluose

Atsižvelgiant į sacharozės (Sa) gebėjimą šarminiuose tirpaluose deprotonizuotis ir sudaryti su Cu(II) kompleksinius junginius bei naudojantis Protonic Software programa HySS-2009 (Hyperquad Simulation and Speciation), buvo apskaičiuotas Cu(II) pasiskirstymas kompleksuose ir laisvųjų jonų pavidale.

Skaičiuojant pagal [31] darbe pateiktus duomenis apie sudaromus kompleksus ir jų patvarumo konstantų logaritmus, gaunamos didelės laisvų Cu(II) jonų koncentracijos: 0,049 – 0,029 mol/l, todėl turėtų susidaryti vario hidroksido nuosėdos. Cu(OH)₂ tirpumo sandauga $\sim 10^{-18}$, todėl neužkompleksintų Cu(II) jonų koncentracija neturi viršyti 10^{-12} - 10^{-18} mol/l, kai tirpalo pH atitinkamai lygus 11 – 14. Pagal [31] apskaičiuotus duomenis vyrauja vienas CuSa(OH)⁻ kompleksas, kitų kompleksų kiekis labai nežymus (tai pažymi ir patys [31] darbo autoriai). Atsižvelgiant į tai, [31] darbe pateikti duomenys kelia abejonių, kadangi tirtose sistemose nepastebėtas vario hidroksido nuosėdų susidarymas, todėl toliau skaičiavimuose šiame darbe remiamasi [29, 30] darbuose pateiktais duomenimis apie susidarančius kompleksus ir jų patvarumo konstantas.

Pagal [29, 30] darbuose pateiktus duomenis apskaičiuotas Cu(II) pasiskirstymas kompleksuose, atskylant nuo sacharozės vienam protonui ($pK_{a1}=12,43$) pateiktas 6 ir 7 pav. Susidarančių kompleksų koncentracijos pateiktos 1 lentelėje, o pCu vertės – 8 pav.

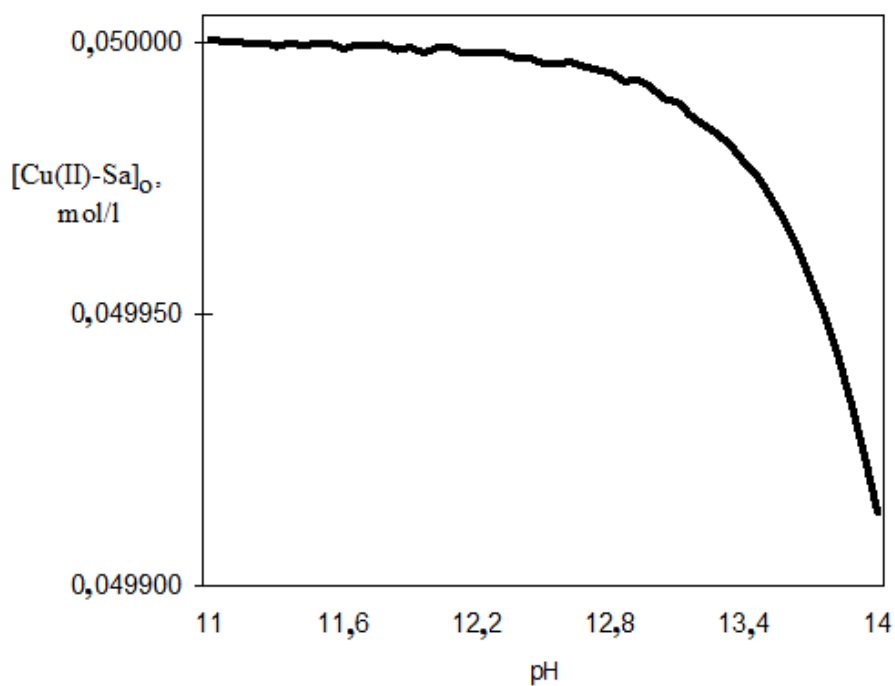


6 pav. Cu(II) jonų pasiskirstymo kompleksais (%) priklausomybė nuo pH.
 $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$

1 lentelė. Kompleksų koncentracijos skirtingų pH cheminio variavimo tirpaluose. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$

pH	$CuSa(OH)_2^-$ mol/l	$CuSa_2(OH)_2^{2-}$ mol/l	$CuSa(OH)_3^{2-}$ mol/l	Bendras Cu(II) kiekis kompleksuose su sacharoze, mol/l	$Cu(OH)_4^{2-}$ mol/l
12.25	0,014851	0,020601	0,014547	0,049999	0,00000163
12.50	0,010932	0,020066	0,018998	0,049996	0,00000285
12.75	0,007779	0,018232	0,023984	0,049995	0,00000500
13.00	0,005295	0,015330	0,029366	0,049991	0,00000892
13.25	0,003523	0,012032	0,034429	0,049984	0,00001561

Bendras Cu(II) sujungto į kompleksus su sacharoze kiekis mažėja, didėjant pH vertei, nes padidėjus OH⁻ jonų koncentracijai dalis Cu(II) jonų sujungiami į tetrahidroksokuprato jonus (7 pav.).

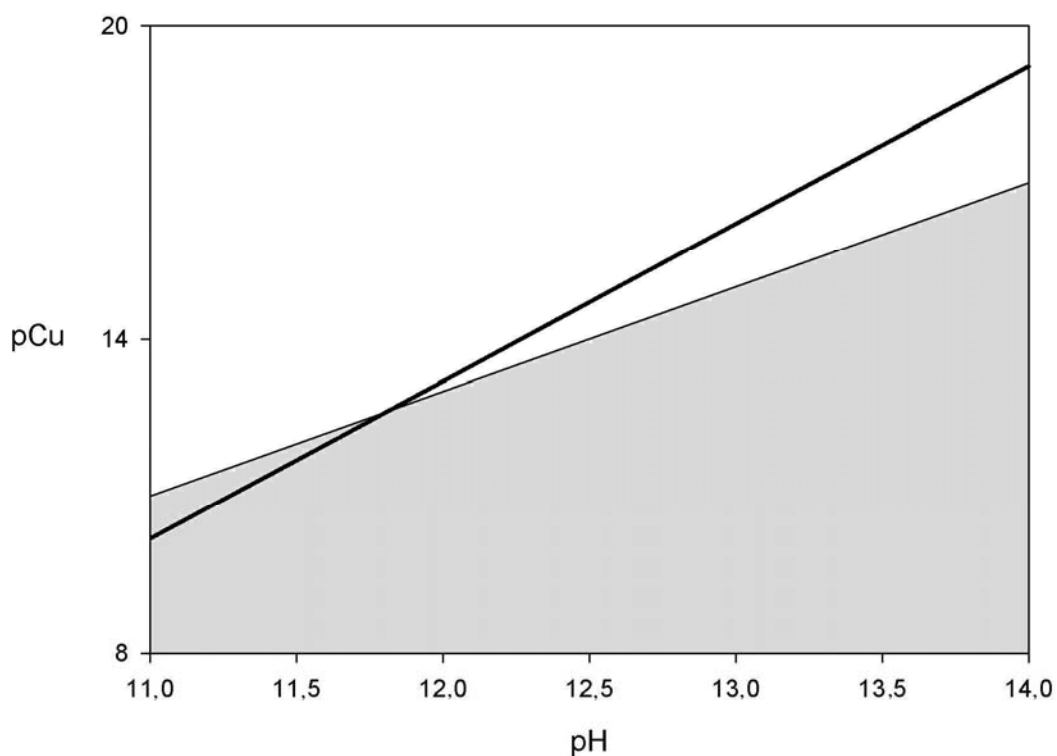


7 pav. Cu(II)-sacharozės kompleksų koncentracijos priklausomybė nuo pH. [Sa]₀ = 0,1 mol/l, [Cu(II)]₀ = 0,05 mol/l.

Laisvų, nesurištų į kompleksinius junginius Cu(II) jonų kiekio priklausomybė nuo pH pateikta 8 pav. Esant bendrai sacharozės koncentracijai 0,10 mol/l, o Cu(II) 0,05 mol/l, laisvų Cu(II) jonų koncentracija, kai pH > ~ 11,8, neviršija koncentracijos, kuriai esant susidarytų vario hidroksido nuosėdos. Gaminant variavimo tirpalą Cu(OH)₂ visiškai ištirpdavo pasiekus pH ~ 12.

Kai pH < 12, vyrauja CuSa(OH)₂⁻ kompleksas, kuris yra mažiausiai patvarus. Pagal 8 pav. galime matyti, kad iki pH ~ 11,8 Cu(II) jonai nepakankamai sujungiami į kompleksus ir susidaro vario hidroksido nuosėdos. pH vertėms viršijant 12,75, žymiai didėja CuSa(OH)₃²⁻ dalis variavimo tirpale. Kompleksų kiekių proporcijų pasikeitimą galima būtų

sieti su tuo faktu, kad prasidėjus Cu(II) redukcijai tirpalo tūryje, kai $\text{pH} = 12,25$, pagrindė skiriasi metalinis Cu (tirpinant susidariusias nuosėdas druskos rūgštimi jos netirpsta). Tirpalo stabilumo mažėjimą kuomet $\text{pH} > 13$ galima sieti su mažėjančiu stabiliausio komplekso $\text{CuSa}_2(\text{OH})_2^{2-}$ kiekiu ir didėjančiu $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ kiekiu, nors bendras Cu(II) jonų kompleksinimas didėja.



8 pav. pCu priklausomybė nuo pH. Tamsesnėje zonoje vyksta $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nuosėdų susidarymas. $[\text{Sa}]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$.

4.1.2. Cheminis vario dangų gavimas sistemoje su ligandu sacharozė

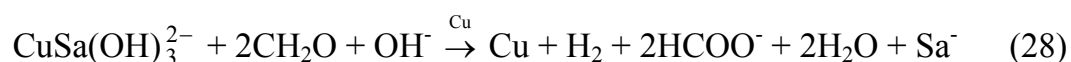
4.1.2.1. Cu elektrodo aktyvavimas

Atlikus preliminarius bandymus nustatyta, kad variavimo tirpale ligandu naudojant sacharozę, įprastinis 10 sekundžių aktyvavimas PdCl₂ rūgščiame tirpale nėra pakankamas. Po 10 s aktyvavimo elektrodas tampa pasyvus jį pamerkus į variavimo tirpalą. Aktyvuojant 15 s elektrodo paviršius tampa pasyvus arba Cu(II) redukcija prasideda neiškart (E_m pradžioje būna artimas 0, vėliau jo vertė pakinta iki cheminio variavimo procesui būdingos). Atsižvelgiant į tai, buvo pasirinktas 30 s aktyvavimo laikas, nes tokiu atveju procesas prasideda žymiai greičiau.

4.1.2.2. Vario nusėdimo kinetika

Pagal elektrodo masių skirtumus prieš ir po cheminio variavimo buvo apskaičiuojamas vario nusėdimo greitis v_G (μm/h) geometriniam elektrodo plotui pagal formulę (25), apskaičiuotos vertės pateikiamos 2 lentelėje ir 9 pav.

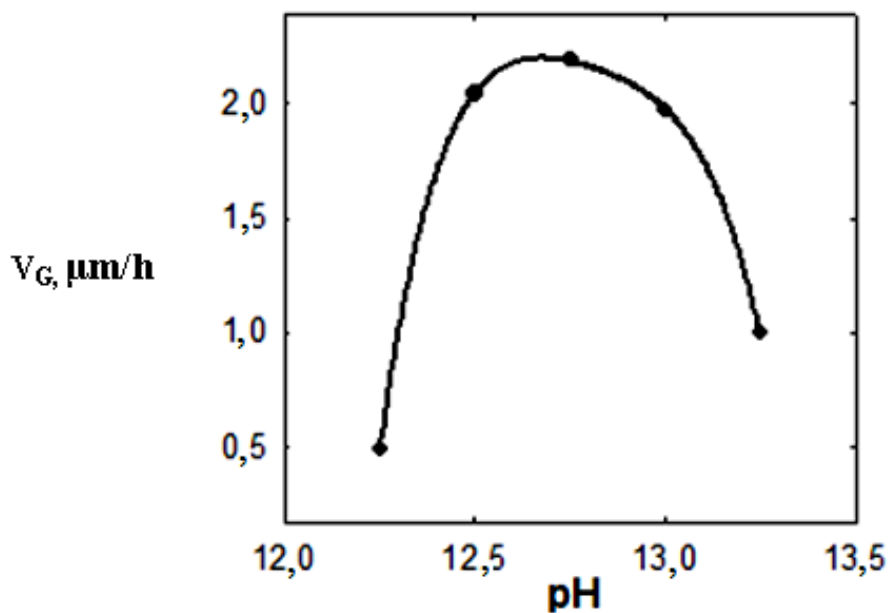
Kai sacharozės molinė koncentracija du kartus didesnė nei Cu(II) koncentracija, ties žemutine pH = 12,25 riba variavimo greitis yra 0,5 μm/h. Didinant tirpalo pH greitis įgyja didžiausią vertę pH esant 12,75 ir yra 2,2 μm/h. Toliau didinant pH vario nusėdimas lėtėja. Lyginant greičio duomenis su gautais, apskaičiuavus kompleksų pasiskirstymą (6 pav.) galima stebėti priklausomybę tarp variavimo greičio ir komplekso CuSa(OH)₃²⁻ koncentracijos didėjimo. Tikėtina, kad pastarasis kompleksas yra vienas iš pagrindinių komponentų dalyvaujančių autokatalizinėje reakcijoje (28).



2 lentelė. Vario nusodinimo proceso parametrai ligandu naudojant sacharozę. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$. v_G – vario nusėdimo greitis apskaičiuotas geometriniam paviršiaus plotui.

pH	$v_G, \mu\text{m/h}$	E_m, V	E_p, V	$\Delta E, \text{V}$	R_f
12,25	0,49	-0,5682	-0,0476	-0.5206	-
12,50	2,04	-0,6610	-0,0874	-0.5736	8,50
12,75	2,19	-0,6808	-0,1095	-0.5713	25,30
13,00	1,97	-0,6909	-0,1316	-0.5593	13,40
13,25	1,00	-0,6806	-0,1530	-0.5276	9,05

(E_m – mišraus potencialo ir ΔE – viršįtampio vertės variavimo proceso pabaigoje (po 60 min), E_p – apskaičiuotasis pusiausvirasis potencialas, R_f – paviršiaus šiurkštumo faktorius, žr. 3.2.3 ir 3.2.4. sk., 27 – 30 psl.)



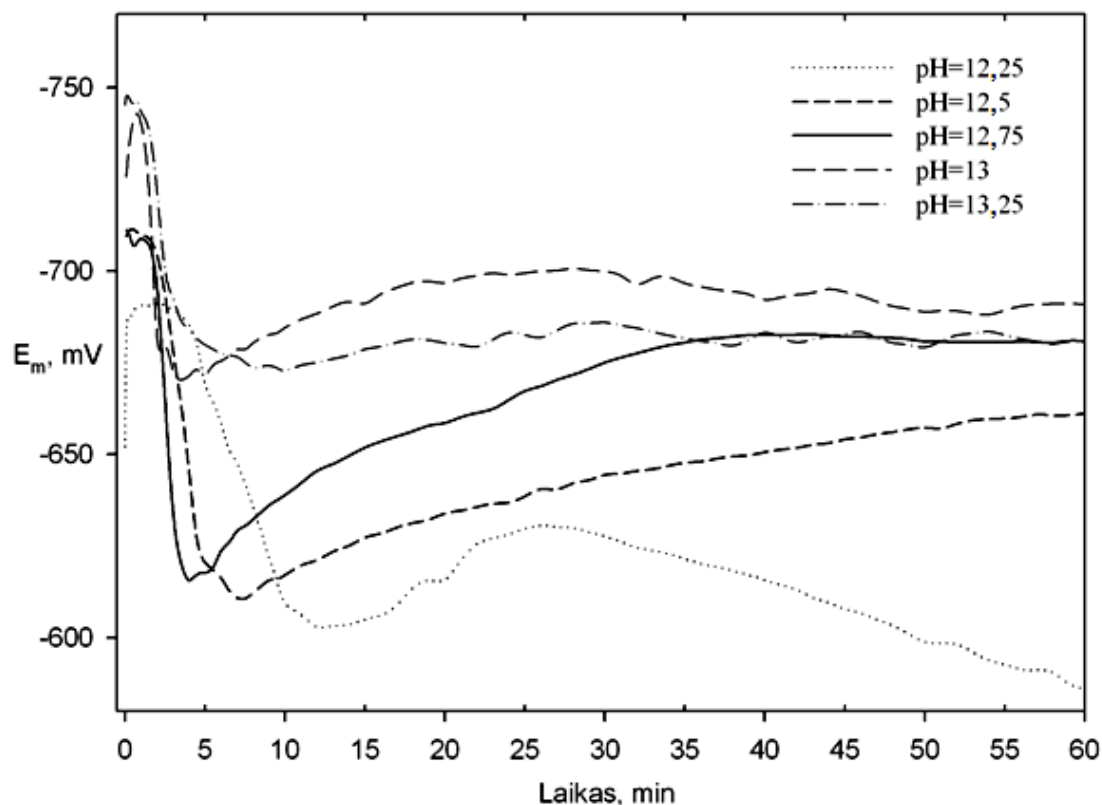
9 pav. Vario nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Greičio sumažėjimas, esant aukštesnėms pH vertėms (nors tebedominuoja $\text{CuSa}(\text{OH})_3^{2-}$ kompleksas), sietinas su autokatalizinio paviršiaus sumažėjimu (2 lentelė, R_f), todėl mažėja viso proceso greitis. Esant aukštesniam pH, greičio sumažėjimą taip pat gali lemti Cu(I) junginiai, kurių formavimasis aprašomas [103, 104], todėl lėtėja autokatalizinė Cu(II) redukcija formaldehidu, nes trukdoma anodinė formaldehido oksidacija ant vario paviršiaus.

Pagal vario nusėdimo greitį tikrajam paviršiaus plotui, koreliacija su kitais duomenimis nestebima. Esant didžiausiam nusėdimo greičiui, skaičiuojant tikrajam elektrodo plotui, gaunamos mažos Cu nusėdimo greičio vertės, lyginant su greičio vertėmis geometriniam Cu paviršiaus plotui. Tai galėtų būti siejama su labai išvystytu paviršiumi ($R_f = 25,3$) ir dėl to pasunkėjusiu medžiagų judėjimu tarp morfologinių struktūrų.

4.1.2.3. Cu elektrodo mišrusis potencialas

Atliekant cheminį variavimą, Cu(II) redukcijos metu nuolat matuotas Cu elektrodo mišrusis potencialas (E_m). Gauti duomenys pateikti 2 lentelėje ir 10 pav.



10 pav. Cu elektrodo E_m kitimas variavimo proceso metu.
 $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Proceso pradžioje (iki 0,5 - 1min) stebimas palyginti nežymus E_m neigiamėjimas. Esant $pH = 12,75$ toks neigiamėjimas nestebimas. Šiuo atveju, E_m iš karto įgauna neigiamiausią vertę. Galima išvelgti priklausomybę tarp pradinio E_m šuolio ir vario nusėdimo greičio – kuomet proceso greitis didesnis, tuo mažesnis pradinis E_m neigiamėjimas.

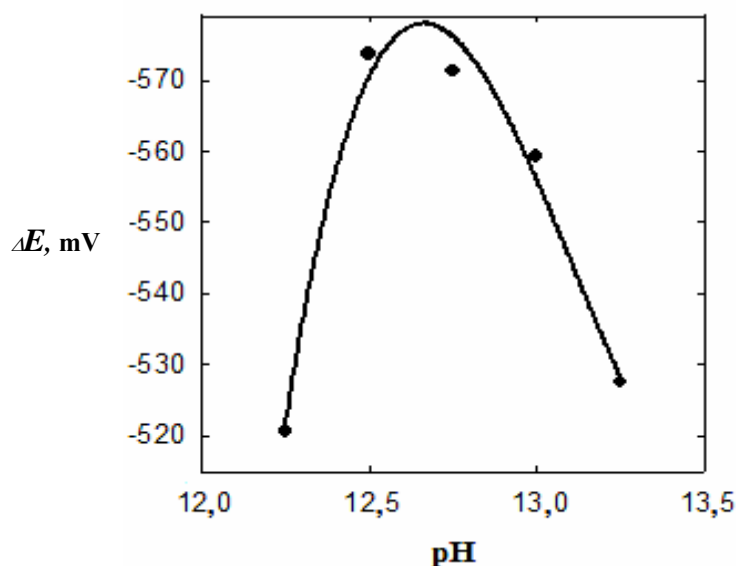
Vėliau, priklausomai nuo pH , po 4-12 min proceso eigoje E_m teigiamėja – galima pastebėti ryšį su vario nusėdimo greičiu: kuomet bendras vario nusėdimo greitis didesnis, tuo anksčiau pasiekama minimali E_m vertė ($pH = 12,75$ – minimumas po 4 min), ir atvirkščiai – esant mažam bendram nusėdimo greičiui, E_m minimumas pasiekiamas vėliau ($pH = 12,25, 13,25$). Vykstant procesui toliau E_m vėl neigiamėja.

E_m teigiamėjimą nuo 26 min kai pH = 12,25 atitinka prasidedantis metalinio vario išsiskyrimas ant stiklinaitės sienelių ir tūryje (vizualiai kylančius dujų burbuliukus galima pradėti stebėti ~ 20 min). Po variavimo susidariusias rudas – raudonas nuosėdas paveikus HCl, jos ištirpsta liekant nedideliame kiekiui vario, kas sietina su Cu(I) junginių susiformavimu.

Cheminis vario nusėdimo procesas taip pat gali būti apibūdintas vario elektrodo viršįtampiu (ΔE), kurį galima apskaičiuoti pagal skirtumą tarp E_m ir pusiausvyros potencialo (E_p) duotoms sąlygoms. E_p galima apskaičiuoti pasinaudojant Nernsto lygtimi (29) ir duomenimis gautais skaičiuojant Cu(II) pasiskirstymą kompleksuose bei laisvoje formoje. Gautos ΔE vertės pateiktos 2 lentelėje, o jų priklausomybė nuo pH 11 pav.

$$E_p = E^0 + (RT/nF)\ln(a_{oks.f}/a_{red.f}) \quad (29)$$

E_p – pusiausvyros potencialas, E^0 – standartinis potencialas, R – universalioji dujų konstanta, T – absoliutinė temperatūra, n – reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius, F – Faradėjaus konstanta, a – oksidatoriaus ir reduktoriaus aktyvumai.



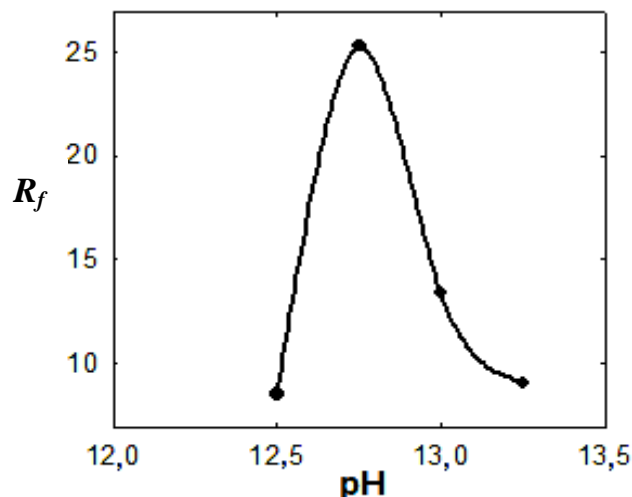
11 pav. ΔE priklausomybė nuo pH.
 $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Palyginus apskaičiuotąsias viršįtampio vertes ir variavimo greičio priklausomybę nuo pH, matyti aiški koreliacija tarp viršįtampio ir vario nusėdimo greičio (9 ir 11 pav.).

Palyginus su kitokios sudėties variavimo tirpalais, kuomet ligandais naudojami kiti junginiai, ligandų naudojant sacharozę, mišraus potencialo vertės yra neigiamesnės nei vidutiniškai, o viršįtampio – taip pat santykinai neigiamos.

4.1.2.4. Cu dangų tikrieji paviršiaus plotai

Atsižvelgiant į tai, kad variavimo proceso greitis susijęs su besiformuojančiu paviršiaus plotu ir struktūra, buvo nustatomas tikrasis chemiškai nusodinto vario paviršiaus plotas (S_R) susiformavęs po vieną valandą trukusio variavimo. Tikrojo paviršiaus ploto matavimas taip pat aktualus nustatant sacharozės kaip ligando įtaką besiformuojančiam paviršiui, nes naudojant skirtingus ligandus formuojasi skirtingos polikristalinės struktūros paviršius. Pagal gautus duomenis buvo apskaičiuojamas paviršiaus šiurkštumo faktorius R_f , o gauti skaičiavimų rezultatai pateikiami 2 lentelėje ir 12 pav. Lentelėje ir paveikslėlyje R_f esant pH = 12,25 nepateikiamas, nes ant elektrodo susidarydavo oksiduoto vario junginių nusėdos tirpstančios HCl.



12 pav. R_f priklausomybė nuo pH. [Sa]₀ = 0,1 mol/l, [Cu(II)]₀ = 0,05 mol/l, [CH₂O]₀ = 0,15 mol/l.

Nustatytos paviršiaus šiurkštumo faktoriaus vertės varijuoja nuo 8,5 iki 25,3 priklausomai nuo pH. Lygindami 2 lentelės duomenis ir 9, 11, 12 pav. galime matyti koreliaciją, kas atitinka dėsningumus, kuomet kaip ligandai naudojami kiti junginiai – kuo didesnis vario nusėdimo greitis, tuo nelygesni tamsesni paviršiai susiformuoja, ir atvirkščiai – esant mažiems vario dangos formavimosi greičiams gaunamos lygesnės, šviesios ir blizgios dangos.

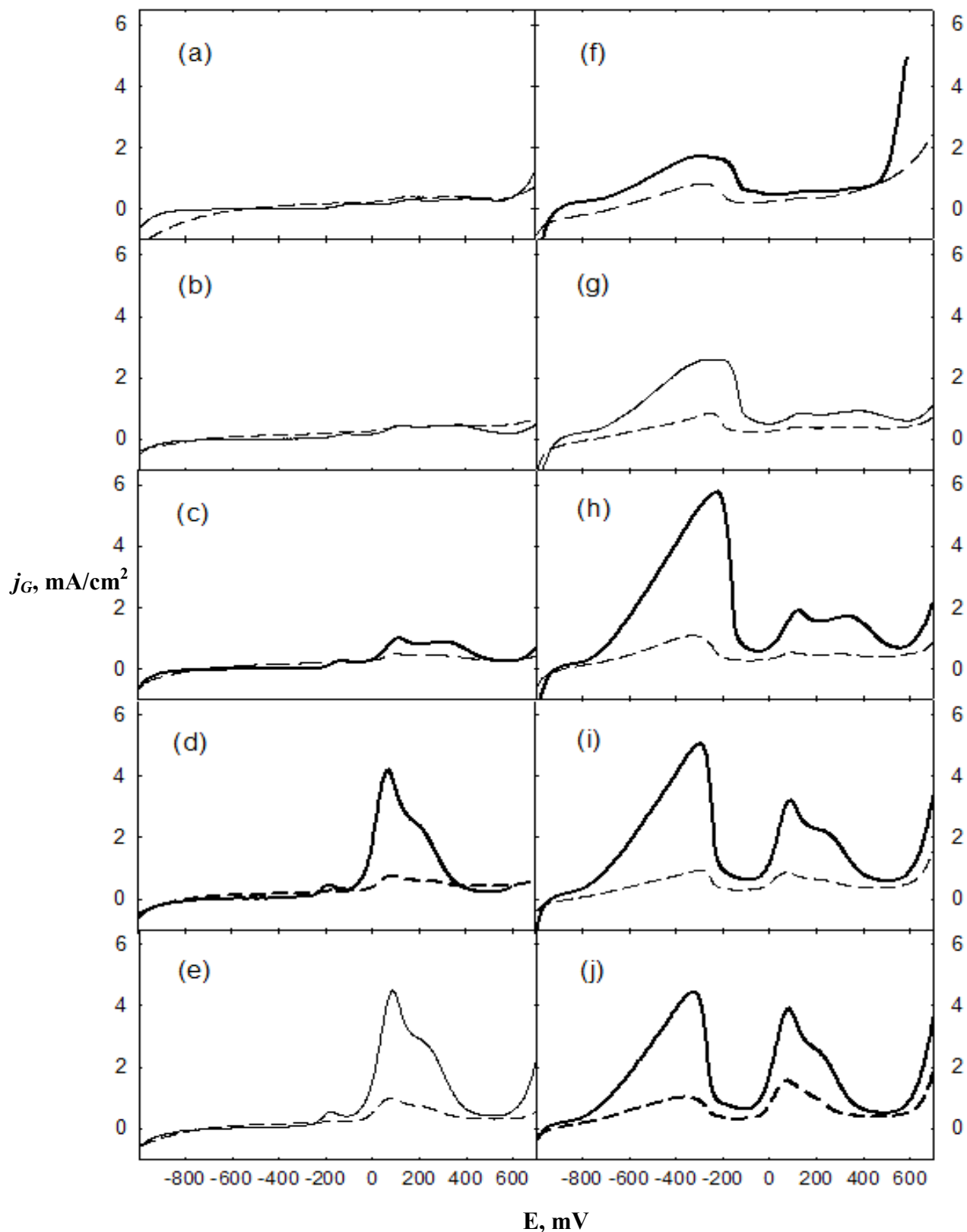
4.1.2.5. Cheminio variavimo tirpalų stabilumas

Atliekant visus eksperimentus, nebuvo naudoti jokie tirpalus stabilizuojantys priedai ar technologinės priemonės, padedančios išlaikyti tirpalų stabilumą. Naudojant ligandų sacharozę tirpalai pasižymėjo pakankamu stabilumu, išskyrus tirpalą, kurio pH 12,25. Kaip minėta, atliekant cheminį variavimą, kai pH = 12,25 Cu(II) redukcija prasidėdavo tirpalo tūryje praėjus 20-25 min nuo dengimo pradžios. Tokį tirpalo nestabilumą galima sieti su mažu CuSa(OH)₃²⁻ komplekso kiekiu, mažesne OH⁻ koncentracija nepakankamai užtikrinančia Cu(II) sujungimą

į kompleksus. Variavimo tirpalai, kurių pH buvo 12,5 ir 12,75 išlikdavo stabilūs iki kelių parų. Didesnio pH variavimo tirpaluose savaiminė tūrinė Cu(II) redukcija prasidėdavo praėjus 8 – 12 valandų po cheminio variavimo, ką būtų galima sieti su padidėjusiu tetrahidroksokuprato komplekso kiekiu.

4.1.3. Voltamperometriniai matavimai sistemoje su ligandu sacharozė

Formaldehido anodinės oksidacijos tyrimui buvo naudoti dviejų tipų vario elektrodai. Pirmuoju atveju elektrodo paviršius buvo suformuotas elektrochemiškai, o antruoju – paruoštas varį nusodinant cheminio variavimo tirpale, kuriame ligandu naudota sacharozė. Matavimai buvo atliekami esant toms pačioms pH vertėms kaip ir cheminio variavimo kinetikos tyrimuose. Rezultatai pateikiami 13 pav.



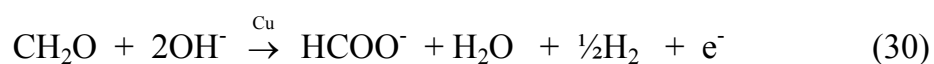
13 pav. Anodinės oksidacijos voltamperogramos gautos ant elektrochemiškai (punktyrinės linijos) ir chemiškai (ligandas sacharozė, vientisos linijos) suformuotų vario elektrodų sacharozės (a-e) ir formaldehido – sacharozės (f-j) šarminiuose atitinkamo pH tirpaluose: 12,25 (a,f), 12,50 (b,g), 12,75 (c,h), 13,00 (d,i), 13,25 (e,j). Skleidimo greitis 5 mV/s; $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $[Na_2SO_4]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$. Elektrodo variavimo tirpalų sudėtis: $[Cu]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$

Pirmoji eksperimentų serija (13 a – e pav.) buvo atlikta tirpaluose be formaldehido siekiant nustatyti sacharozės elgseną ant vario elektrodų skirtingo šarmingumo tirpaluose. Ant elektrochemiškai variu dengto elektrodo (punktyrinė linija) esant pH 12,25 – 12,50 esminių pokyčių voltamperogramose nestebime. Toliau didinant pH, atsiranda anodinės srovės maksimumai (0,5 – 1,0 mA/cm²) pradedant potencialu -50 mV, kurie taip pat būdingi sistemoms su kitokiais ligandais šarminiuose variavimo tirpaluose ir yra priskirtini vario anodiniam tirpimui, kuriems turi įtakos susiformuojantys Cu(II) kompleksai [37, 105-107]. Anodinės srovės didėjimas kylant pH sietinas su stiprėjančia sacharozės kompleksinimo geba dėl didėjančios jos deprotonizacijos ir kompleksų patvarumo, išaugus OH⁻ koncentracijai.

Vario anodinio tirpimo kreivės yra daug stipriau išreikštos kuomet naudojamas chemiškai variu dengtas elektrodas, o maksimalios vertės pakyla iki 4,5 mA/cm², priklausomai nuo tirpalo pH (13 a – e pav., vientisa linija). Šių kreivių maksimumai atitinka ant elektrochemiškai dengto elektrodo gautus maksimumus. Ant chemiškai dengto elektrodo gautų kreivių potencialų srities ir srovės žymus padidėjimas, lyginant su elektrochemiškai paruoštu elektrodu esant tam pačiam pH, sietinas su žymiai didesniu R_f . Naudojant cheminio dengimo vario elektrodą taip pat išryškėja srovės maksimumas ties -180 mV. Remiantis literatūra [37, 105-107] ir atliktu skleidimu tirpale be sacharozės tik foniniame tirpale, susiformavusį maksimumą galima sieti su susidaranciais Cu(I) junginiais.

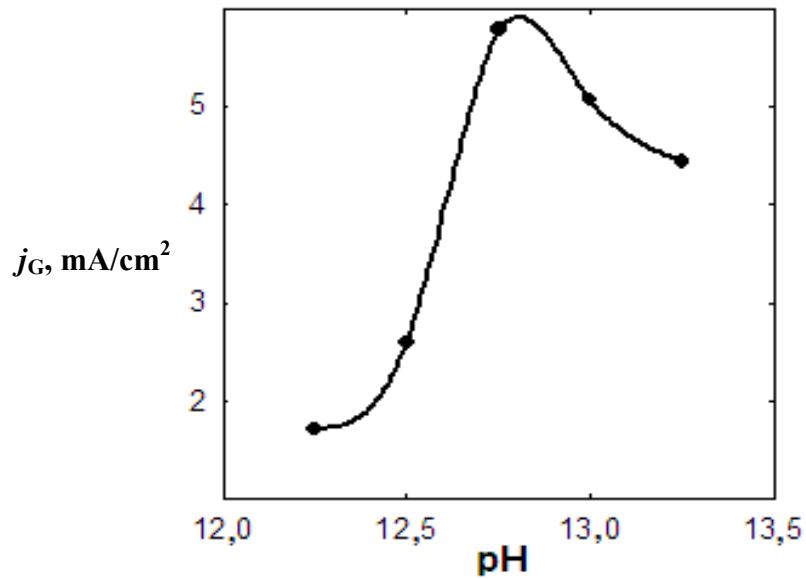
Kadangi formaldehidas kaip reduktorius yra svarbus cheminio variavimo komponentas ir jo anodinės oksidacijos metu atsilaisvinę elektronai redukuoja Cu(II) iki metalinio vario, anodinės oksidacijos tyrimai buvo atlikti ir tirpaluose su formaldehidu bei sacharoze. Procesas palyginimui buvo tirtas tiek su elektrochemiškai, tiek su chemiškai variuotais elektrodais. Kaip ir anodinės oksidacijos be formaldehido metu, ant elektrochemiškai dengto elektrodo anodinės srovės gautos daug

mažesnės nei ant chemiškai dengto elektrodo (13 f-j pav.). Naujai gautas maksimumas potencialų srityje tarp -800 ir -100 mV yra formaldehido oksidacinė srovė [37, 106-110]:



Formaldehido anodinė oksidacija staiga nutrūksta ties -100 mV, nes elektrodo paviršiaus savybės kinta dėl vario oksidacijos iki Cu(I) junginių, inhibuojančių formaldehido oksidaciją. Kaip ir bandymų serijoje be formaldehido, potencialuose virš 0 mV gautos srovės priskirtinos Cu(II) junginių susidarymui, kurį skatina tirpių vario ir sacharozės kompleksų formavimasis.

Kaip galime matyti voltamperogramose (13 f-j pav.), maksimalios formaldehido oksidacijos srovės tankiai (j_G) varijuoja priklausomai nuo elektrodo paruošimo pobūdžio ir nuo tirpalo pH. Analizuojant priklausomybę tarp formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankio maksimumo ir tirpalo pH (14 pav.), gauname koreliaciją panašią kaip priklausomybėse tarp vario nusėdimo greičio (9 pav.), proceso viršįtampio (11 pav.) bei šiurkštumo faktoriaus (12 pav.) nuo pH. Visose šiose priklausomybėse didžiausios vertės gautos, kai pH 12,75.



14 pav. Formaldehido oksidacijos srovės tankio maksimumo ant chemiškai suformuoto vario elektrodo priklausomybė nuo pH ligandu naudojant sacharozę. $[Sa]_0 = 0,1$ mol/l, $[CH_2O]_0 = 0,15$ mol/l, $[Na_2SO_4]_0 = 0,1$ mol/l.

Pagal anodinės srovės tankį, tenkantį tikrojo paviršiaus ploto vienetui nepastebėta jokia tiesioginė koreliacija, todėl tikėtina, kad realaus paviršiaus atskiros zonos nėra vienodai aktyvios. To priežastimi gali būti mažesnė reaguojančių medžiagų pernaša į gilesnes paviršiaus vietas ir apsunkintas produktų pasišalinimas iš jų.

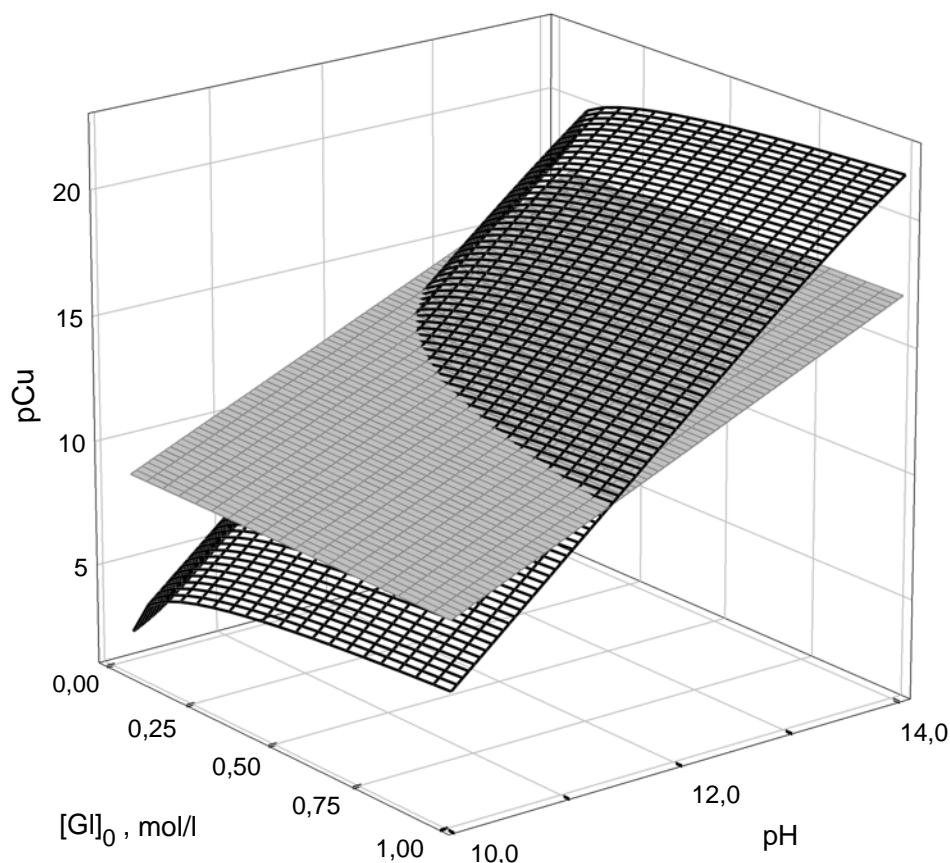
4.2. Cheminio variavimo sistema su ligandu gliceroliu

4.2.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) ir glicerolio tirpaluose

Analizuojant Cu(II)-glicerolio kompleksų patvarumo konstantas, mūsų manymu, labiausiai tikėtini duomenys publikuojami [46] darbe, pagal kurio duomenis atlikti preliminarūs skaičiavimai parodė tirpių Cu(II) kompleksų susidarymą šarminėje terpėje, t.y. Cu(II) jonų kompleksinimas yra pakankamas ir vario hidroksido nuosėdų susidarymas tiriamomis sąlygomis nėra tikėtinas.

Skaičiavimai parodė, kad naudojant kompleksų sudėties ir patvarumo duomenis pateiktus [42-44] darbuose, Cu(II)-glicerolio kompleksų patvarumas būtų nepakankamas tam, kad būtų užtikrinta minimali laisvų Cu^{2+} jonų koncentracija ir būtų išvengta Cu(II) hidroksido susidarymo. Todėl tolimesniems Cu(II)-glicerolio kompleksų šarminiuose tirpaluose pusiausvyrų skaičiavimams buvo naudojami duomenys pateikti [46] darbe. Glicerolio deprotonizacijos konstanta pasirinkta 13,99 [37], analogiškai [46] darbui.

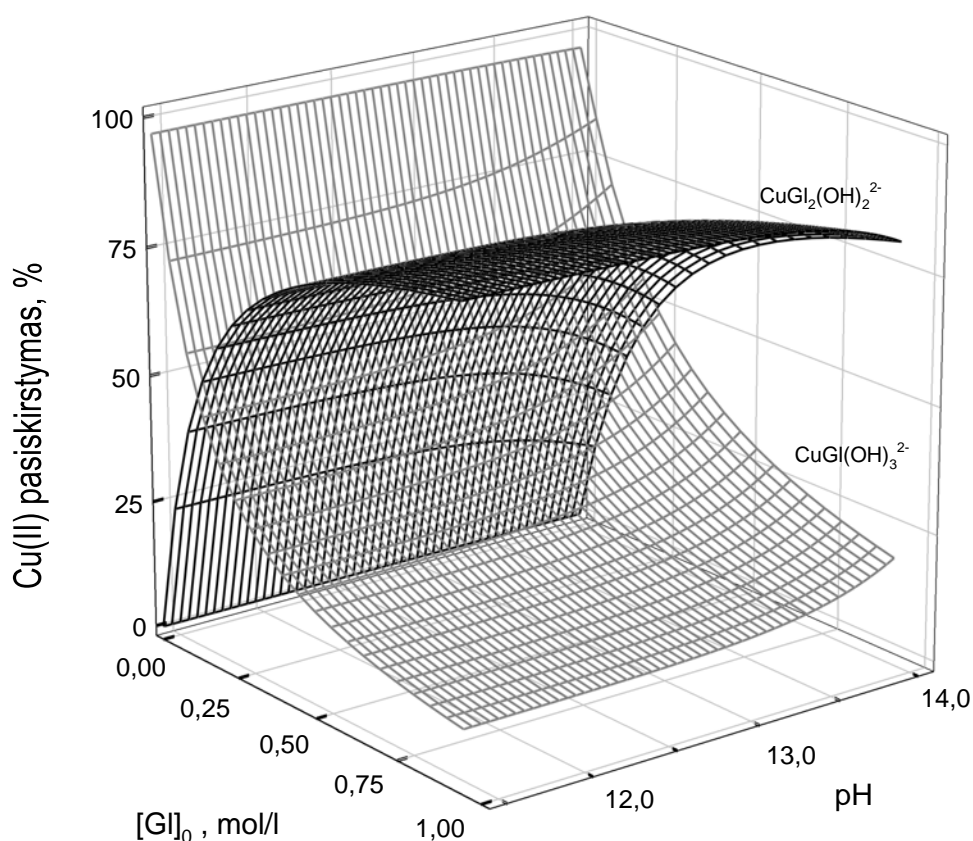
Pasinaudojant minėtomis glicerolio deprotonizacijos ir Cu(II) kompleksų su gliceroliu patvarumo konstantomis [37, 46] galima matyti, kad esant daugelyje cheminio variavimo sistemų įprastai 0,05M Cu(II) koncentracijai, šarminėje terpėje glicerolis yra tinkamas ligandas, kai naudojamas jo perteklius. Skaičiavimai rodo, kad esant atitinkamoms glicerolio koncentracijoms, Cu(II) jonų kompleksinimas yra pakankamas, kad nesusidarytų vario hidroksido nuosėdos kai, pH vertės didesnės nei 12 (15 pav.)



15 pav. pCu priklausomybė nuo pH ir glicerolio koncentracijos. Zonoje žemiau pilkos plokštumos vyksta $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nuosėdų susidarymas. $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$.

Apskaičiuotos pCu (t.y. laisvų Cu(II) jonų koncentracijos neigiamo logaritmo) vertės yra aukštesnės nei tos, kurios būtinos išvengti $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nuosėdų susidarymo. Atliekant eksperimentus šie skaičiavimai pasitvirtino – vario hidroksido nuosėdos nesiformavo variavimo tirpaluose, kurių pH buvo didesnis nei 12.

Bendras Cu(II) pasiskirstymas kompleksuose priklausomai nuo pH ir glicerolio koncentracijos pateikiamas 16 pav.



16 pav. Cu(II) jonų pasiskirstymo kompleksais (%) priklausomybė nuo pH ir glicerolio koncentracijos. $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$

Iš apskaičiuotų duomenų galima matyti, kad glicerolio koncentracijos kitimas turi didesnę įtaką Cu(II) pasiskirstymui kompleksuose nei pH kitimas. pH pokytis vario(II) pasiskirstymą stipriau įtakoja tik esant aukštesnėms pH vertėms ($pH > 13$). $CuGl(OH)_3^{2-}$ kompleksas dominuoja mažesnių glicerolio koncentracijų srityje (maždaug iki 0,2 mol/l glicerolio). Didėjant glicerolio koncentracijai ($> 0,2 \text{ mol/l}$) pradeda formuotis didesni kiekiai $CuGl_2(OH)_2^{2-}$ komplekso, pusiausvyra pasislenka į kompleksą su dviem glicerolio anijonais formavimosi pusę. Kaip minėta anksčiau, pH stipresnė įtaka stebima kai $pH > 13$. Didėjant pH vėl pradeda daugėti $CuGl(OH)_3^{2-}$, tuo tarpu $CuGl_2(OH)_2^{2-}$

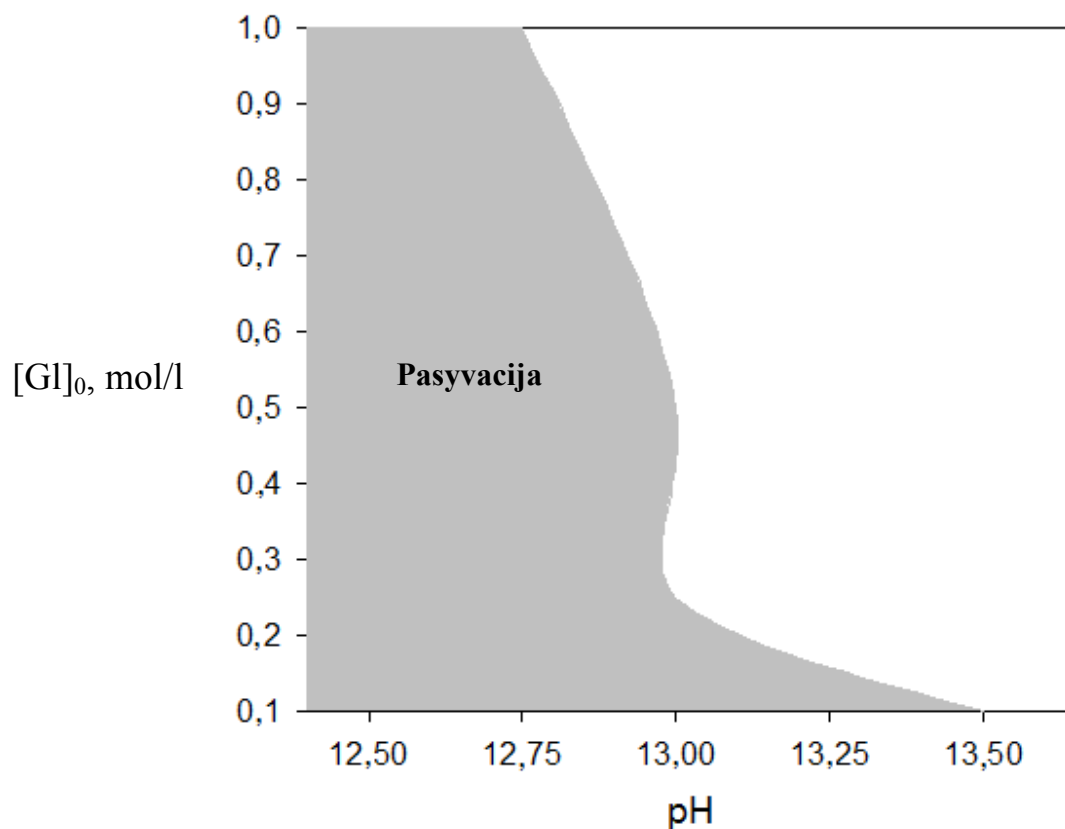
komplekso kiekis mažėja, tačiau $\text{CuGl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ kompleksas išlieka dominuojantis (16 pav.).

4.2.2. Cheminis vario dangų gavimas sistemoje su ligandu gliceroliu

4.2.2.1. Cu elektrodo aktyvavimas

Tirpaluose su glicerolio pertekliumi vario(II) redukcijos formaldehidu procesas yra labiau kompliktuotas lyginant su sistemomis kai naudojami tokie ligandai kaip EDTA [12], DTPA [103], kvadrolas (*N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiaminas) [11, 12, 111], tartratai [11, 12, 28, 111], ksilitolis, manitolis, sorbitolis [27], sacharozė. Gliceroliniuose tirpaluose dažnai stebima vario paviršiaus pasyvacija. Manoma, kad cheminio vario nusodinimo sistemose pasyvacija pagrinde susijusi su metalinio vario katalizinio aktyvumo pakitimu dengiamame paviršiuje. Aktyvumo sumažėjimo priežastimi įvardijamas Cu(I) junginių susidarymas ant katalizinio paviršiaus. Toks Cu(I) junginių susidarymas aprašomas [103, 112] darbuose. Cu(I) junginiai stabdo autokatalizinę vario(II) redukciją blokuodami dalį aktyvaus vario paviršiaus ploto, dalyvaujančio formaldehido anodinės oksidacijos reakcijoje [102].

Siekiant nustatyti sąlygas kurioms esant elektrodas yra pakankamai aktyvuojamas, eksperimentiškai nustatyta aktyvacijos priklausomybė nuo pH ir glicerolio koncentracijos, rezultatai pateikiami 17 pav. – pilka užpildyta zona atspindi pH vertes ir glicerolio koncentracijas, kurioms esant vyksta vario paviršiaus pasyvacija. Neužpildytas diagramos plotas atitinka parametrus, kuriems esant vario nusėdimo proceso aktyvacija sėkminga, t.y. metalinio vario nusėdimo procesas vyksta nenutrūkstamai.



17 pav. Cu elektrodo aktyvacijos priklausomybė nuo glicerolio koncentracijos ir pH gliceroliniuose cheminio variavimo tirpaluose. Elektrodo aktyvavimo trukmė 30 s; $[Cu]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

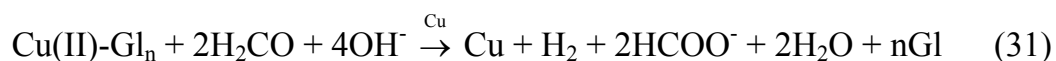
Ar elektrodo paviršius nesipasyvavo dengimosi metu galima spręsti iš mišriojo potencialo matavimo parametrų (žr. 4.2.2.3. skyrių).

4.2.2.2. Vario nusėdimo kinetika

Pagal elektrodo masių skirtumus prieš ir po cheminio variavimo nustatytasis vario nusėdimo greitis v pateikiamas 3 lentelėje ir 18 paveikslo pirmoje grafikų eilutėje.

Priklausomai nuo pH ir pasirinktos glicerolio koncentracijos gauti vario nusėdimo greičiai svyruoja nuo $1,5 \text{ } \mu\text{m/h}$ iki $3,8 \text{ } \mu\text{m/h}$. Didžiausias greitis ($3,8 \text{ } \mu\text{m/h}$) stebimas esant pH 13,00 ir $0,25 \text{ mol/l}$ glicerolio koncentracijai,

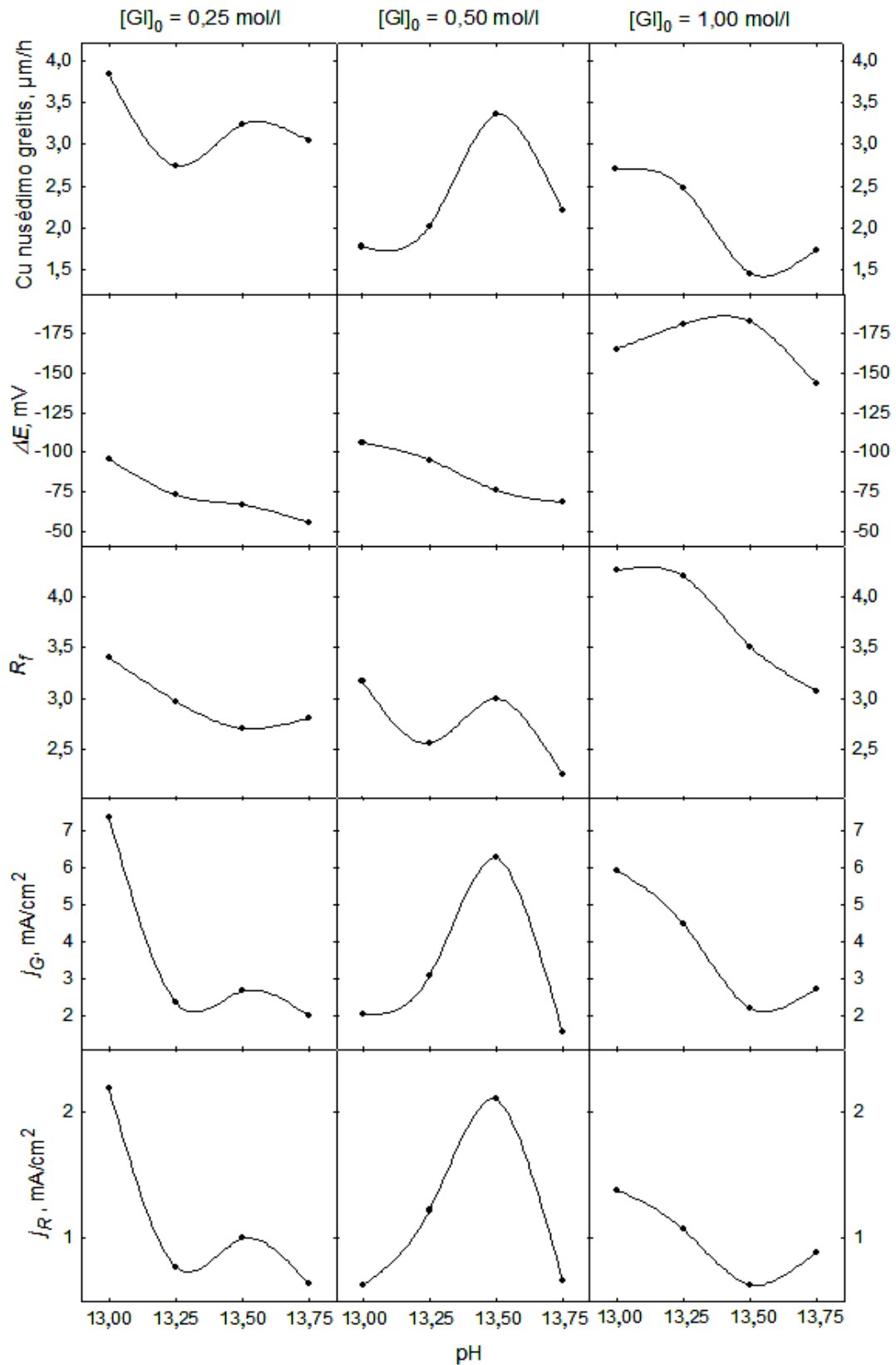
mažiausias (1,5 $\mu\text{m/h}$) atitinkamai pH 13,50 ir 1,00 mol/l (3 lentelė). Galima pastebėti vario nusėdimo greičio priklausomybę nuo ligandu naudojamų glicerolio koncentracijų – didėjant glicerolio koncentracijai vario nusėdimo greitis mažėja (19 pav.). Kai glicerolio koncentracija 0,25 mol/l, vidutinis variavimo greitis yra apie 3,2 $\mu\text{m/h}$, esant 0,50 mol/l koncentracijai apie 2,6 $\mu\text{m/h}$, kai glicerolio koncentracija buvo 1,00 mol/l, vario nusėdimo greitis yra apie 2,2 $\mu\text{m/h}$. Tokia mažėjančio vario nusėdimo greičio priklausomybė didėjant ligando koncentracijai sietina su tirpalo klampumo padidėjimu ir difuzijos sulėtėjimu; didėjant glicerolio koncentracijai, taip pat didėja didesniojo $\text{CuGl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ komplekso kiekis, kuris dėl dviejų glicerolio dalelių komplekse tirpale yra mažiau mobilus. Vario nusėdimo greičio mažėjimas, didėjant glicerolio koncentracijai, sietinas ir su apsunkintu vario(II)-glicerolio kompleksų suirimu ant elektrodo paviršiaus vykstant reakcijai (31), nes glicerolio koncentracijos didinimas atitinka reakcijos produkto koncentracijos didėjimą ir apsunkina produktų pašalinimą nuo elektrodo paviršiaus, t.y. stabdoma reakcija pagal (31) lygtį.



Tuo tarpu aiškesnę vario nusėdimo greičio priklausomybę nuo pH gana sunku išskirti, nes esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms vario nusėdimo greitis priklauso nuo pH kinta skirtingai. Esant glicerolio koncentracijai 0,25 mol/l ir 1,00 mol/l priklausomybės panašios, tuo tarpu esant 0,50 mol/l glicerolio koncentracijai greičio priklausomybė nuo pH skiriasi (žr. 18 pav. ir 3 lentelę). Šie skirtumai gali būti susiję su 17 pav. pavaizduota pasyvacijos priklausomybe, kai esant 0,50 mol/l glicerolio koncentracijai, padidėja elektrodo pasyvacijos tikimybė.

3 lentelė. Vario nusodinimo parametrai ligandu naudojant glicerolį. $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$. v_G – vario nusėdimo greitis apskaičiuotas geometriniam paviršiaus plotui.

Glicerolio koncentracija, mol/l $[Gl]_0$	pH	E_m , mV (minimalus)	Laikas per kurį pasiekiamas minimalaus E_m , min	E_m , mV (25-30 min)	E_p , mV	ΔE , mV	v_G , $\mu\text{m/h}$	R_f	j_G , mA cm^{-2}	j_R , mA cm^{-2}
0,25	13,00	-548	2,9	-249	-153	-96	3,8	3,4	7,4	2,18
0,25	13,25	-596	2,0	-254	-181	-73	2,7	3,0	2,3	0,77
0,25	13,50	-607	1,6	-275	-208	-67	3,2	2,7	2,7	1,00
0,25	13,75	-621	1,3	-289	-234	-55	3,0	2,8	1,8	0,64
0,50	13,00	-553	4,9	-278	-172	-106	1,8	3,2	2,0	0,63
0,50	13,25	-598	0,1	-295	-200	-95	2,0	2,6	3,1	1,22
0,50	13,50	-615	0,7	-302	-226	-76	3,4	3,0	6,3	2,10
0,50	13,75	-677	1,4	-320	-251	-68	2,2	2,3	1,5	0,67
1,00	13,00	-528	2,7	-292	-127	-165	2,7	4,3	5,9	1,38
1,00	13,25	-590	1,8	-336	-155	-181	2,5	4,2	4,5	1,07
1,00	13,50	-622	0,7	-365	-182	-183	1,5	3,5	2,2	0,63
1,00	13,75	-600	0,6	-352	-209	-143	1,7	3,1	2,7	0,89

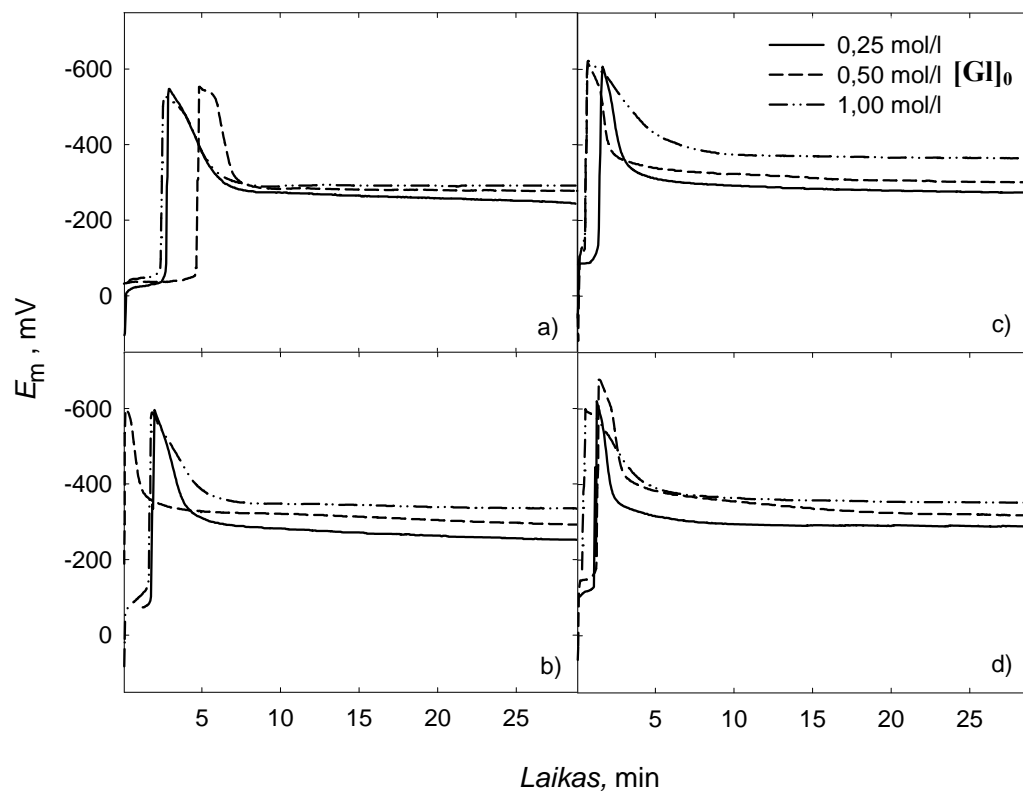


18 pav. Vario nusėdimo greičio, viršįtampio, paviršiaus šiurkštumo, formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankio geometriniam ir realiam paviršiumi priklausomybės nuo tirpalo pH ir glicerolio koncentracijos.

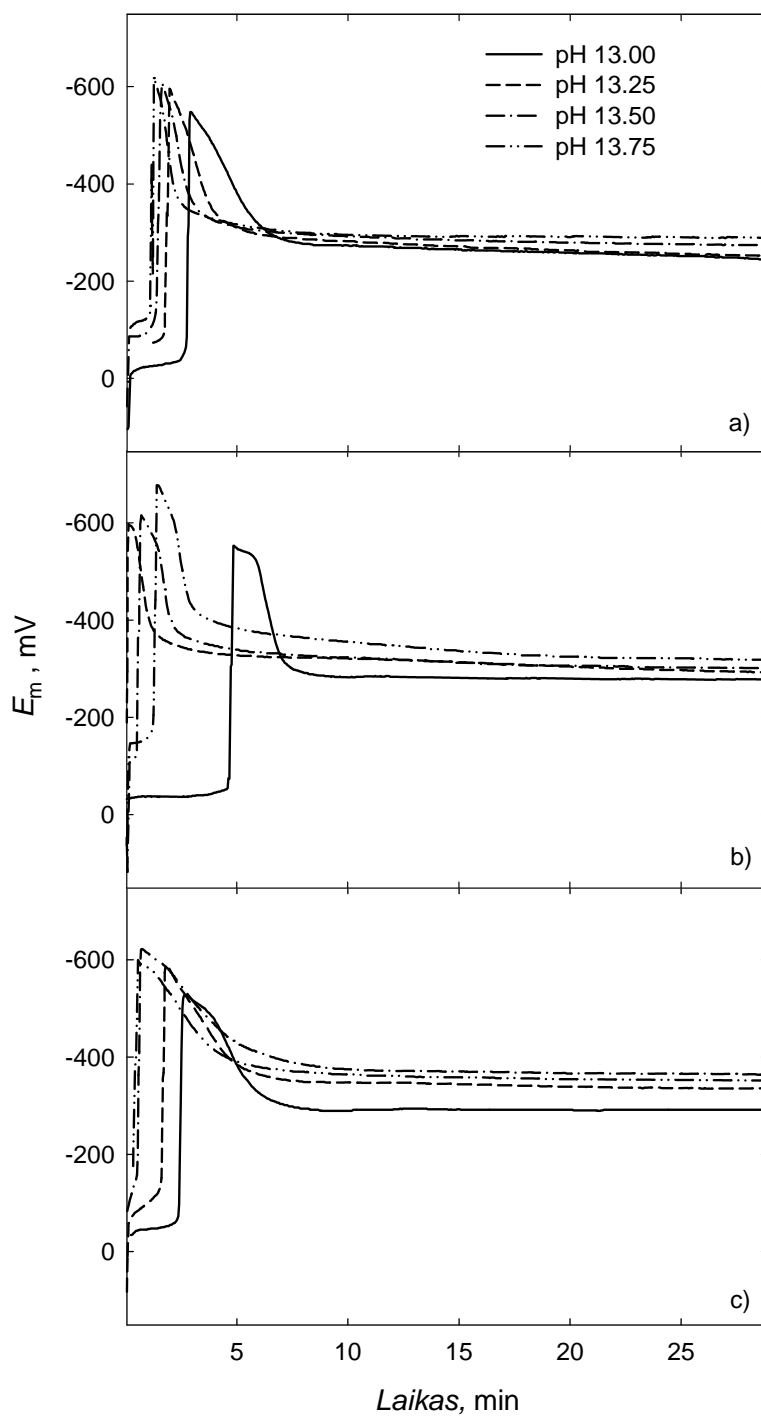
$[\text{Cu}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

4.2.2.3. Cu elektrodo mišrusis potencialas

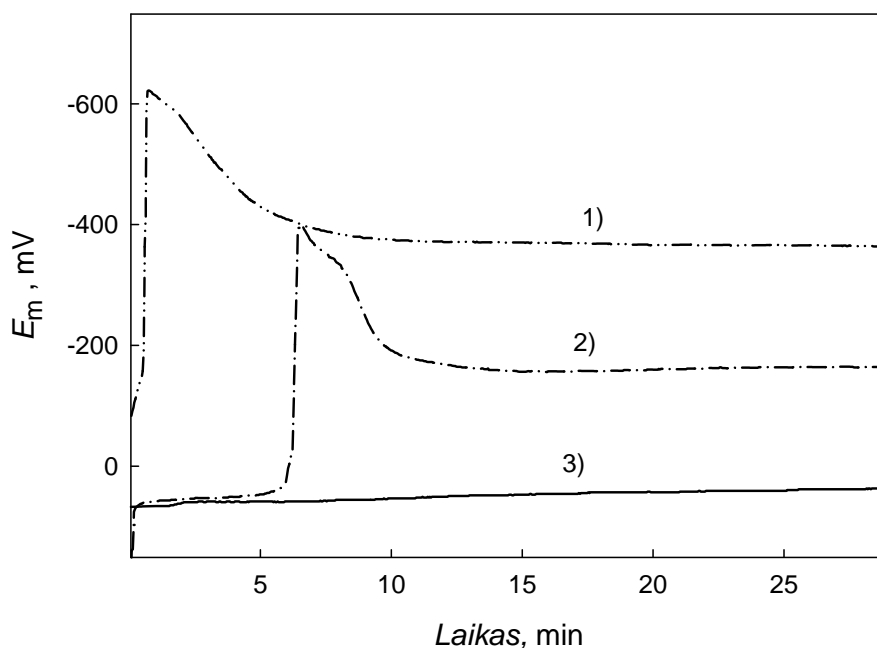
Vario elektrodo mišriojo potencialo (E_m) matavimas suteikia galimybę gauti informacijos apie vario nusėdimo proceso eigą. Vario(II) autokatalizinė redukcija yra elektrocheminio pobūdžio – elektronai vario(II) redukcijai gaunami per metalinį vario paviršių ant paviršiaus vykstančios formaldehido anodinės oksidacijos reakcijos metu. Mišrus elektrodo potencialas (E_m) susidaro pasekoje dviejų vienu metu ant elektrodo vykstančių procesų – katodinės Cu(II) redukcijos ir anodinės formaldehido oksidacijos [2, 47]. E_m matavimas taip pat įgalina stebėti, ar ant elektrodo vyksta įprastinė Cu(II) redukcija, ar elektrodas pasyvuojasi (21 pav.). Mišriojo potencialo matavimo duomenys pateikiami 3 lentelėje ir 19, 20 pav.. 21 pav. pateikti pavyzdžiai mišriojo potencialo esant pasyvacijai: 1) kreivė atitinka sėkmingo aktyvavimo ir normalaus vario nusėdimo mišrųjį potencialą, 2) dalinę pasyvaciją, 3) kreivė atitinka visiškos pasyvacijos mišrųjį potencialą, kuriam esant elektrodo masė nedidėja.



19 pav. Cu elektrodo E_m kitimas variavimo proceso metu.
 a) pH 13,00, b) pH 13,25, c) pH 13,50, d) pH 13,75;
 $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, ligandas glicerolis.



20 pav. Cu elektrodo E_m kitimas variavimo proceso metu.
 $[GI]_0$: a) 0,25 mol/l, b) 0,50 mol/l, c) 1,00 mol/l
 $[Cu(II)]_0 = 0,05$ mol/l, $[CH_2O]_0 = 0,15$ mol/l.



21 pav. Cu elektrodo pasyvacijos E_m pavyzdžiai.
 $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$,
 1) pH 13,50, $[\text{Gl}]_0 = 1,00 \text{ mol/l}$, 2) pH 12,75, $[\text{Gl}]_0 = 0,50 \text{ mol/l}$,
 3) pH 12,50, $[\text{Gl}]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$.

Mišriojo potencialo priklausomybės nuo laiko kreivės formaldehidinėje cheminio variavimo sistemoje kaip ligandą panaudojant glicerolį yra būdingos kaip ir panaudojant kitus ligandus, t.y. pradiniam etape per vieną – tris minutes pasiekia neigiamiausias vertes, po to teigiamėja ir maždaug po 15 minučių nusistovi ir beveik nekinta, nes tirpale nusistovi kvazi-stacionari būseną. Tuo tarpu 21 pav. 3 kreivė parodo elektrodo pasyvaciją, kai mišrus potencialas tampa teigiamas ir nusistovi maždaug ties 50 mV riba. Iš standartinių redokso potencialų verčių yra žinoma, kad tokio potencialo vertėse Cu(II) gali redukuotis iki Cu(I), tačiau ne iki metalinio vario. Praktikoje tai lemia Cu_2O sluoksnio formavimąsi ant paviršiaus ir tolimesnį jo augimą [112].

Iš kreivių pateiktų 20 pav. ir 3 lentelės duomenų galima matyti, kad pereinant nuo glicerolinių sistemų su mažesnėmis pH vertėmis prie sistemų su didesnėmis pH vertėmis, mišraus potencialo vertės įgyja neigiamesnes vertes tiek proceso pradžioje (pirmos 5 min), tiek ir vėlesniu dengimosi metu, nusistovėjus kvazi-stacionariai būsenai. Toks vario nusodinimo proceso mišrių

potencialų neigiamėjimas didėjant tirpalo pH pasireiškia visų trijų glicerolio koncentracijų sistemose.

Tuo tarpu lyginant E_m priklausomybes pagal glicerolio koncentracijas (19 pav., 3 lentelė), matyti, kad pradinis (pirmos 5 min) potencialo neigiamėjimas stipriau pasireiškia esant glicerolio koncentracijai 0,50 mol/l, tai sietina su didesne pasyvacijos tikimybe (17 pav.) esant 0,5 mol/l glicerolio koncentracijai. Lyginant nusistovėjusius mišrius potencialus po maždaug 15 min., galima stebėti, kad mišrūs potencialai gaunami neigiamesni sistemoje didinant ligando glicerolio koncentraciją.

Lyginant E_m vertes su vario nusėdimo greičiu matoma, kad neigiamėjant mišriam potencialui vario nusėdimo greitis mažėja.

Cheminis vario nusėdimo procesas ligandu naudojant glicerolį gali būti apibūdinamas analogiškai kaip ir sacharozės atveju, apskaičiuojant vario elektrodo viršįtampį (ΔE), pagal skirtumą tarp E_m ir pusiausvyrojo potencialo (E_p) duotoms sąlygoms. E_p galima apskaičiuoti pasinaudojant Nernsto lygtimi (29) ir duomenimis gautais skaičiuojant Cu(II) pasiskirstymą kompleksuose bei laisvoje formoje. Gautas ΔE vertės pateiktos 3 lentelėje, o jų priklausomybė nuo pH bei glicerolio koncentracijos 19 pav. Galima matyti, jog didėjant glicerolio koncentracijai viršįtampio vertės didėja kaip ir kvazi-stacionaraus mišriojo potencialo atveju, tačiau didėjant viršįtampiui vario nusėdimo greitis mažėja. Tas sietina su ankščiau minėtu vario nusėdimo apsunkinimu susijusiu su difuzijos sulėtėjimu bei reakcijos produkto koncentracijos padidėjimu.

4.2.2.4. Cu dangų tikrieji paviršiaus plotai

Siekiant nustatyti variavimo proceso greičio sąsajas su besiformuojančio paviršiaus plotu ir struktūra, buvo nustatomas tikrasis vario paviršiaus plotas (S_R) susiformavęs po 30 minučių trukusio variavimo (3.4. skyr.). Tikrojo paviršiaus ploto matavimas, kaip ir kitų ligandų atveju, aktualus

nustatant glicerolio kaip ligando įtaką besiformuojančiam paviršiui, nes skirtingi ligandai formuoja skirtingos struktūros paviršius. Pagal gautus duomenis apskaičiuotas paviršiaus šiurkštumo faktorius R_f , o gauti skaičiavimų rezultatai pateikiami 3 lentelėje ir 18 pav.

Lyginant skirtingus glicerolinius cheminio variavimo tirpalus, elektrodo paviršiaus šiurkštumas varijuoja palyginus siaurose ribose nuo 2,6 iki 4,3 priklausomai nuo glicerolio koncentracijos ir tirpalo pH.

Paviršiaus šiurkštumas labiausiai koreliuoja su viršįtampiu: kuo didesnis viršįtampis, tuo didesnis paviršiaus šiurkštumas (18 pav.). Ši priklausomybė parodo, kad esant išvystytam realiam paviršiui reagentų ir produktų pristatymo bei pasišalinimo procesas yra labiau kompliktuotas, ko pasekoje didėja proceso viršįtampis. Paviršiaus šiurkštumas tiesiogiai koreliuoja su vario nusėdimo greičiu ir kinta analogiškai greičiui keičiant tirpalo pH, tačiau esant toms pačioms pH vertėms ir kintant ligando glicerolio koncentracijai, variavimo greičio pokytis priešingas paviršiaus šiurkštumo pokyčiui.

4.2.2.5. Cheminio variavimo tirpalų stabilumas

Kaip ir sacharozės atveju, atliekant visus eksperimentus, nebuvo naudoti jokie tirpalus stabilizuojantys priedai ar technologinės priemonės, padedančios išlaikyti tirpalų stabilumą. Ligandu naudojant glicerolį tirpalų stabilumas yra šiek tiek mažesnis nei sacharozės. Cheminio variavimo tirpalai, kurių pH 13,00 - 13,25 išlieka stabilūs 12 - 16 valandų, tirpalai, kurių pH 13,50 stabilūs būna 6 – 10 val., kai variavimo tirpalų pH 13,75 stabilumas mažas, apie 3 – 5 valandas. Pasirinktų glicerolio koncentracijų srityje glicerolio koncentracijų įtaka tirpalų stabilumui nepastebėta. Tirpalų stabilumas daugiausiai buvo nulemtas cheminio variavimo tirpalo pH.

4.2.3. Voltamperometriniai matavimai sistemoje su ligandu gliceroliu

Siekiant detaliau ištirti cheminio variavimo sistemas, buvo atlikti formaldehido anodinės oksidacijos voltamperometriniai tyrimai. Elektrodai voltamperometriniais matavimams buvo paruošiami tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir elektrodai skirti vario nusėdimo greičiui nustatyti pagal masės pokytį bei paviršiaus šiurkštumo tyrimui. Tirpalų koncentracijos bei pH parinkti atitinkami kinetiniams tyrimams. Voltamperogramose (22 pav.) galima matyti, kaip formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankiai varijuoja priklausomai nuo tirpalo pH bei glicerolio koncentracijos (22 pav.).

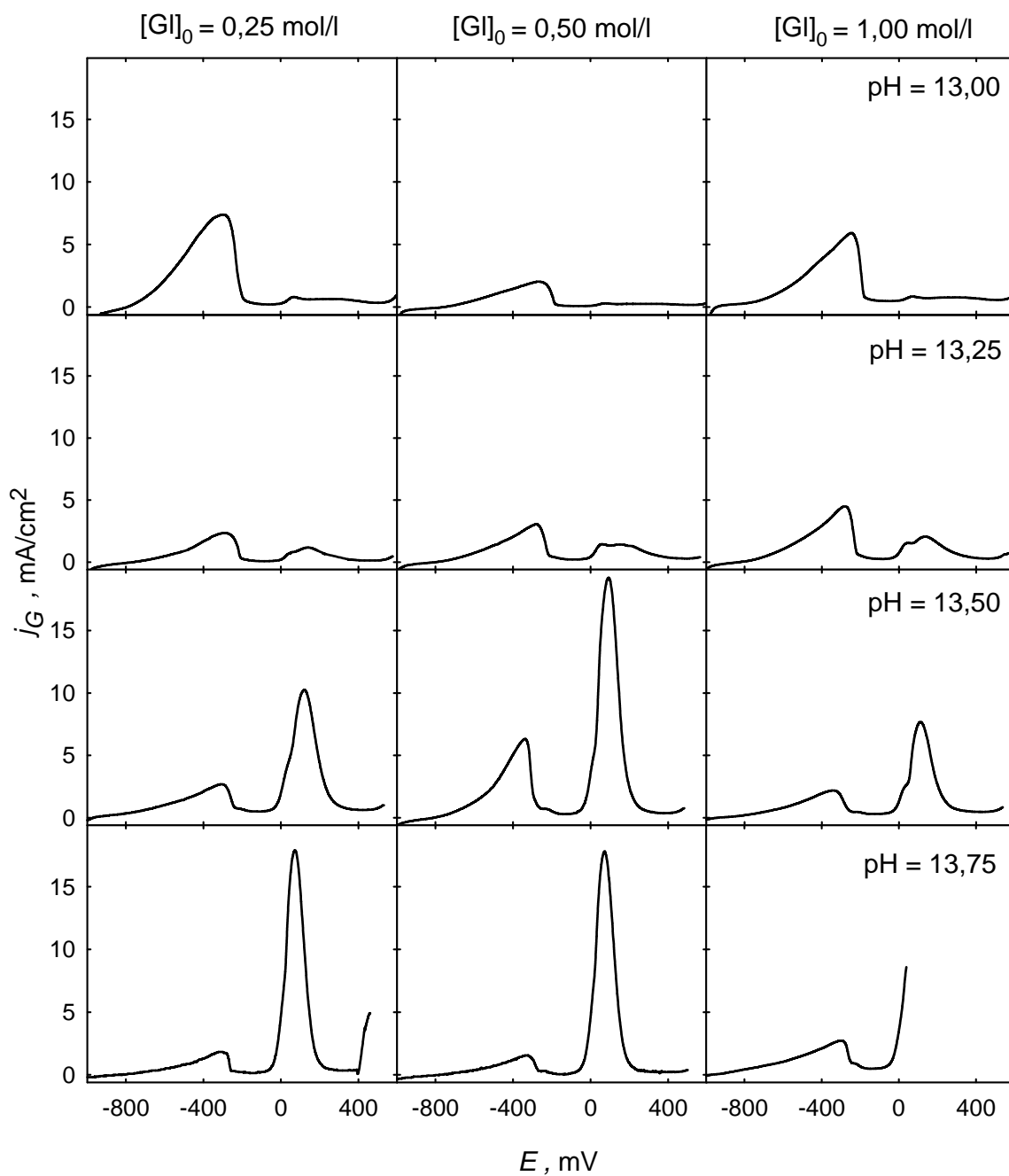
Kadangi, kaip minėta anksčiau, formaldehidą kaip reduktorių yra svarbus cheminio variavimo sistemos komponentas ir jo anodinės oksidacijos metu atsiradę elektronai redukuoja Cu(II) iki metalinio vario, anodinės oksidacijos tyrimai buvo atlikti ir tirpaluose su formaldehidu bei gliceroliu. 22 pav. kreivėse potencialų srityje nuo -800 mV iki -200 mV gaunamos anodinės srovės rodo formaldehido oksidaciją pagal (30) lygtį [37, 106-111]. Kuomet glicerolio koncentracija 0,25 mol/l ir 1,00 mol/l (23 pav., pirmas ir antras stulpeliai) stebimas formaldehido oksidacinės srovės tankių mažėjimas didėjant pH kas koreliuoja su atitinkamu vario nusėdimo greičio bei paviršiaus šiurkštumo mažėjimu. Glicerolio koncentracijai esant 0,50 mol/l formaldehido oksidacijos srovės didinant tirpalo pH didėja iki pasiekiamas pH 13,50, pasiekus pH 13,75 anodinės oksidacijos srovės sumažėja. Kaip ir 0,25 mol/l bei 1,00 mol/l koncentracijose, esant 0,50 mol/l koncentracijai ir atitinkamiems pH formaldehido oksidacijos srovių tankiai koreliuoja su vario nusėdimo greičiais gautais tiriant nusėdimo kinetiką ir nustatytais paviršiaus šiurkštumo vertėmis.

Formaldehido anodinės oksidacijos staigus nutrūkimas ties -200 mV, kaip ir kitose formaldehidinėse variavimo sistemose, sietinas su elektrodo paviršiaus savybių kitimu dėl vario oksidacijos ir Cu(I)

junginių, inhibuojančių formaldehido oksidaciją, formavimusi. Toks Cu(I) junginių susidarymas vario nusėdimo kinetikos eksperimentuose atitinka elektrodo pasyvaciją.

Anodinės srovės voltamperogramose (22 pav.) potencialų srityje nuo 0 mV iki 350 mV priskirtinos Cu(II) junginių, tame tarpe ir kompleksų, formavimuisi tirpale [37, 105-107]. Visų tirtų koncentracijų tirpaluose didėjant tirpalų pH kartu didėja ir 0 mV – 350 mV srities anodinės srovės. Tai sietina su palankesnėmis sąlygomis formuotis Cu(II)-glicerolio kompleksams, nes į jų sudėtį lengviau įsijungia OH⁻ jonai, didėja glicerolio geba sujungti Cu(II) į kompleksus. Galima stebėti analogišką tendenciją, kai didinant tirpaluose glicerolio koncentraciją taip pat didėja srovės 0 mV – 350 mV srityje, kas atitinka lengvesnę Cu(II)-glicerolio kompleksinių junginių formavimąsi, tačiau iš bendros tendencijos išsiskiria voltamperogramos, kai glicerolio koncentracija 1,00 mol/l ir pH 13,50 bei 13,75. Toks neatitikimas gali būti siejamas su tetrahidrokso kuprato formavimusi bei mobilesniu Cu(II) kompleksu su vienu glicerolio anijonu kiekio sumažėjimu, ko pasėkoje gali sunkėti Cu(II) adsorbcija ant elektrodo paviršiaus.

Formaldehido anodinės srovės tankių maksimumų vertės skaičiuojant geometriniam (j_G) ir realiam elektrodo paviršiui (j_R) pateiktos 3 lentelėje. j_G ir j_R priklausomybės nuo tirpalo pH bei ligando glicerolio koncentracijos pateiktos 18 pav. ketvirtoje bei penktoje eilėse. Iš gautų verčių ir grafikų aiškiai matyti, jog formaldehido anodinės oksidacijos priklausomybės gautos voltamperometriniais metodais atitinka priklausomybes gautas nustatant vario nusėdimo greitį pagal elektrodo masės pokytį, o tai leidžia pasitikėti gautais duomenimis, nes analogiškos priklausomybės stebimos procesus tiriant skirtingais metodais.



22 pav. Voltamperogramos gautos ant chemiškai suformuotų Cu elektrodų ligandu naudojant glicerolį. Potencialo skleidimo greitis 5 mV/s, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$. Elektrodo variavimo tirpalų sudėtis: $[\text{Cu}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $[GI]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$, $0,50 \text{ mol/l}$ ir $1,00 \text{ mol/l}$.

4.3. Cheminio variavimo sistemų su kitais ligandais palyginimas

Sistemų palyginimui, pasirinkti literatūroje aprašyti atvejai, kuomet vario cheminis nusodinimas buvo atliekamas panašiomis sąlygomis (20 °C temperatūroje, Cu(II) druskos koncentracija 0,05 mol/l, o formaldehido 0,15 mol/l, tačiau esant skirtingam ligandui). Taip pat buvo atlikti eksperimentai su ligandais natrio gliukonatu, EDTA (4 lentelė).

4 lentelė. Tirtų formaldehidinių sistemų su įvairiais ligandais palyginimas

Ligandas	optimali pH sritis	didžiausias v, $\mu\text{m/h}$	R _f
<i>Glicerolis</i>	13,00 – 13,75	3,8	2,3 – 4,6
<i>Sacharozė</i>	12,25 – 13,25	2,2	8,5 – 25,3
<i>Natrio gliukonatas</i>	12,00 – 13,50	5,1	6,1 – 38,6
<i>EDTA</i>	12,00 – 13,00	2,9	3,2 – 13,1

Vario nusėdimo greitis ligandu naudojant sacharozę, optimaliomis sąlygomis siekia apie 2 $\mu\text{m/h}$, tuo tarpu naudojant glicerolį gauti greičiai optimaliomis sąlygomis viršija 3 $\mu\text{m/h}$. Panašūs greičiai gauti naudojant kitus polihidroksilius alkoholius, tokius kaip ksilitolis, D-manitolis ir D-sorbitolis, tačiau jų atveju didžiausi greičiai pasiekiami pH esant 13,5 – 13,8 ir siekia 2 – 2,5 $\mu\text{m/h}$ [10]. Žymiai didesni greičiai gaunami ligandu naudojant gliukonata, dideli greičiai aprašyti kuomet kaip ligandas naudojamas kvadrolas (pH 13,00, 4 $\mu\text{m/h}$) [11], o naudojant 4-hidroksopiridin-2,6-dikarboksilinę ir piridin-2,6-dikarboksilinę rūgštis pasiekiami 2,8 $\mu\text{m/h}$ (pH 13,0) ir 3,9 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,7) greičiai [113]. Su L-tartratu ir DL-tartratu atitinkamai gauti 1 $\mu\text{m/h}$ (pH 13,0) ir 3,5 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,5) vario nusėdimo greičiai [104]. Naudojant glicerolį vario nusėdimo

greičiai artimi kaip ir pramonėje plačiai naudojamo ligando EDTA atveju.

Tiek sacharozei, tiek gliceroliui pasyvacija pasireiškia tik esant žemesnėms pH vertėms. Mažų pH verčių tirpaluose taip pat vyksta Cu paviršiaus pasyvacija ligandu naudojant kitą gamtinį junginį – tartratą [11]. Tarp ligandų – gamtinių junginių – elektrodo pasyvacija aukštesnėse pH vertėse pastebėta tik sistemoje su ligandu citratu [27].

Pažymėtina, kad sacharozės naudojimo ligandu atveju mišriojo potencialo vertės siekia nuo -600 iki -750 mV. Panašaus neigiamumo mišrūs potencialai gauti ligandu naudojant piridin-2,6-dikarboksilinę rūgštį [113]. Tai, palyginti, labai neigiamos vertės, kuomet dažniausiai pasitaikančios yra nuo -300 mV iki -500 mV [111]. Glicerolio atveju mišrūs potencialai gana maži, gaunamos maždaug nuo -250 mV iki -350 mV vertės.

Cheminis vario nusodinimas iš tirpalo su ligandu sacharoze taip pat pasižymi neigiamesniu viršįtampiu, kuris yra nuo -520 iki -570 mV. Glicerolio atveju viršįtampiai yra kelis kartus mažesni, nuo -55 mV iki maždaug -180 mV. Palyginus su kitais ligandais, daugumoje atvejų viršįtampis neperžengia -400 mV ribos [111, 113], išskyrus piridin-2,6-dikarboksilinės rūgšties atvejį (-600 mV) [113]. Didelės viršįtampių vertės gaunamos kuomet formuojasi didelio šiurkštumo vario dangos kas būdinga sacharozės kaip Cu(II) ligando atveju. Ligandu naudojant glicerolį gaunamos mažo šiurkštumo dangos, tai koreliuoja su mažu viršįtampiu.

Įprastai iš vario sulfato elektrochemiškai nusodinto vario paviršiaus šiurkštumo faktorius (R_f) artimas 2,2, o chemiškai nusodinto vario R_f būna didesni. Ankščiau didžiausios R_f vertės gautos nusodinant varį, kaip ligandus naudojant tokius junginius kaip: piridin-2,6-dikarboksilinė rūgštis ($R_f = 124$), 4-hidroksopiridin-2,6-dikarboksilinė rūgštis ($R_f = 35$) [113] ir kvadrolas ($R_f = 23$). EDTA ir tartratų atveju R_f vertės mažesnės ir neviršija 18 [37]. Eksperimentai parodė, kad ligandu

naudojant sacharozę optimaliomis sąlygomis R_f pasiekia gana aukštas vertes ($R_f = 25$). Ligandu naudojant glicerolį gautų dangų šiurkštumas yra mažas ir, priklausomai nuo sąlygų, R_f svyruoja tarp 2,3 ir 4,3, tad atitinkamai parinkus pH ir glicerolio koncentraciją galima gauti chemiškai nusodinto vario dangas palyginti lygiu paviršiumi. Cheminio variavimo sistemoje ligandu naudojant glicerolį galima gauti vario dangas savo šiurkštumu ($R_f = 2,6$) artimas elektrochemiškai nusodinto vario dangų šiurkštumui ($R_f = 2,2$).

Tiek sacharozė, tiek glicerolis kaip ligandai cheminio variavimo sistemose yra naudingi tuo, kad iš panaudotų tirpalų nesunkiai regeneruojamas varis, nes Cu(II)-sacharozės ir Cu(II)-glicerolio kompleksų suardymui pakanka tirpalo pH sumažinti žemiau 10, kuomet Cu(II) iškrenta į nuosėdas hidroksido pavidalu. Tai žymiai mažiau komplikauta nei kompleksų su EDTA, tartratais ar kvadrolu atveju. Sacharozė ir glicerolis yra gamtinės kilmės junginiai, be to natūraliomis sąlygomis nesudaro kompleksų su sunkiaisiais metalais ir lengvai biologiškai suyra, todėl ekologiniu požiūriu žymiai tinkamesni naudojimui. Tiek sacharozės, tiek glicerolio kaip reagento gavimas yra paprastas ir nebrangus lyginant su kitais cheminio vario nusodinimo sistemose naudojamais ligandais.

4.4. Ultragarso įtaka cheminio variavimo procesui

4.4.1 Ultragarso galios nustatymas

Siekiant galimybės palyginti skirtingais ultragarso dažniais gautus duomenis buvo kalorimetriškai nustatyta ultragarso (UG) galia tenkanti 50 ml vandens esančio ultragarsinėje vonelėje. Atlikto eksperimento duomenys pateikiami 5 lentelėje.

Iš gautų rezultatų matyti, kad ultragarso vonelei veikiant tuo pačiu režimu, bet skirtingais dažniais, stiklinaitės turiniui tenkanti ultragarso galia skiriasi, didesnė galia stiklinaitės turiniui perduodama esant aukštesniam ultragarso dažniui.

5 lentelė. Ultragarso galios nustatymas

Ultragarso dažnis, kHz	130*	35*
50 g vandens temperatūros pokytis stiklinaitėje per 1h, °C	+20.50	+16.50
<i>E</i> reikalinga 50 g vandens temperatūrą pakelti 1 laipsniu, J	208	
Visa <i>E</i> reikalinga gautam temperatūros pokyčiui, J	4264.0	3432.0
Ultragarso galia perduodama 50 g vandens, W	1.18	0.95

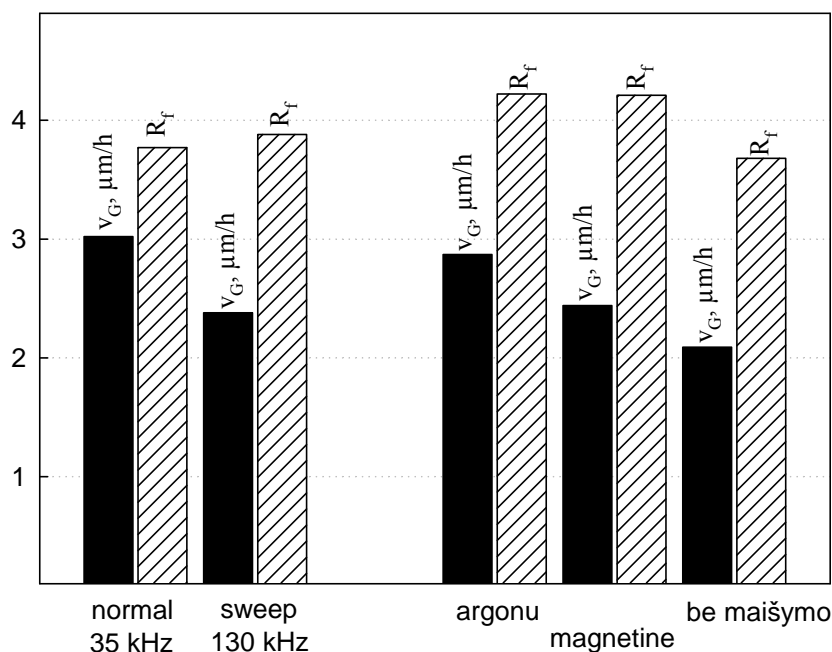
(*E* – energija)

* - ultragarsinės vonelės režimas „*sweep*“, galia 100%.

4.4.2. Ultragarso ir kitų maišymo būdų įtaka cheminiam variavimui sistemoje su reduktoriumi formaldehidu bei ligandu EDTA

Pradiniam ultragarso įtakos cheminiam variavimui tyrimui buvo pasirinkta tradicinė populiari bei iširta sistema, kai ligandu naudojama EDTA [12, 114]. Kadangi ultragarso sklidimas per tirpalą be kavitacijos turi ir maišymo efektą, papildomai maišymo efektu palyginimui buvo pasirinkti ir išbandyti tirpalo maišymai magnetine

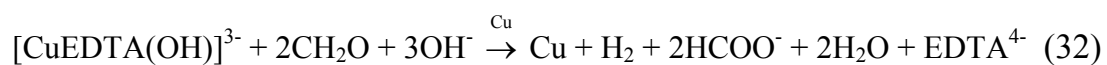
maiškykle bei argono dujų burbuliukais. Gauti rezultatai pateikiami 23-25 pav. ir 6, 7 lentelėse.



23 pav. UG poveikio formaldehidinei variavimo sistemai su ligandu EDTA palyginimas su kitais maišymo būdais. $[\text{EDTA}]_0 = 0,055 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Nustatyta, kad be papildomo maišymo ir ultragarso įtakos, t.y. natūralios difuzijos sąlygomis vario nusėdimo greitis yra mažiausias ir neviršija $2,1 \mu\text{m/h}$. Ultragarso ar kitų maišymo būdų panaudojimas padidina vario nusėdimo greitį (23 pav.). Pagal nustatytą greitinančią įtaką cheminio vario nusėdimo greičiui, pasirinktus poveikio (maišymo) metodus galima išdėstyti tokia tvarka: 130 kHz ultragarsas (*sweep* režimas) < maišymas magnetine maiškykle < maišymas argono burbuliavimu < 35 kHz ultragarsas (*normal* režimas). Didžiausią įtaką vario nusėdimo greičiui turėjo 35 kHz ultragarsas ir argono dujų leidimas. Tokį efektą galima paaiškinti tuo, kad tiek ultragarsas, tiek argono burbuliukų sklidimas tirpale sudaro geriausias sąlygas pasišalinti

dujiniam autokatalizinės reakcijos produktui – vandeniliui – nuodengiamo paviršiaus ir iš tirpalo (32).

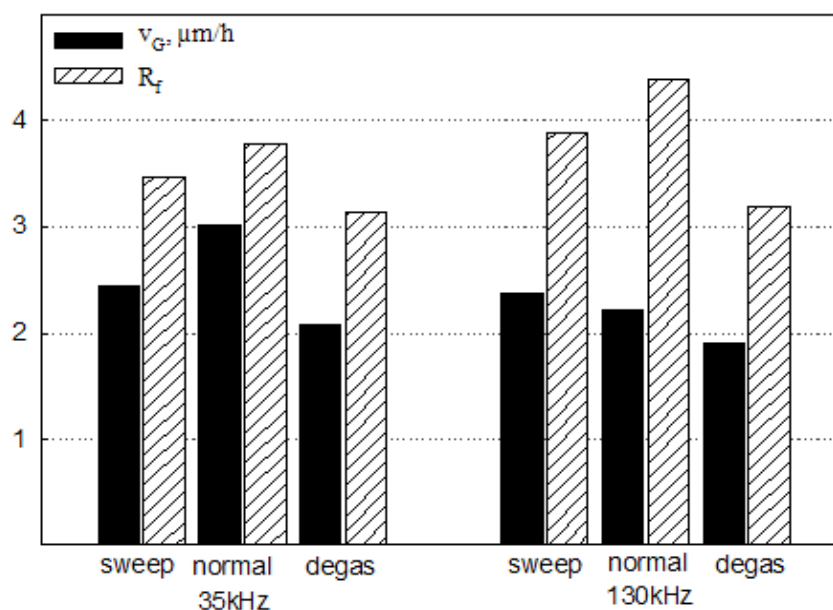


Kadangi susiformuojantys dujinio vandenilio burbuliukai uždengia dalį autokataliziškai aktyvaus paviršiaus ploto, jų pašalinimas lemia aukštesnius cheminio vario nusėdimo greičius.

Kaip galima matyti 24 pav. ir 6 lentelėje, vario nusėdimo greitis tirtai variavimo sistemai yra didesnis esant mažesnio 35 kHz dažnio ultragarso, nors perduodama ultragarso galia yra mažesnė nei 130 kHz atveju (5 lentelė).

6 lentelė. Ultragarso įtaka cheminio variavimo sistemai su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu EDTA. $[\text{EDTA}]_0 = 0,055 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 12,6$

UG dažnis	35 kHz			130 kHz		
UG skleidimo būdas	<i>sweep</i>	<i>normal</i>	<i>degas</i>	<i>sweep</i>	<i>normal</i>	<i>degas</i>
Vario nusėdimo greitis, $\mu\text{m/h}$	2,44	3,02	2,07	2,38	2,21	1,9
Paviršiaus šiurkštumas R_f	3,47	3,77	3,13	3,88	4,38	3,18

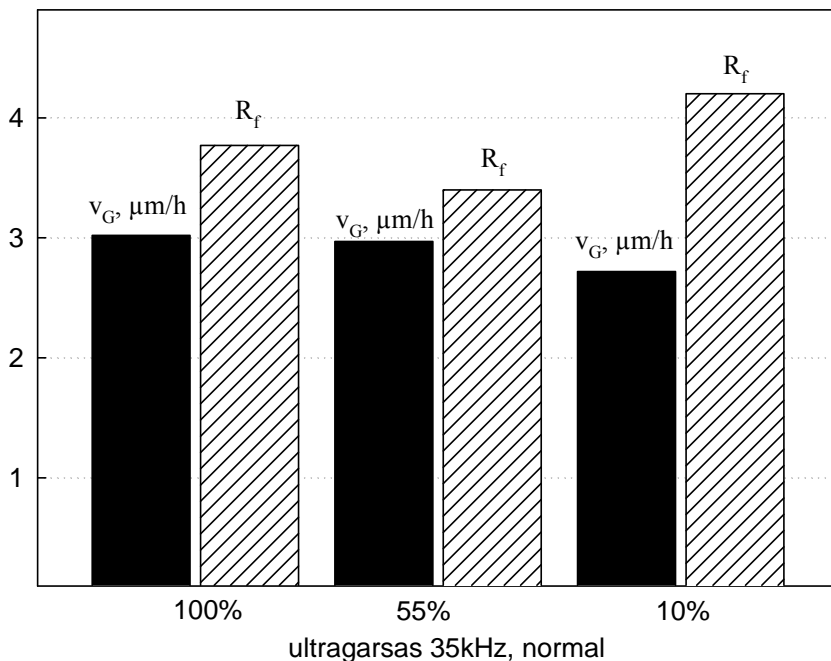


24 pav. Variavimo greičiai ir paviršiaus šiurkštumas esant skirtingiems ultragarso režimams. $[\text{EDTA}]_0 = 0,055 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 12,6$

Skirtingos ultragarso galios įtaka tirtai variavimo sistemai pateikiama 7 lentelėje ir 25 pav.

7 lentelė. Ultragarso galios įtaka cheminio variavimo sistemai su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu EDTA. $[\text{EDTA}]_0 = 0,055 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 12,6$

UG dažnis	35 kHz, <i>normal</i>		
UG vonelės galia, %	100	55	10
Vario nusėdimo greitis, $\mu\text{m/h}$	3,02	2,97	2,72
Paviršiaus šiurkštumas R_f	3,77	3,4	4,2



25 pav. Skirtingos ultragarso galios poveikis vario nusėdimo greičiui ir gautų dangų šiurkštumui. $[\text{EDTA}]_0 = 0,055 \text{ mol/l}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Kaip matyti iš gautų duomenų, ultragarso galią sumažinus dešimt kartų vario nusėdimo greitis sumažėja tik 10 %. Galima matyti, kad ultragarso dažnio ar jo skleidimo būdo pasikeitimo įtaka vario nusėdimo greičiui yra didesnė nei ultragarso galios pokyčio. Didesnė ultragarso dažnio ir mažesnė ultragarso galios įtaka taip pat nustatyta cheminio nikelio nusodinimo sistemoje [75].

Ultragarso ir kitų maišymo būdų įtakos paviršiaus savybėms nustatymui buvo atlikti realaus ant elektrodo nusodinto vario paviršiaus matavimai bei šiurkštumo faktoriaus skaičiavimai. Nustatyta, kad skirtingi maišymo būdai turi palyginti mažą įtaką gautų dangų paviršiaus šiurkštumo faktoriui. Ultragarso aplinkoje gautos R_f vertės yra apie 2-3% didesnės, tuo tarpu maišant argono dujomis ir magnetine maišykle R_f vertės 8-11% didesnės lyginant su vario nusodinimu be jokio maišymo (23 pav.).

Lyginant ultragarso dažnio įtaką chemiškai nusodinto vario dangoms galima pastebėti, kad aukštesnio dažnio ultragarsas nulemia didesnį paviršiaus šiurkštumą. Ultragarso skleidimo būdas taip pat įtakoja paviršiaus šiurkštumą. Abiejų naudotų ultragarso dažnių atveju ultragarso vonelei dirbant *normal* režimu gautos didžiausios R_f vertės. Naudojant *sweep* režimą gautos dangos mažesnio šiurkštumo, o *degas* režimu R_f vertės mažiausios (24 pav.) Pažymėtina, kad ultragarso *degas* režime gautų vario dangų paviršiaus šiurkštumas yra 10% mažesnis nei nusodinant varį be ultragarso ar kito maišymo būdo (23 ir 24 pav.).

4.4.3 Ultragarso įtaka variavimo sistemai su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu sacharoze.

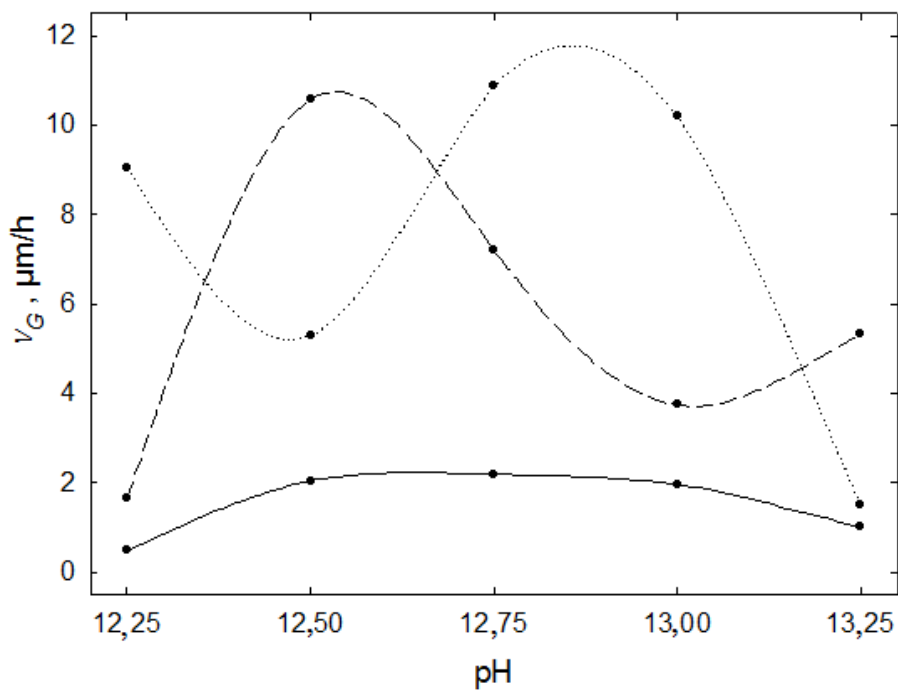
Ultragarso įtaka tradicinei variavimo sistemai kaip ligandą naudojant EDTA iš dalies aptarta 4.4.2. skyriuje. Ultragarso poveikis cheminiam variavimui sistemoje su ligandu sacharoze tirtas sąlygomis analogiškoms aprašytoms 4.1. skyriuje – naudojant tos pačios sudėties tirpalus, vienodai paruoštus ir aktyvuotus elektrodus, toje pačioje temperatūroje.

Cheminio variavimo eksperimentai kaip ligandą naudojant sacharozę buvo atliekami dviejų dažnių ultragarso poveikyje, naudojant *sweep* skleidimo būdą. Ultragarso aplinkoje atlikto tyrimo gauti duomenys pateikiami 8 lentelėje ir 26, 27 pav., kartu palyginant su duomenimis gautais nenaudojant ultragarso.

Panaudojus ultragarsą tirtoms įvairių metalų nusodinimo sistemoms literatūroje nurodomas greičio prieaugis neviršija 50%. Ultragarso poveikis variavimo sistemai su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu sacharoze yra žymiai didesnis – gauti vario nusėdimo greičiai gali būti maždaug penkis kartus didesni nei sąlygomis be ultragarso.

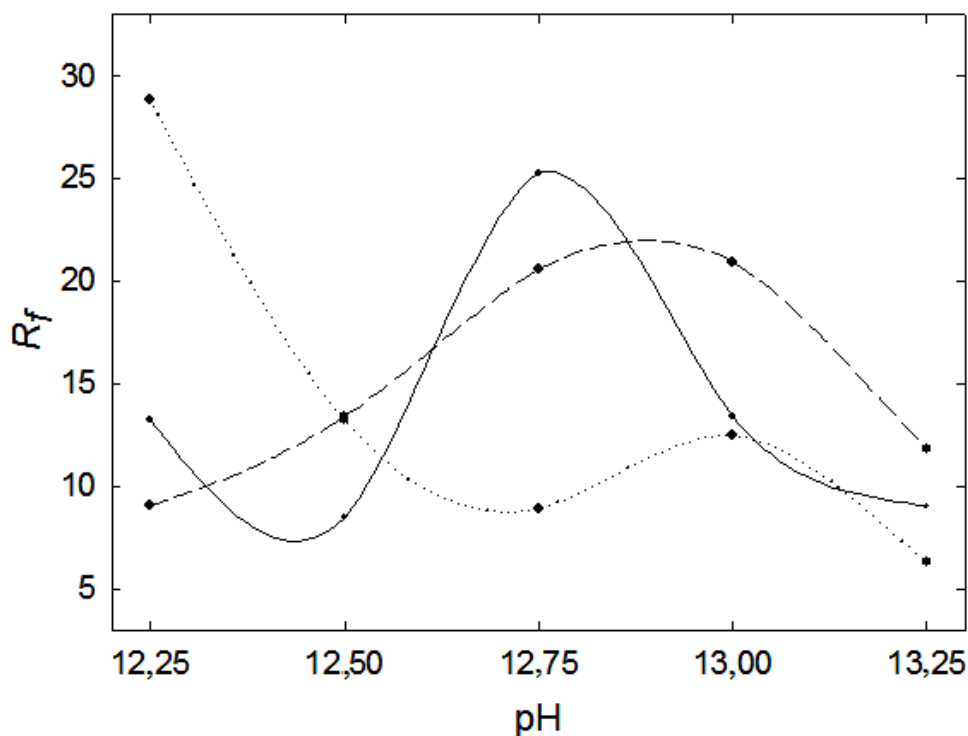
8 lentelė. Vario nusėdimo greičiai ir paviršiaus šiurkštumo faktoriai. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

pH	Be ultragarso		130 kHz ultragarsas		35 kHz ultragarsas	
	v_G , ($\mu\text{m/h}$)	R_f	v_G , ($\mu\text{m/h}$)	R_f	v_G , ($\mu\text{m/h}$)	R_f
12,25	0,5	13,3	1,7	28,8	9,0	9,1
12,50	2,0	8,5	10,6	13,2	5,3	13,4
12,75	2,2	25,1	7,2	8,9	10,9	20,6
13,00	2,0	13,4	3,7	12,5	10,2	21,0
13,25	1,0	9,1	5,3	6,3	1,5	11,8



26 pav. Vario nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH. Vientisa linija – be ultragarso, punktyrinė – su 130 kHz, taškinė – su 35 kHz dažnio ultragarsu. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Dangų gautų neveikiant ultragarsui nusėdimo greitis siekia 2,2 $\mu\text{m/h}$, tuo tarpu esant 35 kHz ultragarsui pasiekiamas 10,9 $\mu\text{m/h}$ greitis pH esant 12,75. Naudojant 130 kHz maksimalus greitis (10,6 $\mu\text{m/h}$) gautas pH esant 12,50. Naudojant ultragarsą, vario nusėdimo greičio (geometriniam elektrodo plotui) priklausomybėje nuo pH gauti minimumai, tačiau ir jų atveju variavimo greitis išlieka didesnis nei sistemoje be ultragarso. Atsižvelgiant į 26 pav. gautas kreives galima manyti, jog būtų tikslinga su ultragarsu atlikti eksperimentus platesnėje pH srityje, tačiau susiduriama su tirpalų stabilumo problema. Iš gautų duomenų negalima teigti, jog egzistuoja tiesioginė priklausomybė tarp vario nusėdimo greičio ir ultragarso galios. Esant mažesnio galingumo 35 kHz dažniui gauti didesni greičiai, nei naudojant didesnės galios 130 kHz dažnį. Galima daryti prielaidą, kad kaip ir sistemos su EDTA atveju, nusėdimo greičius daugiau lemia ne ultragarso galia, o dažnis, kas taip pat aprašoma literatūroje [75].



27 pav. Ultragarso ir pH įtaka paviršiaus šiurkštumo faktoriui R_f . Vientisa linija – be ultragarso, punktyrinė – su 130 kHz, taškinė – su 35 kHz dažnio garsu. $[Sa]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CH_2O]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

Atliekant tikrojo paviršiaus ploto matavimus po cheminio elektodo variavimo ultragarso aplinkoje, gautos šiurkštumo faktoriaus (R_f) priklausomybės nuo pH pateiktos 27 pav. ir 8 lentelėje. Matome, kad esant didžiausiems variavimo greičiams ultragarso aplinkoje (130 kHz – pH 12,50 ir 35 kHz – pH 12,75) gaunamos mažesnės R_f dangos nei variuojant mažesniais greičiais be ultragarso. Pažymėtina, kad nusodinant varį 130 kHz UG aplinkoje didėjant vario nusėdimo greičiams gaunamos mažesnės šiurkštumo faktoriaus vertės, tuo tarpu 35 kHz UG atveju ir įprastose sistemose (kai reduktoriumi naudojamas formaldehidas) neultragarso sąlygomis didėjant vario nusėdimo greičiui gaunamos didesnės šiurkštumo dangos.

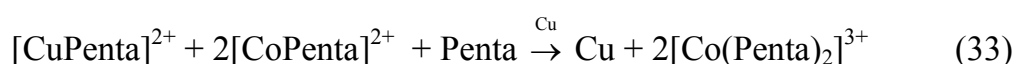
Didelė R_f vertė gauta elektrodui dengtam 130 kHz ultragarso aplinkoje esant pH 12,25, sietina su panašiu atveju, kai buvo dengiama esant tam pačiam tirpalo pH be ultragarso. Esant tokiam pH, tirpale ir ant

elektrodo susidaro nuosėdos tirpios HCl, dėl to gautos tikrojo vario elektrodo paviršiaus ploto bei R_f vertės nėra tiesiogiai koreliuojančios su kitomis R_f vertėmis gautomis kituose pH.

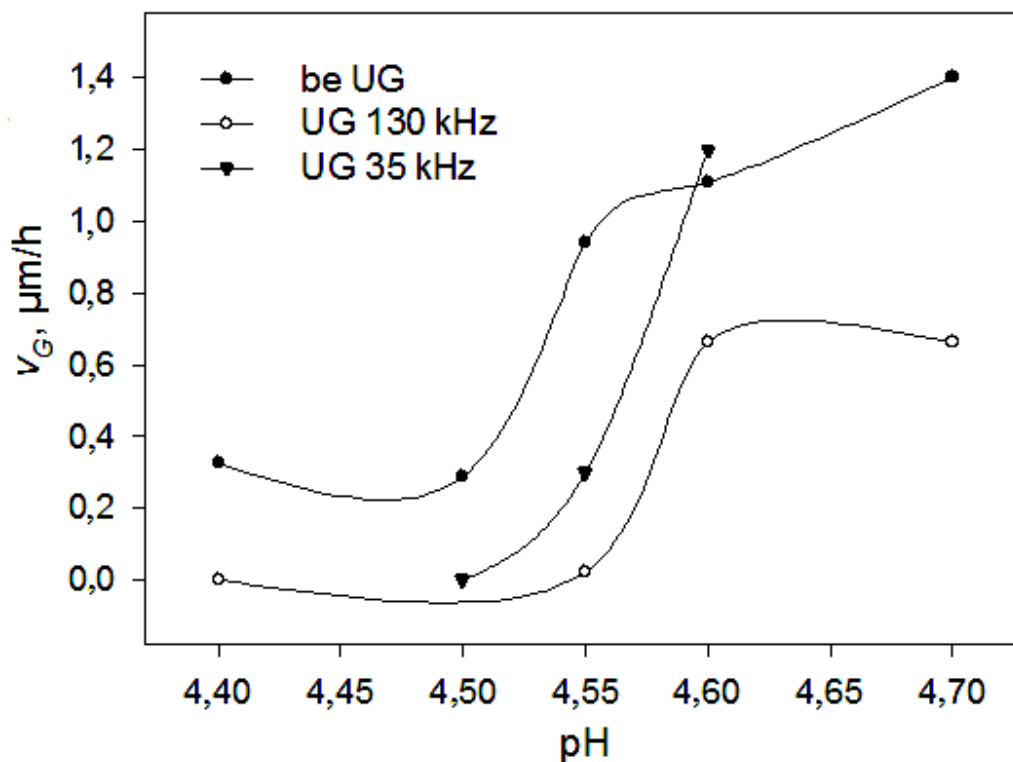
Pažymėtina, kad atliekant cheminį vario nusodinimą ultragarso poveikyje, stebima stipri jo įtaka variavimo tirpalų stabilumui. Veikiant tirpalą ultragarsu jau po 45 min vyksta žymi vario jonų redukcija tirpalo tūryje, o nenaudojant ultragarso tirpalai išlikdavo stabilūs ir po paros.

4.4.4 Ultragarso įtaka variavimo sistemai su reduktoriumi Co(II)/Co(III) redokso pora ir ligandu pentaetilenheksaaminu.

Papildomai ultragarso poveikis tirtas taip pat ir sistemoje su kitu cheminiam variavimui naudojamu reduktoriumi - Co(II)/Co(III) redokso pora. Šioje sistemoje Cu(II), Co(II), Co(III) kompleksų ligandais panaudojamas pentaetilenheksaaminas (Penta). Esant tokiai sistemai reakcija vyksta pagal schemą (33) nesusidarant dujiniais produktams, skirtingai nuo ankščiau aptartų formaldehidinių sistemų.



Ultragarsas tokioje sistemoje priklausomai nuo pH ir naudoto dažnio vario nusėdimo greitį sumažino arba visiškai nuslopino vario nusėdimo procesą. Aukštesnio dažnio (130 kHz) ultragarsas turėjo didesnę stabdantį poveikį nei mažesnio (35 kHz) dažnio UG. Rezultatai pateikiami 28 pav.



28 pav. Vario nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH ir ultragarso. $[Penta]_0 = 0,4 \text{ mol/l}$, $[CuCl_2]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CoCl_2]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$.

4.4.5 Ultragarso įtakos įvairioms variavimo sistemoms apibendrinimas.

Lyginat ultragarso poveikį trimis tirtoms sistemoms stebimi skirtingi efektai. Sistemos su EDTA atveju ultragarsas, priklausomai nuo dažnio ir skleidimo būdo, vario nusėdimo greitį keičia nuo -10% iki +44% lyginant su sistema be jokio maišymo, paviršiaus šiurkštumą sistemoje su EDTA ultragarsas keičia nuo -15% iki +19%. Kai ligandu naudojama sacharozė, vario nusėdimo greitis ultragarso poveikyje didėja iki maždaug penkių, o paviršiaus šiurkštumas esant didžiausiems vario nusėdimo greičiams gaunamas mažesnis lyginant su sistema be UG. Ultragaršą naudojant sistemoje su pentaetilenheksaaminu vario nusėdimo greitis netgi sumažėja.

Gauti eksperimentiniai ultragarso poveikio cheminio variavimo sistemoms rezultatai skirtingi ir sunkiai vienareikšmiškai vertinami, duomenys sunkiai paaiškinami bendrais dėsningumais visoms tirtoms sistemoms. Didelį teigiamą ultragarso efektą sistemoje su sacharozė galima pagrįsti susidarančiomis palankiomis sąlygomis reakcijos produktams pasišalinti, naujų aktyvių reakcijos centrų susidarymu paviršiuje, palankiu ultragarso poveikiu masės pernašai tokioje sistemoje, galima didesnė ultragarso įtaka palyginti stambioms ir sunkioms sacharozės molekulėms kas lemia jų difuzijos paspartėjimą.

EDTA atveju ultragarsas savo efektyvumu artimas maišymui argonu ir magnetine maišykle. Maišymo poveikio mechanizmas turėtų būti analogiškas sistemai su sacharozė, tačiau vario nusėdimo greičio pokytis mažesnis sistemoje su EDTA kas gali būti siejama su mažesnės masės kompleksais ir atitinkamai mažesnės energijos perdavimu į paviršių kavitacijos pasėkoje.

Naudojant ultragarsą sistemoje su pentaetilenheksaaminu ultragarso neigiamas efektas sietinas su dujinio produkto nebuvimu, ko pasėkoje sumažėja kavitacijos įtaka paviršiui, o tirta dažnio ultragarsas mažiau efektyvus reagentų bei produktų pernašai.

Gauti duomenys rodo, kad gana sudėtinga prognozuoti ultragarso poveikį bei interpretuoti duomenis žinomais dėsningumais, priklausomybėmis ir mechanizmais, kas akcentuojama ir kitų tyrėjų darbuose. Ultragarso poveikis įvairiems cheminiams procesams daugeliu atvejų sunkiai paaiškinamas ir santykinai mažai ištirtas, todėl lieka erdvė tolimesniems tyrimams.

IŠVADOS

1. Remiantis atliktais vario(II)-sacharozės bei vario(II)-glicerolio kompleksų pusiausvyrų skaičiavimais nustatyta, kad sacharozė ir glicerolis užtikrina pakankamą Cu(II) jonų kompleksinimą bei gali būti naudojami ligandais šarminiuose cheminio variavimo tirpaluose.
2. Atlikti tyrimai parodė, kad naudojant sacharozę ligandu praktiniuose formaldehidiniuose cheminio variavimo tirpaluose autokatalizinė Cu(II) redukcija prasideda, kai tirpalų pH vertė viršija 12. Didinant pH, vario nusėdimo greitis didėja ir pasiekia maksimumą, kai pH 12,75 (2,2 $\mu\text{m/h}$), o po to pradeda mažėti. Cheminio vario nusodinimo metu Cu elektrodo mišrusis potencialas įgyja santykinai neigiamas vertes (-600 mV – -750 mV), o apskaičiuotosios viršįtampio vertės (-520 mV – -570 mV) yra išskirtinai neigiamos. Gautų vario dangų šurkštumo faktorius pasiekia gana aukštas vertes (R_f 25).
3. Voltamperometriniais matavimais nustatyti formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankiai ant chemiškai padengto vario elektrodo (ligandas sacharozė) siekia nuo 1,7 mA/cm² iki 5,8 mA/cm² (skaičiuojant geometriniam elektrodo plotui), o anodinės srovės tankio priklausomybės nuo pH tiesiogiai koreliuoja su vario nusėdimo greičio, viršįtampio bei paviršiaus šurkštumo faktoriaus priklausomybėmis nuo pH.
4. Tyrimais nustatyta, kad glicerolį naudojant ligandu praktiniuose formaldehidiniuose cheminio variavimo tirpaluose, autokataliziškai Cu(II) galima redukuoti šarminiuose gliceroliniuose tirpaluose, kurių pH vertės viršija 13. Optimaliomis sąlygomis vario nusėdimo greitis gali siekti 3,8 $\mu\text{m/h}$, Cu nusodinimo metu elektrodo mišrusis potencialas santykinai teigiamas (-250 mV – -350 mV), o viršįtampio vertės mažos (-55 – -180 mV). Iš glicerolinių tirpalų gautų vario dangų šurkštumo faktorius santykinai nedidelis (2,3 – 4,3), atskirais atvejais artimas elektrochemiškai nusodinto vario dangoms.

5. Formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankiai ant chemiškai padengto vario elektrodo ligandu naudojant glicerolį priklausomai nuo tirpalo pH bei glicerolio koncentracijos gali siekti nuo $1,5 \text{ mA/cm}^2$ iki $7,4 \text{ mA/cm}^2$ (geometriniam elektrodo plotui). Nustatyta, kad gautos formaldehido anodinės oksidacijos srovių tankių, viršįtampių, paviršiaus šiurkštumo faktorių priklausomybės nuo pH tarpusavyje koreliuoja.
6. Ultragarso panaudojimas cheminio variavimo sistemose keičia vario nusėdimo greičius, priklausomai nuo pasirinktos cheminio variavimo sistemos, ultragarso dažnio ar jo skleidimo būdo. Ultragarso poveikyje vario nusėdimo greitis gali sumažėti iki visiško proceso sustabdymo sistemoje su reduktoriumi Co(II)/Co(III) ir ligandu pentaetilenheksaaminu, gali padidėti iki 1,44 karto sistemoje su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu EDTA arba gali padidėti 2-5 kartus ir pasiekti dideles vertes ($10,9 \text{ } \mu\text{m/h}$) sistemoje su reduktoriumi formaldehidu ir ligandu sacharoze. Ultragarso aplinkoje dažniausiai susiformuoja kompaktiškesnės, lygesnės cheminiu būdu nusodinto vario dangos lyginant su sistemomis be ultragarso.
7. Gauti eksperimentiniai ultragarso poveikio skirtingoms cheminio variavimo sistemoms rezultatai yra nevienareikšmiai ir jų interpretacija yra sudėtinga. Bendrų dėsningumų ir aiškių priklausomybių nustatymui reikalingi išsamūs papildomi tyrimai.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. *Coatings Technology Handbook*, Ed. A. A. Traton, 3rd, Taylor & Francis Group, (2006).
2. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, Eds. G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, (1990).
3. *Plastics Finishing and decoration*. Ed. D. Satas, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1986).
4. М. Шалкаускас, А. Вашкялис. *Химическая металлизация платсмасс*, Химия, Ленинград, (1985).
5. A. Vaškelis, E. Norkus, J. Jačiauskienė. *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 297.
6. J. E. A. M. Van Den Meerakker. *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 395.
7. A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, A. Jagminienė, E. Norkus. *Solid State Sci.* **4** (2002) 1299.
8. Z. Jusys, G. Stalnionis. *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3675.
9. A. Vaškelis, G. Stalnionis, Z. Jusys. *J. Electroanal. Chem.* **465** (1999) 142.
10. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, J. Vaičiūnienė, E. Gaidamauskas, D. L. Macalady. *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 41.
11. E. Norkus, A. Vaškelis, I. Stalnionienė. *J. Solid State Electrochem.* **4** (2000) 337.
12. A. Vaškelis, E. Norkus, I. Stalnionienė, G. Stalnionis. *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1613.
13. G. Stalnionis. Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu ir Co(II) jonais tyrimas elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos metodu, Daktaro disertacija, Chemijos institutas, Vilnius (1997) 143.
14. P. Valenta, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25** (1960) 853.

15. A. Clusaru, I. Crisian, J. Kuta, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **46** (1973) 51
16. J. M. Los, A. A. M. Brinkman, B. J. C. Wetsema, *J. Electroanal. Chem.*, **56** (1974) 187.
17. K. Vesely, R. Brdička, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **12** (1947) 313.
18. R. Schumacher, J. J. Pesek, O. R. Melroy, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4338.
19. N. A. Anastasijevic, H. Baltuschat, J. Heitbaum. *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1067.
20. P. Bindra, J. Roldan. *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2581.
21. N. Kazėnaitė, O. Gylienė, A. Vaškėlis. *Metal Protec.* **25** (1989) 395.
22. E. Norkus. *Metal Ion Complexes and Reducing Agents Systems: Equilibria in the Solutions and Autocatalytic Metal Deposition*, Research Report for Habilitation, Institute of Chemistry, Vilnius (1999) 117.
23. A. Vaškėlis, E. Norkus. *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3667.
24. Э. Норкус. Состояние ионов Cu(II) в щелочных растворах химического меднения, диссертация на степень кандидата химических наук, Институт Химии и Химической Технологии, Вильнюс (1988) 194.
25. E. Norkus. *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 1163.
26. E. Norkus, V. Kepėnienė, A. Vaškėlis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, G. Stalnionis, D. L. Macalady, *Chemija*, **17** (2006) 20.
27. E. Norkus, V. Kepėnienė, I. Stanionienė, *Chemija* **23** (2012) 155.
28. R. H. Garrett, C. M. Grisham, *Biochemistry*, Brooks/Cole Ed.4, (2008) 221
29. E. Norkus, A. Vaškėlis, R. Vaitkus, J. Reklaitis. *J. Inorg. Biochem.* **60** (1995) 299.
30. Э. Норкус, А. Вашкялис, И. Реклаитис. *Коорд. Хим.* **3** (1998) 14.
- 31 Л. Р. Сафина, М. С. Шапник, Ю. И. Сальников, Г. В. Коршин, П. У. Гамер, Б. С. Фридман, Л. В. Сергеева. *Ж. Неорг. Хим.* **45** (1990) 35.

32. M. R. H. De Almeida, I. A. Carlos, L. L. Barbosa, R. M. Carlos, B. S. Lima-Neto, E. M. J. A. Pallone, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 763.
33. H. Koyano, M. Kato, H. Takenouchi. *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3112.
34. G. Rozovskis, A. Vaškelis, *Electroless Copper Plating*. RMTIPI, (1966) Vilnius.
35. A. Vaškelis, *Metal Protec.*, **3** (1967) 472.
36. A. Vaškelis, G. Rozovskis, Kulšytė *Metal Protect* **7** (1971) 558.
37. P. Souchay, R. Shall, *Bull. Soc. Chim France* N **11** (1950) 819.
38. E. P. Serjeant, B. Dempsey (Eds.) *Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*. Pergamon Press (1979), Oxford.
39. R. C. Weast, M. J. Astle (Eds.) *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st edn. CRC Press, (1980) Boca Raton.
40. E. Bottari, P. Ippoliti, R. Porto, *Ann. Chim. (Rome)* **73** (1983) 473.
41. E. Bottari, D. Cellulosi, M. R. Festa, *Talanta* **50** (1999) 993.
42. A. I. Stabrovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **21** (1951) 1223.
43. J. T. McAloren, G. F. Reynolds, *Anal. Chim. Acta* **32** (1965) 227.
44. N. Van Hong, P. N. Kovalenko, N. A. Lektorskaya, *Zh. Neorg. Khim* **26** (1971) 478.
45. G. Carobene, M. J. Vicedomini, *Chromatographia* **33** (1968) 566.
46. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Reklaitis, *Russ. J. Inorg. Chem.* **31** (1986) 1335.
47. A. Vaškelis, Electroless plating. In: D. Satas, A. A. Tracton (Eds.) *Coatings Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York, (2001) 213.
48. R. Pauliukaitė, G. Stalnionis, Z. Jusys, A. Vaškelis, *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 1261.
49. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, J. Vaičiūnienė, E. Gaidamauskas, D. L. Macalady, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 41.
50. S. Ohno, *Plating* **58** (1971) 350.
51. K. S. Suslick, *Science*, **247** (1990) 1439
52. B. Flint, K. S. Suslick, *Science*, **253** (1991) 1397

53. P. Cintas, J. L. Luche, *Green Chem.*, **6** (1999) 115
54. T. J. Mason, V. S. Bernal, *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Laboratory Tool to Engineering Solution*, Ed. B. G. Pollet (2012)
55. Y. G. Adewuji, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 4681
56. L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999)
57. T. J. Mason, *Chem. Society Rev.* **26** (1997) 443
58. F. Touyeras, J. Y. Hihn, S. Delalande, R. Viennet, M. L. Doche, *Ultrasonics Sonochemistry*, **10** (2003) 363
59. T. J. Mason, A. J. Cobley, J. E. Graves, D. Morgan, *Ultrasonic Sonochem.* **18** (2011) 226
60. P. Linares, F. Nazaro, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, *J. Automatic Chem.* **10**(2) (1988) 88
61. A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochem.*, **11** (2004) 47
62. A. E. Cobley, T. J. Mason, V. Saez, *Trans. IMF*, **89** (2011) 303
63. A. E. Cobley, T. J. Mason, M. Alarjah, *Ultrasonics Sonochem.*, **18** (2011) 37
64. A. E. Cobley, D. J. Comeskey, L. Paniwnyk, *Circuit World*, **36** (2010) 9
65. Z. Yang, Y. He, Z. Li, *J. Adhesion Sci. Techn.*, **25** (2011) 1211
66. L. Luo, Y. Wu, J. Li, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 1091
67. F. U. Khair, G. Yasuo, *Applied Surf. Sci.*, **258**(2) (2011) 883
68. A. Cobley, T. Mason, *Circuit World*, **34**(3) (2008) 18
69. M. E. Hyde, R. G. Compton. *J. Electroanal. Chem.* **531** (2002) 19.
70. F. Touyeras, J. Y. Hihn, X. Bourgoïn, B. Jacques, L. Hallez, V. Branger. *Ultrasonics Sonochem.* **12** (2005) 13.
71. J. A. D. Jensen, P. Pocwiardowski, P. O. A. Persson, L. Hultman, P. Moller. *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) 732.
72. A. Chiba, H. Haijima, K. Kobayashi. *Surf. Coat. Technol.* **169-170** (2003) 104.
73. J. G. Jin, S. K. Lee, Y. H. Kim. *Thin Solid Films* **466** (2004) 272.
74. L. X. Yang, W. T. Hou, Y. S. Wu. *Trans. IMF.* **75** (1997) 131.

75. Y. S. Park, T. H. Kim, M. H. Lee, S. C. Kwon. *Surf. Coat. Techn.* **153** (2002) 245.
76. Y. Saito, S. Mononobe, M. Ohtsu, H. Honma, *Optical Rev*, **13** N4 (2006) 225
77. M. Y. Abyaneh, A. Sterritt, T. J. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) D467
78. J. Jiang, H. Lu, L. Zhang, N. Xu, *Surf. Coat. Techn.*, **201** (2007) 7174
79. K. Kobayashi, A. Chiba, N. Minami, *Ultrasonics*, **38** (2000) 676
80. Y. J Hu, G. H. Hu, X. L. Cheng, X. T. Xiao, H. Y. Zhang, F. Li, Q. S. Xu, *Adv. Materials. Res.*, **189-193** (2011) 1142
81. C. S. Dai, D. L. Wang, X. G. Hu, F. Ding, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 311
82. K. Sevugan, M. Selvam, K. N. Srinivasan, T. Vasudevan, P. Manisankar, *Plating and Surface Finishing*, March 1993, 56
83. Z. Wu, S. Ge, M. Zhang, W. Li, K. Tao, *J. Colloid Interface Sci.* **330** (2009) 359
84. G. O. Mallory, *Plating and Surface Finishing*, , **64** (1985) 1215
85. G. O. Mallory, *Trans. IMF*, **56** (1978) 81
86. G. O. Mallory, *Plating and Surface Finishing*, **11** (1985) 64
87. M. Okumiya, Y. Tsunekawa, T. Saida, R. Ichino. *Surf. Coat. Techn.* **169-170** (2003) 112.
88. B. Pollet, J. P. Lorimer, S. S. Phull, T. J. Mason, D. J. Walton, J. Y. Hihn, V. Ligier, M. Wery. *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 1359.
89. Y. Lu, S. Jiang, Y Huang, *Surf. Coat. Techn.* **204** (2010) 2829
90. H. Matsuda, O. Takano, P.J. Grundy, *J. Magnetism Magnetic Mat.* **116** (1992) 143
91. S. Floate, M. Hyde, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **523** (2002) 49
92. C. M. Lee, M. H. Lee, J. Y. Hur, H. N. Lee, H. K. Lee, *Engineering and Technology*, **59** (2011) 1079

93. F. Touyeras, J. Y. Hihn, M. L. Doche, X. Roizard. *Ultrasonics Sonochem.* **8** (2001) 285.
94. P. Kathirgamanathan, *Polymer Commun*, **35**(2) (1994) 430.
95. J. P. Lorimer, T. J. Mason, M. Plattes, D. J. Walton, *J. Electroanalyt. Chem.* **568** (2004) 379
96. F. Z. Yang, B. Yang, L. Huang, S. K. Xu, S. M. Zhou, *Acta Phys.-Chim. Sinica*, **22** (2006) 1317
97. Y. Y. Zhao, C. G. Bao, R. Feng, Z. H. Chen, *Ultrasonics Sonochem.*, **2** (1995) S99
98. E. Agullo, J. Gonzalez-Garcia, E. Exposito, V. Montiel, A. Aldaz, *New J. Chem.* (1999) 95
99. J. Li, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Society*, **150**(8) (2003) C558
100. Y. S. Kim, H. I. Kim, J. H. Cho, H. K. Seo, M. A. Dar, H. S. Shin, G. A. Ten Eyck, T. M. Lu, J. J. Senkevich, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 2400
101. I. M. Kolthof, R. Belcher, V. A. Stenger, Titrimetrinė analizė, 3t., Gos.naučn.tech.izd.chim.lit., (1961) 840
102. R. Ramanauskas, D. Stulgys. *Chemija*, **N 1** (1990) 64.
103. A. Vaškelis, E. Norkus, R. Juškėnas, E. Matulionis, G. Stalnionis. *Galvanotechnik* **86** (1995) 2114.
104. E. Norkus, A. Vaškelis, I. Stalnionienė. *J. Solid State Electrochem.* **4** (2000) 337.
105. S. Dong, Y. Xu, G. Cheng. *Electrochim. Acta* **37** (1992) 17.
106. Z. Jusys, *J. Electroanal. Chem.* **375** (1994) 257.
107. Z. Jusys, A. Vaškelis. *Electrochim. Acta* **42** (1997) 449.
108. A. Vaškelis, J. Jačiauskienė. *Elektrokhimiya* **17** (1981) 1816.
109. H. Wiese, K. G. Weil. *B. Bunsen. Phys. Chem.* **91** (1987) 619.
110. Z. Jusys, G. Stalnionis, E. Juzeliūnas, A. Vaškelis. *Electrochim. Acta* **43** (1998) 301.
111. E. Norkus, A. Vaškelis, I. Stalnionienė. *Galvanotechnik* **95** (2004) 2646.
112. A. Vaškelis *Lietuvos MA Darbai B* **47** (1966) 3.

113. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, G. Stalnionis.
Electrochim. Acta, **600** (2006) 6.
114. A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, E. Norkus, *J. Electroanal. Chem.*, **600** N1 (2007) 6.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Moksliniai straipsniai:

1. E. Norkus, K. Prušinskas, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and D. L. Macalady. “*Application of saccharose as copper(II) ligand for electroless copper plating solutions*”. Carbohydrate Research, **342** N1 (2007) 71.
2. E. Norkus, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, K. Prušinskas. “*Cu(II) complex formation with pentaethylenehexamine: determination of stability constants by the ligand displacement method*” Chemija, **22** N2 (2011) 131.
3. K. Prušinskas, E. Norkus, I. Stalnionienė, I. Stankevičienė, *Application of ultrasound for the systems of electroless copper plating: Influence of ultrasonic irradiation on plating rate and coatings surface*. Chemija (2012) priimta.

Konferencijos ir publikuotos tezės:

1. K. Prušinskas, E. Norkus, I. Stalnionienė. „*Polihidroksiliai alkoholiai cheminio variavimo sistemoje*“. I-oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencijos pranešimų medžiaga, Vilnius (2010) 19.
2. K. Prušinskas, E. Norkus, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė. “*Application of enviromentally friendly ligands for alkaline electroless plating systems: Electroless copper deposition using glycerol as Cu(II) ligand*”. Lietuvos chemikų 9-osios konferencijos „Chemija 2009“ skirtos Akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai pranešimų medžiaga. Vilnius (2009) 76.

3. K. Prušinskas, E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and D. L. Macalady. *“Peculiarities of electroless copper deposition using saccharose as copper(II) ligand”*. Lietuvos chemikų 8-osios konferencijos „Chemija 2007“ skirtos Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto 210 metų sukakčiai pranešimų medžiaga. Vilnius (2007) 59.

4. K. Prušinskas, E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and D. L. Macalady. *“Electroless copper plating using saccharose as copper(II) ligand”*. Konferencijos „Chemija ir Cheminė technologija“ skirtos akademiko Jono Janickio 100 – sioms gimimo metinėms, „Neorganinių junginių chemija ir technologija“ sekcijos pranešimų medžiaga. (Leidinį sudarė: S. Kitrys, N. Dukštienė and R. Paleckienė), Kaunas (2006) 96.

KITOS PUBLIKACIJOS

1. E.Norkus, I.Stankevičienė, L.Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, K.Prušinskas. *Comparative study of electroless copper deposition using different cobalt(II)-amine complex compounds as reducing agents*. Chemija **23** N1 (2012) 1
2. I.Stankevičienė, A.Jagminienė, E.Norkus, K.Prušinskas. *Cu(II) complex formation with pentaethylenhexamine – determination of stability constants using the ligand displacement method*. 10-os Tarptautinės Lietuvos chemikų konferencijos pranešimų medžiaga, (2011) 103, Vilnius

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam vadovui prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vertingas konsultacijas, patarimus, kantrybę, ir vadovavimą rengiant disertacinį darbą. Dėkoju Jums už galimybę įžengti į mokslo pasaulį, jį pažinti ne tik Lietuvoje bet ir už jos ribų.

Dr. I. Stalnionienei, dr. J. Jačiauskienei, dr. I. Stankevičienei dėkoju už pagalbą ir patarimus vykdant tyrimus bei atliekant eksperimentus, dr. L. Tamašauskaitei-Tamašiūnaitei už konsultacijas ruošiant disertaciją.

Dėkoju Lietuvos valstybiniam mokslų ir studijų fondui už doktorantūros studijoms skirtas stipendijas.