

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO**  
**CHEMIJOS INSTITUTAS**

**ANDRIUS BUDREIKA**

**Ni, Co bei jų lydinių su volframu ir molibdenu elektronusodavimo  
tyrimas**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2010

Disertacija rengta 2006 – 2010 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Henrikas Cesiulis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija  
– 03 P).

# TURINYS

ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	9
1.1 Co ir Ni elektronusodininimas ir jo tyrimas .....	9
1.2. Geležies grupės metalų indukuota sąsėda su W ir Mo .....	19
1.3. W ir Mo lydinių elektronusodininimo praktika .....	24
1.4. Volframo ir molibdeno elektrocheminė korozija ir jų lydinių su geležies grupės metalais korozijos ypatybės.....	30
1.5. Molibdeno ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija.....	34
1.6. Elektrocheminių reakcijų ir dangų tyrimo metodai .....	36
1.6.1 <i>Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodo pagrindai</i> .....	36
1.6.2 <i>Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD)</i> .....	40
1.6.3 <i>Joninės pusiausvyros elektrolitų tirpaluose aprašymas</i> .....	42
2. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	45
3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	47
3.1. Ni(II) ir Co(II) junginių elektoredukcijos tyrimas .....	47
3.1.1 <i>Elektrolitų joninė sudėtis</i> .....	47
3.1.2 <i>Voltamperometriniai ir elektrocheminio impedanso spektroskopijos tyrimai</i> .....	50
3.1.3 <i>Elektrochemiškai aktyvaus Ni(II) ir Co(II) komplekso nustatymo galimybės pirofosfatiniuose elektrolituose</i> .....	72
3.2. Co-W lydinio elektronusodininimas .....	77
3.2.1 <i>Elektrolito Co-W lydinio elektronusodininimui pasirinkimas</i> .....	77
3.2.2. <i>Nusodinimo sąlygų įtaka Co-W lydinio sudėčiai ir mikrostruktūrai (pastovios srovės režimas)</i> .....	79
3.2.2. <i>Co-W lydinio elektrocheminis nusodinimas impulsinės srovės režime</i> .....	83
3.2.3. <i>Co-W lydinių struktūra</i> .....	86
3.3. Co-Mo ir Co-Mo-P elektronusodininimas iš silpnai rūgštinių elektrolitų.....	92
3.3.1. <i>Co-Mo lydinio elektronusodininimo tyrimai</i> .....	93
3.3.2 <i>Co-Mo-P lydinio elektronusodininimo tyrimas</i> .....	98
3.3.3. <i>Co-Mo-P elektrocheminis nusodinimas šablonuose</i> .....	101
3.4. Vandens skyrinimas ir Ni bei Co lydinių su W ir Mo korozija .....	102

<b>4. IŠVADOS.....</b>	<b>109</b>
<b>CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS .....</b>	<b>111</b>
<b>AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE</b>	
<b>SĄRAŠAS.....</b>	<b>119</b>

## IVADAS

Pastaruoju metu didelis dėmesys yra kreipiamas į volframo ir molibdeno lydinius su geležies grupės metalais, nes jie pasižymi vertingomis mechaninėmis, antikorozinėmis, elektrinėmis, magnetinėmis, tribologinėmis savybėmis. Didelis dėmesys W ir Mo lydinų su geležies grupės metalais tyrimams išlieka ir dėl potencialių galimybių juos naudoti mikromechaninių sistemų (MEMS) elektrocheminiam formavimui, nes gaunami nanokristalinės struktūros lydiniai – kristalitų dydis <7-10 nm. Dar svarbu, kad elektronusodinant lydinius į šablonų ertmes, ertmių užpildymo aukštis būtų vienodas, o paviršius būtų lygus ir vienalytis.

Dėl aukštos volframo ir molibdeno lydimosi temperatūros lydinų gaminimas metalurginiu būdu yra labai sudėtingas, todėl naudojami kiti šių lydinų gavimo būdai. Elektrocheminis nusodinimas labai patogus būdas gauti šiuos lydinius. Nors gryno volframo ar molibdeno negalima nusodinti iš vandeninių tirpalų, tačiau indukuotos sąsėdos dėka galima gauti lydinius su geležies grupės metalais, kuriuose gali būti iki 50 % (masės) volframo arba molibdeno, o lydinų savybės yra panašios, o kai kuriais atvejais net geresnės, už grynų metalų savybes. Atsižvelgiant į tai, kad elektronusodinimui gali būti naudojami labai įvairūs tirpalai, bei skirtingos nusodinimo sąlygos, galima gauti labai įvairios sudėties, bei skirtingos struktūros ir skirtingų savybių lydinius. Tokiu būdu parinkus konkrečius elektronusodinimo tirpalus ir sąlygas galima gauti norimą lydinio savybių rinkinį. Todėl labai svarbu išsiaiškinti šių lydinų susidarymo dėsningumus ir elektrodinių reakcijų mechanizmus. Kaip rodo literatūroje pateikiamų duomenų analizė, autoriai aprašydami W ir Mo lydinų susidarymo mechanizmus susiduria su problemomis, nes pačių geležies grupės metalų junginių elektrocheminės redukcijos mechanizmas nėra pakankamai ištirtas. Todėl šiame darbe kreipiamas dėmesys į įvairių Co(II) ir Ni(II) junginių elektroredukciją turint omenyje gautų rezultatų panaudojimą ateityje tiriant šių metalų elektrocheminę susėdą su volframu, Mo bei nemetamais, pvz., fosforu arba boru.

Kai elektrochemiškai nusodinami metalai arba lydiniai, kurie gali būti naudojami mikrotechnikoje, svarbios tampa korozinės medžiagos charakteristikos, nes maži nukorodavusios nuo tikro- ar nano-gaminio medžiagos kiekiai gali sugadinti visą

gaminį. Kaip rodo literatūroje publikuojami rezultatai, korozinės savybės priklauso ne tik nuo gaunamų medžiagų cheminės prigimties, bet ir nuo jų gavimo būdo, ir šiuo atveju korozijos greičiai gali skirtis net iki 10 kartų. Todėl koroziniai tyrimai tampa neatsiejama elektrocheminės medžiagotyros dalimi.

### **Temos aktualumas**

Co ir Ni dangos, bei jų lydiniai su W ir Mo yra aktualūs dėl savo unikalių korozinių, magnetinių, elektrinių ir tribologinių savybių. Norint valdyti nusodinamų lydinių sudėtį ir struktūrą, būtina kiek galima geriau žinoti gryną geležies grupės metalų, bei jų lydinių elektronusodinimų mechanizmus. Literatūroje duomenys nėra sistemingi, ankstesnieji tyrimai atlikti nevienodose sąlygose, todėl sunku tarpusavyje palyginti gautus rezultatus. Todėl šiame darbe atlikti įvairių Ni(II) ir Co(II) elektroredukcijos iš įvairių tirpalų kinetiniai tyrimai.

Volframo ir molibdeno lydiniai su kobaltu turi potencialiai didžiausias praktinio pritaikymo galimybes, nes kobaltas, priešingai nikeliumi, nėra alergenai. Nors Co(II) kobalto junginiai gali oksiduotis iki Co(III), tačiau tirpalai išlieka pakankamai stabilūs ilgą laiką, priešingai nei Fe(II) tirpalai, kuriuose Fe(II) pakankamai greitai oksiduoja iki Fe(III). Tačiau literatūroje pateikiami nesistemingi kobalto lydinių duomenys apie sudėties įtaką struktūrai. Molibdeno lydiniai naudojami rečiau nei volframo, nes paprastai jų elektrocheminio nusodinimo greitis yra mažesnis nei W lydinių, nors kai kuriose srityse Mo lydiniai yra labiau pageidautini, pvz., vandenilio elektrocheminis generavimas. Turint omenyje jų pritaikymą mikrotechnikoje svarbūs tampa Mo lydinių elektrocheminio nusodinimo intensyvavimo sprendimai.

W ir Mo lydiniai su geležies grupės metalais pasižymi palyginus mažu vandenilio viršįtampiu. Šių lydinių korozija vyksta esant vandenilio depoliarizacijai, ir esant korozijos potencialui tiek vandenilio skyrimosi reakcijos, tiek anodinės reakcijos srovių tankių absoliutinės vertės yra lygios. Tai gali nulemti didelį šių lydinių korozijos greitį, nes W ir Mo lydiniai su geležies grupės metalais praktiškai nesipasyvuoja vandeniniuose tirpaluose. Todėl aktualu nustatyti gautų lydinių korozinių charakteristikų ir vandenilio skyrimosi greičio koreliacijas.

## **Darbo tikslai**

1. Nustatyti Co(II) ir Ni(II) junginių iš įvairių elektrolitų kinetikos dėsningumus, įvertinti elektrochemiškai aktyvaus komplekso nustatymo galimybes pirofosfatiniuose elektrolituose;
2. Nustatyti Co-W lydinių struktūros, sudėties ir nusodinimo sąlygų koreliacijas;
3. Palyginti Co-Mo ir Co-Mo-P lydinių su gryno Co, nusodintų iš silpnai rūgščių citratinių elektrolitų, elektronusodinimo greičius; įvertinti Co lydinių su Mo panaudojimu elektronusodinimui šablonuose;
4. Nustatyti Co-W ir Ni-Mo lydinių korozijos srovės priklausomybę nuo vandenilio mainų srovės.

## **Darbo uždaviniai:**

1. Ištirti Co(II) ir Ni(II) elektoredukciją chloridiniuose, sulfatiniuose, citratiniuose ir pirofosfatiniuose elektrolituose ir nustatyti lėtą elektrocheminės reakcijos stadiją;
2. Ištirti Co ir Ni, elektronusodinimą iš pirofosfatinių tirpalų, greičio priklausomybę nuo amonio jonų kiekio tirpale, bei nuo pH. Šių tyrimų pagrindu nustatyti elektrochemiškai aktyvius Ni(II) ir Co(II) kompleksus;
3. Nustatyti Co-W lydinio sudėties ir struktūros priklausomybes nuo elektronusodinimo sąlygų, bei apskaičiuoti kristalitų dydžius;
4. Palyginti Co-Mo ir Co-Mo-P lydinių su gryno Co, nusodintų iš silpnai rūgščių citratinių elektrolitų, elektronusodinimo greičius, bei natrio hipofosfito įtaką elektronusodinimo greičiui;
5. Atlikti Co-Mo ir Co-Mo-P dangų morfologijos, sudėties ir struktūros tyrimus;
6. Parinkus optimalias nusodinimo sąlygas, atlikti Co lydinio elektronusodinimą silikoniniuose šablonuose;
7. Nustatyti vandenilio mainų srovės tankio priklausomybę nuo Co-W ir Ni-Mo lydinių sudėties. Nustatyti Co-W ir Ni-Mo lydinių korozijos sroves. Patikrinti ar yra koreliacija tarp vandenilio mainų srovės tankio ir korozijos srovės esant skirtingoms lydinių sudėtims.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

1. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu nustatyta, kad chloridiniuose, sulfatiniuose, citratiniuose ir pirofosfatiniuose elektrolituose Co(II) ir Ni(II) junginių elektrocheminė redukcija sąlygojama lėta krūvio pernaša bei adsorbcija. EI spektrai aprašomi ekvivalentinėmis elektrinėmis grandinėmis, kurios modeliuoja lėtą krūvio pernešimą su tarpinio reakcijos produkto adsorbcijos stadiją.
2. Parcialinių Ni ir Co katodinio nusodinimo kreivių pagrindu nustatyta, kad pirofosfatiniuose – amoniakiniuose tirpaluose elektrochemiškai aktyvūs Ni ir Co kompleksai yra skirtingi, t.y.  $\text{CoOH}^+$  ir  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{1-6}^{2+}$  yra krūvį pernešančios dalelės;
3. Co-W lydinių kristalitų dydis labiau priklauso nuo volframo kiekio lydinyje nei nuo elektronusodinimo sąlygų. Kristalitų dydis nuo dešimčių nm iki 4-6 nm keičiasi siaurame W kiekio lydinyje intervale;
4. Co-Mo ir Co-Mo-P lydinių nusodintų iš silpnai rūgščių citratinių elektrolitų dangų elektronusodinimo greitis yra daug mažesnis nei gryno Co, o nusodinant Co-Mo-P, naudojant natrio hipofosfitą lydinio nusodinimo greitis žymiai padidėja;
5. Co-W lydinių korozijos srovės priklausomybė nuo vandenilio mainų srovės yra tiesinė, o Ni-Mo lydiniam tokia priklausomybė nestebima.



# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

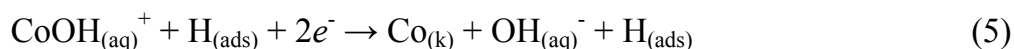
## 1.1 Co ir Ni elektronusodinimas ir jo tyrimas

Nikelio ir kobalto dangos bei lydiniai jų pagrindu plačiai taikomos praktikoje, todėl atliekami platūs tiek kinetikos, tiek ir elektronusodinimo tyrimai.

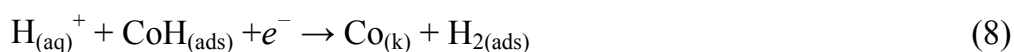
Metalinio nikelio ir kobalto gavimas daugiausia vykdomas iš vandeninių elektrolitų [1]. Šių metalų standartiniai potencialai vandeniniuose tirpaluose skiriasi nežymiai, ir manoma, kad jų elektrocheminio išsiskyrimo mechanizmai yra panašūs [2]. Cooper [3] ir Matulio [4] grupės pateikė, kad Ni elektoredukcija vyksta per tarpinio  $\text{NiOH}^+$  kompleksinio junginio susidarymą. Heusler [2], Scoyer ir Winand [5] pasiūlė panašų kobalto elektrocheminio nusodinimo mechanizmą per tarpinius  $\text{CoOH}^+$  [2] arba  $\text{CoOH}^+$  ir  $\text{Co(OH)}_2$  [5] junginius. Visais minėtais atvejais  $\text{Co(II)}$  junginių elektoredukcijoje svarbi yra vandenilio išsiskyrimo stadija. Skiriantis vandeniliui prielektrodinio sluoksnio pH didėja, todėl gali susidaryti sąlygos susidaryti tarpiniams kobalto hidroksido junginiams:



Rūgštinėje terpėje katodo paviršius užpildomas adsorbuotu vandeniliu [6]:



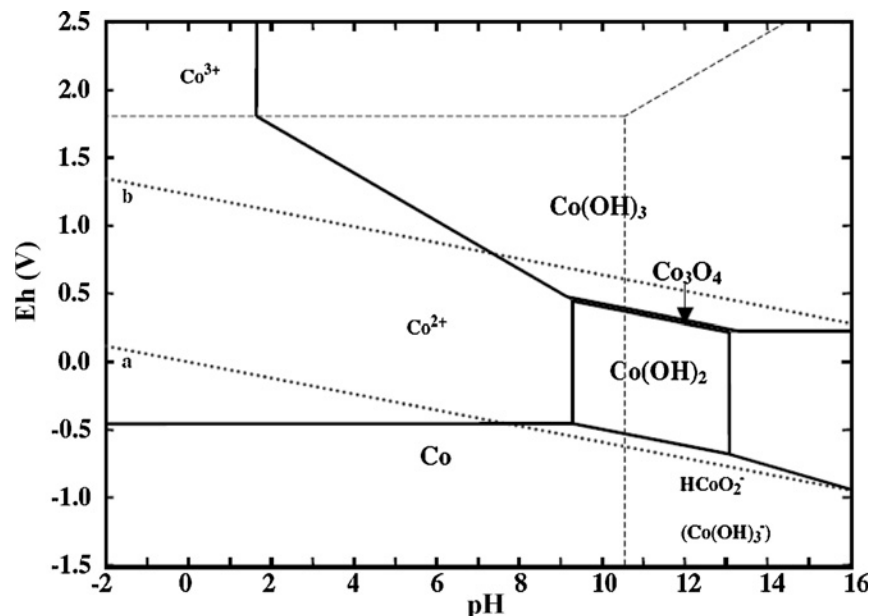
Anot kitų mokslininkų [1, 7-12], esant tirpalo  $\text{pH} < 4$ , buvo pasiūlytas kobalto elektrocheminio nusodinimo mechanizmas, kai  $\text{H}^+$  jonai gali adsorbuotis ant nusodinto Co, kaip parodyta (6)-(9) reakcijos lygtyse:



Suminė reakcijų lygtis:



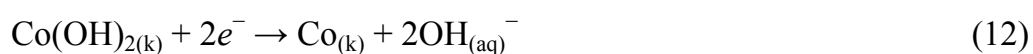
Esant tirpalo pH > 4, lygiagrečiai kobalto elektrocheminio nusodinimui vyksta ir Co(OH)<sub>2</sub> susidarymas sąlyčio riboje elektrodas-tirpalas (cheminė stadija). Kobalto elektronusodinimo proceso metu elektrodas-tirpalas sąlyčio riboje elektrolito pH padidėja iki šarminės dėl OH<sup>-</sup> jonų susidarymo. [12].



1 pav. Sistemos Co-H<sub>2</sub>O Purbe diagrama [13].

Kaip matyti iš 1 pav., prieekrocinio sluoksniu alkalizacija (rūgštinės terpės virsmas šarminė) gali sukelti Co(OH)<sub>2</sub> susidarymą elektrodo paviršiuje, jei prieekrocinio sluoksniu pH > 8 ÷ 9. Kobalto hidroksido susidarymą paviršiuje patvirtino Matsushima mokslininkų grupė [11] naudojantis kvarcinių mikrosvarstyklių (KMS) technika.

Kad būtų išvengta pH augimo prieekrociniam sluoksniu, į elektrolitą siūloma pridėti boro rūgšties [14]. Tokiu atveju, kobalto elektrocheminė redukcija vyks pagal (6) reakcijos lygtį. Toliau esančiomis (10)-(13) reakcijos lygtimis aprašomas Co elektrocheminis susidarymas per tarpines stadijas, kurių metu susidaro kobalto hidroksidas:



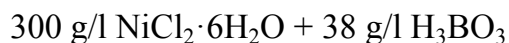
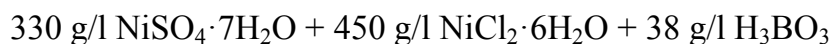
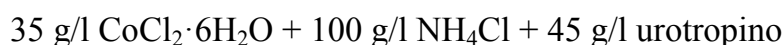
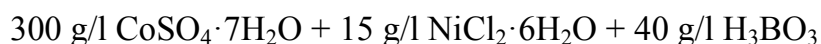
Suminė reakcijų lygtis:



Deja, boro rūgštis priedo tikroji funkcija dar nepilnai išaiškinta, nors daug teorijų apie boro rūgštis įtaką jau buvo pateiktos. Dauguma autorių teigia, kad boro rūgštis veikia, kaip buferinis agentas ir pH stabilizuojama būtent vandenilio išsiskyrimo metu [15, 16]. Tokiu būdu buferio disociacijos reakcija turi būti pakankamai greita, kad aprūpintų molekules, kurios išsikrauna ant elektrodo paviršiaus, protonais. Nagrinėja tokį vyksmą, Horkans [17] padarė išvadą, kad  $\text{HSO}_4^-$ , kaip ir  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , disociacija yra lėta ir buferio įnašas yra neefektyvus vandenilio skyrimosi metu iš sulfatinių tirpalų. Tačiau, šis autorius teigė, kad toks priedas gali veikti, kaip homogeninis katalizatorius, kuris sumažina metalo elektrocheminio nusodinimo viršįtampį. Be to, Yin ir Lin [18] pateikė, kad boro rūgštis veikia, kaip selektyvi membrana, slopindama jonų difuziją prie elektrodo.

Daugiausia Co elektrochemija ištirta chloridiniuose tirpaluose [19-25], mažiau - sulfatiniuose [19, 26], dar rečiau – citratiniuose elektrolituose [27]. Chloridiniai elektrolitai pasižymi geresniu elektriniu laidumu lyginant su sulfatiniais, mažesniu Co nusodinimo viršįtampiu, mažesniu anodinių viršįtampiu ir didesne išeiga pagal srovę [28].

Tuo tarpu gryno Co pramoninis elektrocheminis nusodinimas dažniausiai vykdomas sulfatiniuose elektrolituose. [29, 30]. Ir tik Falconbridge Norvegijoje ir Sumitomo Japonijoje nusodinimas atliekamas iš chloridinių tirpalų [6, 31, 32].



Darbe [28] buvo ištirtos pH, temperatūros ir srovės tankio įtakos Co nusodinimui ant platinos sukamojo diskinio elektrodo iš chloridinių elektrolitų. Tyrimai atlikti esant skirtingiems pH, kuris buvo keičiamas nuo 1,08 iki 4,37, bei plačiame temperatūrų intervale – nuo 20 iki 80 °C. Nustatyta, kad išeiga pagal srovę didėja, didėjant srovės tankiui ir elektrolito pH (esant didesnėms pH vertėms slopinamas  $\text{H}_2$  išsiskyrimas). Be to, temperatūros padidėjimas leidžia sumažinti viršįtampį ir pagerinti išeigą pagal srovę. Taip pat ta pačia mokslininkų grupė [33] nagrinėjo sulfato pridėjimo į chloridinį elektrolitą poveikį Co elektrocheminiam nusodinimui. Co nusodinimas buvo vykdytas

chloridiniame, chloridiniame-sulfatiniame ir sulfatiniame elektrolituose. Darbe [33] teigiama, kad didėjant sulfato koncentracijai, išeiga pagal srovę mažėja, nes didėja H<sub>2</sub> išsiskyrimas prie elektrodo. Tai paaiškinama susidariusių HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> jonų skilimu (14), kurie padidina protonų koncentraciją prie elektrodo paviršiaus sulfatiniuose elektrolituose:



Co ir Ni kompleksiniai elektrolitai (citratiniai ar pirofosfatiniai) retai naudojami grynų geležies grupės metalų elektronusodinimui, o plačiai naudojami įvairių lydinių elektronusodinimui su molibdenu ar volframu, kurie pasižymi nanokristaline struktūra ir atsparumu korozijai. Šių lydinių elektrocheminės sąsėdos modeliai ir elektronusodinimas apžvalgiamas kitame skyriuje.

Co elektrocheminis nusodinimas iš citratinio elektrolito vyksta redukuojantys Co<sup>2+</sup> jonams ir elektrochemiškai aktyviems kompleksams [CoCit]<sup>-</sup>, [CoHCit] ir [CoH<sub>2</sub>Cit] [34]. Kaip pastebėta, natrio citrato kiekis, Co koncentracija elektrolite, elektrolito pH ir srovės tankis turi didelę įtaką dangos išvaizdai, struktūrai ir savybėms. Vykstant Co nusodinimui iš citratinų elektrolitų, kaip ir iš chloridinių elektrolitų, didėjant elektrolito pH, sumažėja H<sub>2</sub> skyrimasis, padidėja išeiga pagal srovę ir dangos kokybė gerėja.

Dažnai elektrolitų tirpalai, iš kurių nusodinamas Co bei Ni, turi ne tik boro rūgštis (tirpalo pH reguliavimui), bet ir skirtingos sudėties organinius priedus (butindiolis, kumarinas, formaldehidas) [14, 35-41] dangos vienalytiškumo ir blizgesio gavimui.

Priešingai nei kobaltavimo atvejais, citratiniai nikeliavimo tirpalai plačiai naudojami praktinėje galvanoplastikoje, o ypač palyginus storų mažai įtemptų Ni sluoksnių elektrocheminiam nusodinimui. Silpnai šarminiame, citratiniame elektrolite formuojasi mažai porėtos, su mažais vidiniais įtempimais dangos, kurios naudojamos galvanoplastikoje [42]. Tokio elektrolito sudėtis: NiSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O – 0,45 mol/l, NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O – 0,05 mol/l, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Na<sub>3</sub>Citr) 0,47 mol/l, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,15 mol/l; pH 7,1-7,3, temperatūra 52-55 °C, i<sub>k</sub>=0,5-2 A/dm<sup>2</sup>. Nestacionarios elektrolizes režime elektrolito eksploatacinės charakteristikos pagerėja. Kai kintama srovė uždedama ant

pastoviosios srovės, pagerėja elektrolito sklaidomoji geba ir galima vykdyti sudėtingų konfigūracijų dirbinių elektrocheminį formavimą.

Didele išbarstomąja geba pasižymi nikeliavimo elektrolitas, kuris rekomenduojamas galvanoplastikai. Šio elektrolito sudėtis (g/l): NiSO<sub>4</sub> - 160-170, NiCl<sub>2</sub> - 20-25, Na<sub>3</sub>Citr - 210-220, amonio sulfatas -18-22, benzolsulfamidai – 0,1-0,8; pH 7,0-8,0, temperatūra 50-55 °C, j = iki 2A/dm<sup>2</sup>.

Be to, citratinių elektrolitų pagrindu yra sukurti elektrolitai nikelio lydinių elektronusodinimui [43-46].

Ni elektrinio nusodinimo metu išsiskiria H<sub>2</sub>, o tai apsunkina eksperimentinių duomenų kiekybinę interpretaciją. Chronopotenciometriniu metodu [47] darbe buvo tiriama nikelio išsiskyrimo iš citratinių-amoniakinių elektrolitų kinetika. Jame aptariamos sistemos voltamperinės charakteristikos dviejų alternatyvių modelių pagrindu: 1) elektrodo paviršiaus blokavimas mažai tirpiais junginiais, ir 2) prieš krūvio pernešimą lėtai vykstanti homogeninė cheminė reakcija.

Citratinių Ni(II) kompleksų elektoredukcijos chronopotenciogramose stebimi du perėjimo laikai. Pirmas perėjimo laikas ( $\tau'$ ), kurio metu katodinė poliarizacija yra -0,4V, ir jis praktiškai nepriklauso nuo tirpalo sudėties ir didėja didėjant kontakto tarp nepoliarizuoto Ni elektrodo ir nedeaeriuoto Ni(II) tirpalo laikui ( $t_k$ ). Pakartotinio galvanostatinio impulso metu arba po tirpalo deaeravimo  $\tau'$  išnyksta. Perėjimo laiką  $\tau'$  galima pastebėti ir tuo atveju kai Ni elektrodas išlaikytas O<sub>2</sub> prisotintame tirpale, pernešamas į deaeriuotą tirpalą, kuriame atliekami matavimai. Šiuo atveju  $\tau'$  reikšmė būna proporcinga  $t_k$  laikui. Šis perėjimo laikas  $\tau'$  siejamas su oksidiniu nikelio junginiu, susidarantiu koroduojant nepoliarizuotam Ni elektrodai citratų tirpaluose. Antrasis perėjimo laikas  $\tau$  atsiranda dėl elektroaktyvių Ni<sup>2+</sup> jonų ir jų labilių donorų difuzijos. Ni<sup>2+</sup> jonai, dalyvaujantys krūvio pernešimo stadijoje, gali susidaryti citratinių kompleksų disociacijos reakcijų metu:



Visos tiesioginės reakcijos yra monomolekulinės. Atvirkštinių reakcijų molekulingumas yra skirtingas, ir jų greitis aprašomas lygtimi:  $V^2 = k^*[\text{Ni}^{2+}]$ , kur efektyvioji konstanta  $k^*$  atvirkštinėms reakcijoms (15-17) atitinkamai lygi  $k_{-1}[\text{Citr}^{4-}]$ ,  $k_{-2}[\text{HCitr}^{3-}]$  ir  $k_{-3}[\text{HCitr}^{3-}]^2$ . Šias reakcijas galima laikyti pseudomonomolekulinėmis, jeigu į  $k^*$  išraiškas įeinančių komponentų koncentracijos reakcijos metu nesikeičia.

Elektrocheminis Ni išsiskyrimas galimas tik po to, kai suredukuojami paviršiniai oksidiniai junginiai. Parodyta, kad antrojo perėjimo laiko atveju sandaugos  $i\sqrt{\tau}$  klasikinė priklausomybė nuo koncentracijos:

$$i\sqrt{\tau} = nFc\sqrt{\frac{\pi D}{2}} \quad (18)$$

čia  $c$  – bendra elektrochemiškai aktyvių dalelių koncentracija.

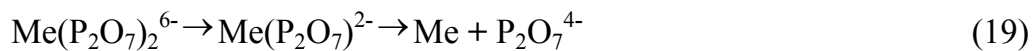
galioja tuomet, kai, kai  $c = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiCitr}^{2-}]$ . Iš to daroma išvada, kad citratiniuose elektrolituose labilomis elektrochemiškai aktyviomis dalelėmis yra  $\text{NiCitr}^{2-}$ . Tačiau disertanto manymu tokia difuzinės kinetikos priklausomybė nurodo, kad bendrajame masės pernešime dalyvauja tirpale esantys Ni(II) kompleksai.

Tiriant metalų elektroredukciją iš pirofosfatinių elektrolitų iškyla klausimas apie poliarizacijos prigimtį ir išsikraunančių ant katodo jonų struktūrą. Pagal vieną iš seniausių hipotezių, metalų elektronusodinimas iš kompleksinių elektrolitų vyksta išsikraunant ant katodo paprastiems jonams, kurie susidaro disocijuojant kompleksiniams anijonams ar katijonams. Gana reikšmingas argumentas tokių požiūrių naudai buvo išvados apie tai, kad dvigubame elektros sluoksnyje, dėl didelio potencialo gradiento ( $10^6 - 10^7$  V/cm ) vyksta kompleksinių jonų disociacijos pagreitėjimas. Be to tarp komplekso patvarumo konstantos ir mainų greičio, daugelyje atveju nepastebima jokios koreliacijos, t.y. mainų greitis gali būti didesnis tų kompleksų, kurių patvarumo konstantos mažesnės.

Didelę įtaką metalų katodinio išsikrovimo iš kompleksinių tirpalų mechanizmo tyrimams padarė A. Stombergo ir H. Gerišerio darbai [48, 49]. Tyrinėdamas kompleksinių Zn, Cd, Ag, Hg jonų išsikrovimą, iš mainų srovės tankio duomenų ir iš pusiausvyrinių potencialų priklausomybės nuo ligando ir metalo jonų koncentracijos. Gerišeris priėjo prie išvados, jog daugelyje atveju ant katodo išsikrauna jonai su mažesniu koordinotu ligandu kiekiu, o ne dominuojantys tirpale kompleksiniai jonai.

Pagal E. H. Gomez [50], kompleksinio jono išsikrovimas susijęs su jonų, esančių tirpale, elektronine struktūra. Priekatodinėje erdvėje susidaro tarpinis aktyvus kompleksas, kuris adsorbuojasi ant katodo paviršiaus. Adsorbcijos metu vyksta daline komplekso disociacija. Adsorbuoto komplekso elektroninė struktūra persigrupuoja iki metalo atomo elektroninės konfigūracijos, be to ši stadija, pagal Gomez, nusako viso proceso greitį. Reikiamas elektronų kiekis pereina nuo metalo ant centrinio jono ir vyksta išsikrovimas pilnai suyrant kompleksui ir įsiskverbiant metalo atomui į kristalinę gardelę.

Nusodinant metalus iš paprastų ir kompleksinių druskų pagrindinę vietą užima katodo paviršiaus būvis. Redukcijos metu ant katodo pastoviai kinta aktyvių ir pasyvių metalo nuosėdų sričių santykis. Bendra jonų katodinė redukcija iš pirofosfatinių elektrolitų, nepriklausomai nuo metalo prigimties, yra:



Yra duomenų [48], jog redukuojantis kai kuriems metalams (Zn, Ni, Cu, Pb) ant skysto katodo (Hg arba atitinkamo metalo amalgamos), esant mažoms  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  perteklinėms koncentracijoms ir esant mažiems srovės tankiams ant katodo vyksta  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  jonų išsikrovimas. Jeigu tirpale ligando yra didelis perteklius, tai esant santykinai nedideliame srovės tankiui, tuoj pat išsikrauna  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  jonai esantys priekatodinėje srityje, o po to seka kitas procesas – tiesioginis anijono  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  išsikrovimas ant katodo. Manoma, kad  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  jonai išsikrauna todėl, kad jonui  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ , kuris yra pagrindinis tirpalo jonas, sunku priartėti prie neigiamai įkrauto paviršiaus dėl turimo didelio neigiamo krūvio. Veikiant dvigubo elektros slauksnio laukui vyksta dalinė komplekso disociacija. Anijoną  $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  veikia mažesnė atostūmio jėga tankiojoje DES dalyje, todėl jis priartėja prie metalo paviršiaus ir išsikrauna.

Nikelio elektrodų elgesį pirofosfatiniuose elektrolituose nusako jų polinkis į pasyvaciją. Ni elektrodo potencialo matavimai pirofosfatiniuose tirpaluose parodė, kad didėjant tirpalo pH reikšmei didėja Ni pasyvacijos laipsnis ir jo potencialas nėra grįžtamas jo paties jonų atžvilgiu. Įvedant į pirofosfatinius tirpalus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pasyvacijos procesas kiek sulėtėja, tačiau bendra proceso tendencija išlieka tokia pati.

Potenciometrinis titravimas parodė, jog esant laisvo pirofosfato pertekliui susidaro kompleksai, kurių Ni ir pirofosfato molinis santykis 1:2, t.y. jie atitinka formulę  $\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  [51]. pH įtaka kompleksinių junginių būviui tiriama spektrofotometriškai. Keičiantis pH reikšmei nuo 7,5 iki 9,0 spektru kreivės praktiškai sutampa. Esant  $\text{pH} > 10,5$  pirofosfatiniai nikelio kompleksai suyra ir susidaro  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Nikelio elektrolitinis nusodinimas iš pirofosfatinų tirpalų turi praktinį pritaikymą, nes elektrolitų naudojamos medžiagos pasižymi aukšta sklaidomąja geba, ir nusodinamos kompaktiškos, padidinto mikrokietumo elektrolitinės dangos. Pirofosfatiniai elektrolitai sėkmingai naudojami nikelijuojant cinką ar jo lydinius. Be to, pirofosfatinų nikelio elektrolitų pagrindu sukurtas elektrolitas Ni-Mo lydinio elektronusodinimui [52].

Geležies grupes metalų elektronusodinimas vyksta su dideliu viršįtampiu. Šie metalai išsiskiria ant katodo tankiu smulkiakristalinių nuosėdų pavidale. Geležies grupes metalų išsiskyrimas vyksta lygiagrečiai su vandenilio išsiskyrimu, todėl manoma, kad reakcijos viršįtampis susijęs su vandenilio skyrimosi procesu.

Elektrolitinis nikelio nusodinimas iš pirofosfatinų elektrolitų apsunkintas keletu šio metodo trūkumų: tai žema katodinės srovės išeiga, nikelio elektrodo, dalyvaujančio anodiniame procese, pasyvacija.

Išmatavus katodinę poliarizaciją galvanostatinio metodu paaiškėjo, kad didėjant tirpale nikelio koncentracijai poliarizacija šiek tiek sumažėja, o didėjant laisvojo pirofosfato pertekliui – padidėja, beje, tirpale su amonio chlorido priedu laisvojo pirofosfato pertekliams įtaka ženklesnė.

Atlikus nikelio elektrodo potencialo pirofosfatinuose elektrolituose matavimus rezultatai parodė, kad didėjant pH didėja nikelio pasyvacijos laipsnis, bet potencialas nėra nuosaviems jonams grįžtamas, kaip ir kt. geležies gr. metalų atveju. Pridėjus amonio chlorido į pirofosfatinį tirpalą įvyksta dalinio nikelio pasyvacijos sumažėjimas, bet bendra proceso tendencija išlieka.

Kaip parodė tyrimai [42], norint elektrochemiškai nusodinti kokybiškas nikelio dangas, geriausias pirofosfato ir nikelio sulfato koncentracijų santykis yra 2,5-3,0. Didėjant nikelio kiekiui nuo 0,1 iki 0,6 mol/l praplečiamos darbinio srovės tankio ribos nuo 0,5 iki 3,5  $\text{A}/\text{dm}^2$  (esant  $60^\circ\text{C}$ ). Tirpalai kuriuose ir  $\text{NiSO}_4$ , ir pirofosfato



koncentracijos yra didelės, yra nestabilūs ir laikui bėgant jų sudėtis kinta. O naudojant  $K_4P_2O_7$ , iškrenta  $K_2SO_4$  nuosėdos.

Nustačius katodinę išeigą pagal srovę tirpalui, kurio sudėtis  $0,3M NiSO_4 + 0,75M K_4P_2O_7$  kai srovės tankis  $j_k = 1,0 A/dm^2$  ji pasirodė lygi 17% ( $20^\circ C$ ) ir 47% pakėlus temperatūrą iki  $40^\circ C$ , o tirpalui  $0,4M NiSO_4 + 1,0M K_4P_2O_7$  –37% ir 58% atitinkamai.

Nikelio elektronusodininimas iš pirofosfatinių elektrolitų apsunkinamas ne tik maža katodine išeiga, bet ir sunkumais, susijusiais su anodinio proceso vyksmu, dėl Ni elektrodo pasyvacijos. Anodo depasyvacija sukelia chlorido jonų įvedimas į tirpalą ( $5g/l KCl$ ) tačiau esant netgi nedideliame  $KCl$  kiekiui elektrolite sumažėja viršutinė katodinė srovės tankio riba, ir sumažėja, arba geriausiu atveju lieka tokia pati, katodinė išeiga pagal srovę. Pridėjus į tirpalą amonio chlorido, katodine išeiga pagal srovę išauga iki 80% (esant  $40^\circ C$ ), išplečiama viršutinė srovės tankio riba, o nuosėdos tampa šviesesnės. Atsižvelgiant į nikelio elektronusodininimo proceso ypatumus optimalia  $NH_4Cl$  koncentracija laikoma  $0,7-0,75 mol/l$ . Esant amonio chloridui, nikelio koncentracijos keitimas nuo  $0,2$  iki  $0,4 mol/L$  nežymiai įtakoja katodinę išeigą. Laisvo pirofosfato pertekliaus padidėjimas (nuo  $0,15$  iki  $0,45 mol/l$ ) smarkiai sumažina išeigą. Didelę įtaką išeigai daro tirpalo pH.

Elektrolitas be amonio chlorido nuo pirofosfatinio-amoniakinio skiriasi tuo, kad srovės stiprumas esant tokioms pat poliarizacijos potencialų reikšmėms, didesnis. Jei procesas vyksta ant stacionaraus elektrodo, atsiranda tam tikri pakitimai: elektrolite be amonio jonų didesnė srovės dalis atitinka vandenilio išsikrovimo procesui, tuo tarpu, pirofosfatiniame-amoniniame elektrolite stebima pakankamai aukšta nikelio išeiga pagal srovę. Didėjant pirofosfatinio-amoniakinio tirpalo pH, padidėja katodinė nikelio srovės išeiga. Šiuo atveju ribinė srovė žymiai didesnė ir potenciostatinėje kreivėje atsiranda ryški plato.

Didžiausios Ni išeigos gautos elektrolite  $0,4M NiSO_4 + 0,75M K_4P_2O_7 + 0,74M NH_4Cl$ , kai pH  $9,0-9,5$ .

Būtina pastebėti, kad priekatodinio sluoksnio pH labai skiriasi nuo pH reikšmių tirpalo visame tūryje: priekatodinio sluoksnio pH lygus  $13,6$  (esant pradiniai pH reikšmei tirpalo tūryje  $7,5-9,5$ ) [53].

Nikelio pirofosfato kompleksas suskyla, kai  $\text{pH} = 10,5$  ir iškrenta  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nuosėdos. Tokiu būdu, elektrolizės metu priekatodineje srityje vyksta anijoninio nikelio pirofosfato komplekso skylimas. Susidarę hidrokso kompleksai stabilizuojasi smulkiadispersiniu zoliu  $x[\text{Ni}(\text{OH})_2] z[\text{Ni}(\text{OH})^+]$  pavidale, kurie pasyvuoja Ni nuosėdų paviršiuje. Didėjant pH reikšmei pasyvacijos laipsnis didėja.

Įvedus į pirofosfatinį elektrolitą amonio jonų, kaip rodo sugerties spektrai, kompleksų sudėtis elektrolito tūryje, didėjant pH reikšmei nuo 7,5 iki 8,5 nekinta.

Sulyginus pirofosfatinų, amonio-pirofosfatinų ir amoniakinių tirpalų sugerties spektrus matoma, jog nikeliavimo elektrolite turinčiam du ligandus, atitinkamoms sąlygom vyksta kompleksų susidarymas, dalyvaujant amoniakui.

Esant pastoviai amonio jonų koncentracijai, laisvo  $\text{NH}_3$  galinčio dalyvauti kompleksų susidaryme, susidaro tuo daugiau, kuo aukštesnis tirpalo pH. Iš pirofosfatinų ir amoniakinių nikelio kompleksų patvarumo konstantų analizės išplaukia, kad įvedus į  $0,3\text{M NiSO}_4 + 0,75\text{M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  tirpalą amonio chlorido, kurio koncentracija  $0,74\text{M}$ , vargu ar susidarys grynai amoniakiniai nikelio kompleksai. Pirofosfatinų kompleksų patvarumo konstantos nurodo galimybę pakeisti vieną pirofosfato grupę į  $\text{NH}_3$  molekulę.

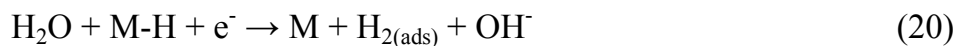
Tokiu būdu, pirofosfatiname nikeliavimo elektrolito tūryje gali susidaryti mišrūs pirofosfatiniai-amoniakiniai nikelio kompleksai, kurių koncentracija priklausys nuo tirpalo pH. Kadangi nikelio maksimalus koordinacinis skaičius lygus 6, tai dalis koordinacinių vietų gali būti užimtos vandens molekulėmis.

Kaip buvo minėta anksčiau, elektrolizės metu priekatodinio sluoksnio pH pasiekia 13,6 reikšmę. Pirofosfatinis nikelio kompleksas prie  $\text{pH} > 10,5$  skyla, o amoniakinis kompleksas stabilus iki  $\text{pH} 12,2$  vadinasi, kintant proceso metu pH reikšmei ir priklausomai nuo atstumo iki katodo, tirpale dominuos tie, ar kiti kompleksai. Žymiai pasislinkus priekatodinio sluoksnio pH reikšmei į šarminę pusę kompleksai skyla susidarant  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  ir  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  smulkiadispersiniam zoliui. Taip pat galima manyti, kad amonio jonai adsorbuosis ant aktyvių katodo sričių, slopins pasyvuojanti zolio veikimą ir stabdys vandenilio redukcija.

Būtina pastebėti, jog esminiai faktoriai nulemiantys katodinės nikelio redukcijos kinetika ir mechanizmą pirofosfatinuose elektrolituose yra metalinių

nuosėdų paviršiaus aukštas pasyvacijos laipsnis ir kartu išsiskiriantis H<sub>2</sub> ant katodo. Be to, labiausiai tikėtina, kad esant nedideliems viršįtampiams H<sub>2</sub> redukcija yra pirmoji proceso stadija. Pirofosfatinio komplekso skilimas ir koncentraciniai reiškiniai, susiję su išsikraunančių jonų padavimu prie katodo, daugelyje atveju nėra katodinės nikelio redukcijos limituojančios stadijos.

Kartu su geležies grupės metalų elektrocheminių nusodinimų iš vandeninių tirpalų lygiagrečiai gali vykti ir kiti cheminiai procesai. Vienas iš svarbiausių, vykstančių lygiagrečiai, yra vandenilio išsiskyrimo reakcija, kuri gali stipriai paveikti struktūrinės ir morfologinės savybės ir tuo pačiu sumažinti proceso efektyvumą [7-8, 54-55]. Anot kai kurių autorių [7, 54-55], prie elektrodo paviršiaus tirpalo pH gali padidėti dėl vandens elektrolizės, kurios metu vyksta vandenilio išsiskyrimas ir hidroksido OH<sup>-</sup> formavimas (20), kaip žemiau parodyta:



Iš (20) reakcijos nustatyta, kad adsorbcijos procesas yra svarbus reiškinys, vykstantis metalo elektrocheminio nusodinimo metu kartu su vandenilio išsiskyrimu [7-8, 54-55]. Taigi, vandenilio desorbcijos greitis ( $V_d$ ) turi būti išnagrinėtas viso elektrocheminio nusodinimo proceso metu ir jo priklausomybė nuo tokių parametrų, kaip temperatūra, tirpalo pH dvigubo sluoksnio srityje ir padengtas adsorbuotu vandeniliu ( $\theta$ ) paviršiaus plotas. Kai kurios mokslinės grupės [1, 56] teigia, kad temperatūra turi įtaką vandenilio išsiskyrimo greičiui. Tokiu būdu, vykdant metalų elektronusodinimą aukštoje temperatūroje, proceso efektyvumas gali nukristi iki 60% ir vandenilio adsorbcijos procesas taptų mažiau palankesnis desorbcijos greičio ( $V_d$ ) pakeitimui.

## 1.2. Geležies grupės metalų indukuota sąsėda su W ir Mo

W ir Mo lydiniuose išsiskiria elektrochemiškai redukuojant atitinkamus šarminių metalų volframatus ir molibdatus. Nežiūrint to, kad volframatų ir molibdatų pusiausvyriniai redukcijos potencialai neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose artimi geležies grupės metalų redukcijos potencialams, gryni volframas ar molibdenas iš vandeninių tirpalų neišsiskiria, nes ant katodo susiformuoja oksidinis sluoksnis. Šių oksidų neįmanoma suredukuoti iki metalų dėl mažo vandenilio viršįtampio. Tokiu

būdu metalinis volframas arba molibdenas neišsiskiria, ir visa tekanti srovė sunaudojama vandenilio išsiskyrimui [57-58].

Tačiau metalinis volframas arba molibdenas yra elektrochemiškai nusodinamas lydiniuose su geležies grupės metalais, ir gaunami lydiniai turi didelį metalinio Mo arba W kiekį. Šį reiškinį Brenneris pavadino „indukuota sąsėda“ [37]. Pasiūlyta keletas elektrocheminio proceso schemų, paaiškinančių molibdato arba volframoto jonų redukciją iki metalinio Mo arba W kartu su geležies grupės metalų kompleksais. Pagal ankstesnius modelius [59-61] nusodinant W (Mo) lydinius su geležies grupės metalais, visais atvejais iš pradžių vyksta W (Mo) jonų redukcija ir susidaro (+4) oksidas bei įvairios sudėties oksido kompleksai. Jei ant elektrodo paviršiaus susiformuoja geležies pogrupio metalų kristalinių užuomazgos, kompleksiniai junginiai redukuojami ir susidaro metalinis volframas (molibdenas). Ankstesnieji sąsėdos modeliai apžvelgti [60] darbe:

***Katodo paviršiaus katalitinio efekto modelis (Brenner-Holt-Vaaler modelis).***

Pagal šį modelį, elektrolitiškai nusodinami ploni atskirų metalų sluoksniai. Pakaitomis formuojasi Ni ir W dangų sluoksniai: 1) ant katodo susiformuoja plonas Ni dangos sluoksnis, kuris katalizuoja  $WO_4^{2-}$  jonų redukciją; 2) Ni paviršius pasidengia plonu volframo sluoksniu; 3) skiriasi nikelis; 4) formuojamas katalitinis Ni sluoksnis; 5) ant Ni sluoksnio vėl redukuojasi  $WO_4^{2-}$  jonai.

***Volframo bendro komplekso su kito metalo jonais susidarymo modelis (Lyons-Vasko modelis).*** Volframas iš vandenių tirpalų elektrochemiškai gali būti nusodinamas tik su kitais geležies grupės metalais. Lydinys susidaro, kai elektrochemiškai redukuojasi bendras volframo kompleksas su kitu metalu. Ni-W lydinio elektronusodinimo metu susidaro elektrochemiškai aktyvus nikelio peroksivolframoto kompleksas. Krūvis pradinėje nusodinimo stadijoje pernešamas ant volframo jono.

***Aktyvaus komplekso susidarymo modelis (Zayats-Frantsevich-Zabludovskaja modelis).*** Pagal šį modelį, volframas sąveikauja su  $Ni^{2+}$  katijonais.  $Ni^{2+}$  jonai deformuoja volframoto jonus ir silpnina W-O ryšį. Vyksta aktyvaus nikelio ( $Ni^*$ ) ir aktyvaus volframo susidarymas:





Aktyvus volframo kompleksas lengvai sąveikauja su elektronais ir susidaro kietas tirpalas:



Šis Ni ir W sąsėdos mechanizmas yra supaprastintas. Čia nėra atsižvelgiama į galimas reakcijas reakciniame sluoksnyje.

**Volframo „pusiausvyroje“ tirpumo padidėjimo modelis (Brenner-Polukarov-Gorbunova-Bondar modelis).** Lydinio formavimosi metu keičiasi atomų energetinis būvis. Metalas, turintis energijos perteklių nusėda ant katodo. Energijos perteklius sumažėja sąveikaujant su kitu nusėdusiu metalu. Tokiais atvejais dažnai nusodinami persotinti lydiniai [62].

**Tarpinių adsorbuotų junginių susidarymo modelis (Matulio-Sližio-Vasko-Kosenko modelis).** Volframas gali būti elektrochemiškai nusodinamas iš rūgštinių-peroksidinių elektrolitų [60]. Vyksta geležies grupės ir W metalų druskų elektroredukcija iš rūgštinių tirpalų. Nikelio ir kobalto elektronusodinimas vyksta redukuojantis  $\text{MeOH}^+$ , susidaro tarpinis MeOH junginys, kuris adsorbuojasi ant elektrodo. Volframo lydiniai susidaro vykstant reakcijoms (24-26):



Geležies grupės hidroksido junginiai stipriai adsorbuoja volframo turinčius jonus: a) volframato jonai (radikalai) sorbuojasi ant NiOH; b) nikelio junginiai adsorbuojasi ant adsorbuoto volframato; arba c) volframatų radikalai sąveikauja tarpusavyje. Įvykus minėtoms reakcijoms, ant elektrodo susidaro heteropolivolframatų plėvelė. Šie junginiai mažai tirpūs neutraliose terpėse. Juodos Co(II) arba Ni(II) plėvelės, susidaro stipriai rūgščiuose peroksidiniuose tirpluose. Vyksta redukcija fazių sąlyčio riboje, esant neigiamoms potencialo reikšmėms:



Lygiagrečiai vyksta ir vandenilio skyrimosi reakcija:



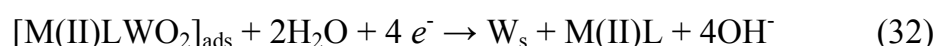
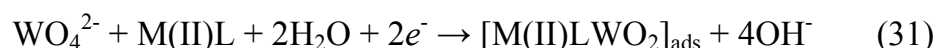
Volframo lydinių susidarymo mechanizmą patvirtina eksperimentiniai duomenys: a) žymūs nemetalinių priemaišų (O ir H) kiekiai dangose (~ 2%); b) nanokristalinė lydinių struktūra; c) susidaro metaliniai cheminiai junginiai (pvz.: Co<sub>3</sub>W).

**Podlahos-Landolt sąsėdos modelis [63].** Modelis remiasi tarpinės reakcijos susidarymu vykstant grynų geležies grupės metalų elektoredukcijai ir elektrocheminei sąsėdai su volframu (molibdenu). Grynų geležies grupės metalų redukcija vyksta šiomis stadijomis:



čia: M – geležies grupės metalas (Ni, Co ar Fe), L – ligandas (šiuo atveju citrato jonai)

Volframato (molibdato) jonų redukcija katalizuojama M(II) junginiais:

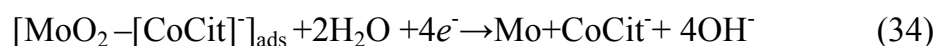


Podlahos-Landold modelio rėmuose interpretuojama Mo sąsėda su geležimi. [61] darbe buvo nagrinėjama Fe<sup>2+</sup> įtaka MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukcijai citratiniame elektrolite. Fe<sup>2+</sup> jonai greitina MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukciją, ir susidaro elektrochemiškai stabilus Mo(+4) oksidas. Formuojasi Fe-Mo lydiniai.

Molibdeno (+4) oksidas susidaro, nusodinant Co-Mo dangas silpnai rūgščiuose (pH 4) ir neutraliuose (pH 6,6) elektrolituose [58, 64]. Adsorbuojantis [CoCit]<sup>-</sup> jonams ant MoO<sub>2</sub> paviršiaus susidaro tarpinis [MoO<sub>2</sub>-[CoCit]<sup>-</sup>]<sub>ads</sub> junginys:



Co-Mo lydinys gaunamas vykstant molibdeno redukcijai:



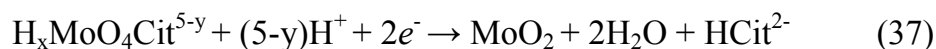
Co<sup>2+</sup> citrato jonai sudaro kompleksinį joną [CoCit]<sup>-</sup> nusodinant neutraliame tirpale (pH 6,6). Molibdeno oksidas susidaro vykstant molibdato jonų redukcijai:



Vykstant [CoCit]<sup>-</sup> redukcijai formuojasi kobalto kristalinių užuomazgos:



Silpnai rūgščioje terpėje (pH 4), elektrolitą sudaro elektrochemiškai aktyvios dalelės (CoHCit, [CoCit]<sup>-</sup> ir H<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>(Cit)<sup>[5-x]</sup>). Redukuojantis H<sub>n</sub>MoO<sub>4</sub>(Cit)<sup>5-r</sup>, susidaro molibdeno oksidas:



Redukuojantis CoHCit, formuojasi metalinio kobalto kristalitų užuomazgos:



Natrio citrato kiekis turi didelę įtaką dangos sudėčiai ir išvaizdai. Jei elektrolite nėra natrio citrato, o tik MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ir Co<sup>2+</sup> jonai, tuomet nusodinamas tik MoO<sub>2</sub> ir Co mišinys. Kokybiškos ir gerai sukibusios su paviršiumi Co-Mo lydinio dangos gaunamos, kai natrio citrato koncentracija neviršija 0,5 mol/l.

Buvo nagrinėjami Ni-Mo elektrolitinio nusodinimo procesai sulfatiniame-citratiniame elektrolite (pH 4) [65-66]. Nustatyta: 1) nikelio hidroksidas susidaro proceso pradžioje, esant 0,0 V potencialui; 2) potencialų intervale nuo -0,5 iki -1,0 V MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonai redukuojami iki molibdeno oksidų ir/arba hidroksidų mišinio; 3) neigiamesnėje nei -1,0 V potencialų srityje nusodinamas Ni-Mo lydinys; 4) Ni-Mo pasyvuojasi; 5) danga tirpsta potencialų srityje, teigiamesnių nei +1,2 V.

Priešingai nei Ni<sup>2+</sup> jonai, Fe<sup>2+</sup> jonai blokuoja molibdeno oksidų, ar hidroksidų susidarymą [65]. Buvo atlikti tyrimai naudojant platinos elektrodą 0,001 mol/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ir 0,001 mol/l FeSO<sub>4</sub> tirpale. Nustatyta, kad ties 0,5V potencialu susidaro metalinė geležis, kuri indukuoja MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukciją neigiamesnių potencialų srityje ir susidaro Fe-Mo lydinys. Jo susidarymo potencialas priklauso nuo Fe<sup>2+</sup>/ MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> santykio elektrolite, ir šiam santykiui didėjant nuo 1 iki 10, potencialas kinta nuo -0,70 iki -1,36 V.

Podlahos-Landold modelio rėmuose interpretuota W bei fosforo indukuota sąsėda su kobaltu susidarant trikomponenčiam lydiniui Co-P-W [67]. Šiuo atveju prisideda dar viena – hipofosfito jono adsorbcijos stadija.

Mo elektrocheminė sąsėda vyksta ne tik su geležies grupės metalais, bet ir su kitais elementais, pvz. Se. Buvo tirtos elektrocheminės reakcijos, vykstančios ant stiklo paviršiaus, padengto SnO<sub>2</sub> elektrodu. Tyrimai atlikti Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> tirpaluose ir šių tirpalų mišiniuose. Ciklinės voltamperometrijos analizės metodu nustatyta, kad nuo -0,3 iki -0,8 V (Ag, AgCl | KCl<sub>(sot.)</sub> atžvilgiu) potencialų

srityje ant elektrodo paviršiaus formuojasi, plona Mo–Se danga [68-70].  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ir  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  koncentracijų santykis, elektrolito sudėtis, elektrolizės sąlygos daro didelę įtaką plonų Mo–Se dangų gavimui. Mo–Se dangos buvo išanalizuotos rentgeno fotoelektronų spektroskopijos ir atominės absorbcinės spektroskopijos metodais. Retgenodifrakcinės spektrinės analizės metu nustatyta, kad gautą dangą sudaro kristalinių  $\text{MoO}_2$  ir  $\text{MoSe}_2$  mišinys. Dangos susidarymo mechanizmas siejamas su pirmine selenito rūgšties redukcija ir elementinio seleno susidarymu. Dangų cheminė analizė parodė, kad didesnę dangų dalį sudaro molibdenas.

Disertanto nuomone toks didelis sąsėdos modelių skaičius susijęs su tuo, kad sunku nustatyti tokių sudėtingų elektrocheminių reakcijų metu susidarančius tarpinius produktus, kai galutinis produktas – lydinys susidaro dalyvaujant 2÷6 elektronams,. Be to, ne visai aiškus yra ir atskirų geležies grupės metalų (Ni, Co ir kt.) elektronusodinimo mechanizmas, bei  $\text{Me(II)}$  junginių ir kompleksų elektrocheminės redukcijos mechanizmas.

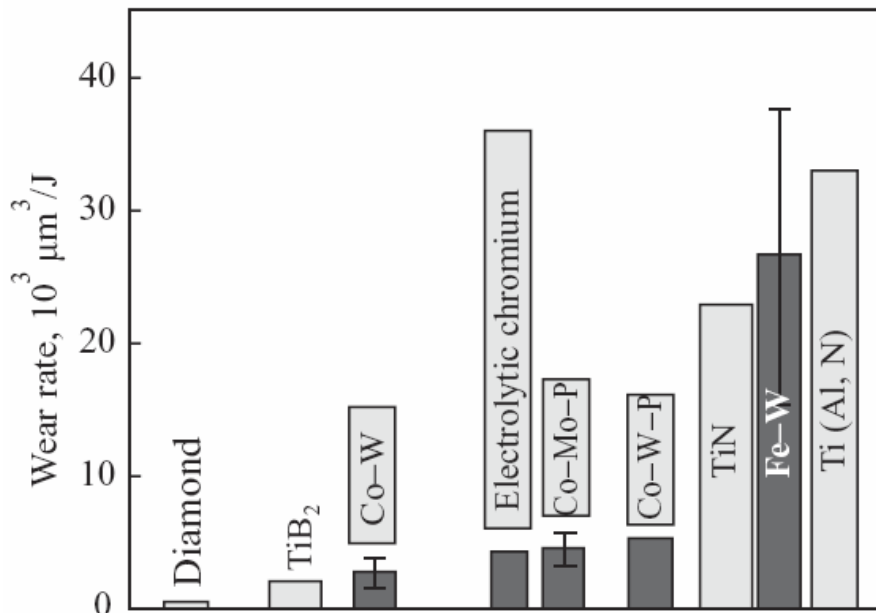
### **1.3. W ir Mo lydinių elektronusodinimo praktika**

Pastaraisiais dešimtmečiais išlieka dėmesys W ir Mo lydinių elektronusodinimo tyrimams. Per pastaruosius 15 metų publikuota apie 500 straipsnių, susijusių su Mo ir W lydinių elektronusodinimu ir gautų lydinių tyrimu. Tai susiję su vertingomis šių lydinių mechaninėmis, antikorozinėmis, tribologinėmis, tribokorozinėmis savybėmis, galimybe naudoti šiuos lydinis mikrotechnikoje, nes gaunami nanokristalinės struktūros lydiniai [67, 71-74]

Elektrochemiškai nusodinamų W arba Mo lydinių mikrokietumas neretai viršija  $800 \text{ kg mm}^{-2}$ , todėl šie lydiniai turi potencialias galimybes pakeisti elektrolitinį chromavimą, pvz., aviacijos pramonėje [75] W ir Mo lydinių tribologinių savybių palyginimas atliktas darbe [76]. Parodyta, kad binarinių W ir Mo lydinių kietumas yra didesnis nei trinarių, turinčių fosforo. Nežiūrint to, šių lydinių nudėvėjimo charakteristikos yra panašios į binarinių lydinių. Pastebėta, kad FeW lydinio atveju sausos trinties metu vyksta paviršinio sluoksnio tribooksidacija. Remiantis minėtojo darbo bei [77] rezultatais galima įvairių nanokristalinių volframo bei molibdeno lydinių dėvėjimosi charakteristikas palyginti su kitomis plačiai naudojamomis



kietomis medžiagomis. Tokio palyginimo rezultatai pateikiami 2 pav. Kaip matyti, Co lydinių nusidėvėjimo greičiai yra palyginami su elektrolitinio chromo ir yra mažesni nei TiN, TiAlN.



**2 pav.** Įvairių dangų nusidėvėjimo vienodomis sąlygomis palyginimas [76-77].

Molibdeno ir volframo lydinių su geležies grupės metalais elektronusodinimui naudojami pirofosfatiniai, sulfatiniai-citratiniai, citratiniai-amoniakiniai elektrolitai. Reikia pažymėti, kad molibdeno lydinių su kobaltu elektronusodinimui skirtų elektrolitų sudėtyje turi būti reduktoriai, palengvinantys  $\text{MoO}_4^{2-}$  jonų redukciją, pvz., hidrazinas [78], natrio hipofosfitas [79-80]. Pagrindiniai elektrolitai, nusodinimo sąlygų apibendrinimas bei dangų apibūdinimas atliktas J. Sinkevičiūtės darbe [81] ir pateikiamas 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Elektrochemiškai nusodintų Mo ir W lydinių su geležies grupės metalais palyginimas

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 33,6 g/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 8,1 g/l $\text{NaHCO}_3$ : 80 g/l $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,5 g/l pH – 8,3. Katodas – Pt	Co-56%Mo [78]	Nuo 12,3 iki 23,4 A/dm <sup>2</sup> . 50°C	Dangos šviesios, blizgios, gerai sukibusios su paviršiumi. Dangos storis 10 μm
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : $1 \cdot 10^{-3}$ - $15 \cdot 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> pH: 6,6. Katodas – grafitas	Co-20at.%Mo [82]	Potencialas - 400 mV iki 2000 mV: 25°C	Didinant Mo kiekį, atsiranda įtrūkimai. Nustatytas optimalus Mo kiekis lydinyje <20%, geros mechaninės, magnetinės savybės. Dangos storis 2 μm
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 ir 0,012 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,1 ir 0,5 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 M Sacharinas: 1 g/l pH: 4. Katodas –Cu, grafitas ir Si	Co-Mo (5-11 sv.%Mo) [52]	-900V (ant Cu) -1050V (ant grafito) -1150 V (C) 25°C	8-7 sv.%Mo lygios dangos. Esant [Co(II)/Cit]<1, nusėdimas vyksta labiau neigiamesniuose potencialuose. Esant [Co(II)/Cit]>2, gaunamos dangos, turinčios įtrūkimų. Dangos gautos iš chlorido citartinių tirpalų, buvo prastesnės, nes Cl adsorbicija blokuoja lydinių susidarymą. Tai savo ruožtu spartina lydinio susidarymą. Dangos storis 2,9-50 μm
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 mol/dm <sup>3</sup> $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,01 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> pH: 6,6. Katodas –Cu, grafitas	Co-Mo (20-23 sv.%Mo) [83]	-900 mV iki -1150 mV 25°C	Co-Mo lydinius galima gauti ant įvairių dangų, esant pH 6,6. Esant mažiems nusėdimų greičiams, (žemo potencialo/srovės) gaunamos kristalinės struktūros dangos. Esant dideliems nusėdimo greičiams, gaunamos įtrūkusios dangos. Kristališkumo didėjimas, gerina magnetines lydinių savybes. Dangos storis 6,5-40 μm
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol/dm <sup>3</sup> $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 mol/dm <sup>3</sup> Sacharinas: 0,005 mol/dm <sup>3</sup> pH: 4	Co-11at.%Mo Co-14at.%Ni-13 at.%Mo [84]	Potencialas - 1500 mV iki 500 mV 25°C	Sacharinas mažina Co-Ni-Mo dangų įtrūkimus. Taip pat sumažėjo kristalitų dydis ir paviršiaus šiurkštumas. Trinariuose lydiniuose mažesni kristalitų dydžiai, mažesni nelygumai nei dvinarių Co-Mo lydinių. Trinariai lydiniai pasižymi geresnėmis magnetinėmis savybėmis. Kristalitų dydis Co-Ni-Mo – 3,3–25,7 nm. Dangos storis 2-3 μm

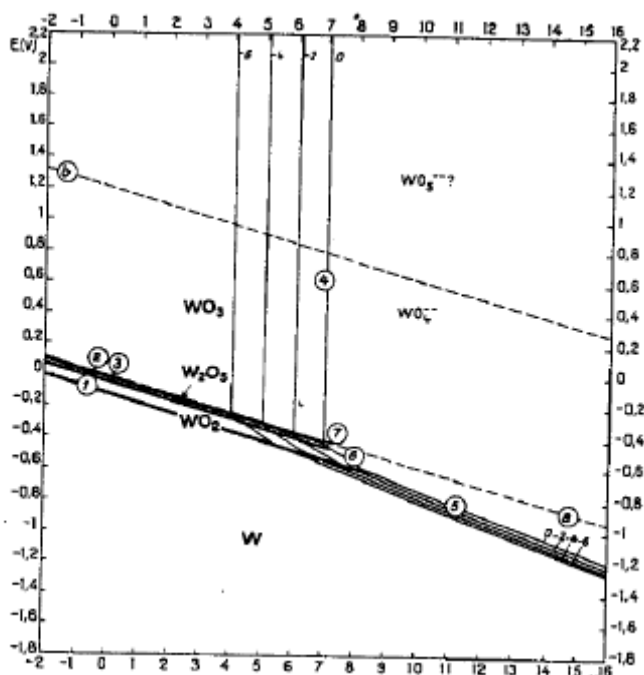
Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
<p>I. <math>\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>: 0,2 mol/dm<sup>3</sup> <math>\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>: 0,05 mol/dm<sup>3</sup> <math>\text{NiSO}_4</math>: 0,25 mol/dm<sup>3</sup></p> <p>II. <math>\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>: 0,2 mol/dm<sup>3</sup> <math>\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>: 0,3 mol/dm<sup>3</sup> <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>: 0,005 mol/dm<sup>3</sup> <math>\text{NiSO}_4</math>: 0,25 mol/dm<sup>3</sup> pH: 4</p>	Co-10sv.%Ni- >40sv.%Mo [85]	Potencialas -500 mV ir neigiamesnis 25°C	Sodinant panašiomis sąlygomis, trinario lydinio nusėdimo mechanizmas panašus į Co-Mo dangų susidarymo mechanizmą. Kobalto pakeitimas nikelium, nekeičia bendrų nuosėdų susidarymo tendencijų. Nustatyta, kad pirmiausia pasidengia Ni, ir tik vėliau susidaro lydinys. Mo nusėdimą sukelia Co ir Ni sėdimo procesai.
<p><math>\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math>: 160 g/dm<sup>3</sup>, <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>: 20 g/dm<sup>3</sup>, <math>\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>: 40 g/dm<sup>3</sup> <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> 2-butine-1,4-diol—50 mg/dm<sup>3</sup>, rokafenol N-10-100 μl/dm<sup>3</sup> pH – 8,5. Katodas – Cu-Zn, Fe</p>	Ni Ni-25at.%Mo [86]	30 mA/cm <sup>2</sup> 20°C	Pridedant į elektrolitą 2-butyne-1,4-diol-50 mg/dm <sup>3</sup> , rokafenol N-10-100 μl/dm <sup>3</sup> buvo pašalinti įtrūkimai nuo Ni-Mo lydinio paviršiaus. Mažiausias mikrošūrkštumas 1–3 nm. Statmenai paviršiui kristalitų dydis 10–50 nm. Kristalitų dydis 24,8% Mo–61Å. Dangos storis 0,25-12 μm
<p><math>\text{NiCl}_2</math>: 9 g/l <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4</math>: 40 g/l-60 g/l <math>\text{NaHCO}_3</math>: 75 g/l <math>\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7</math>: 45 g/l arba 65 g/l Katodas – Fe</p>	Ni-6 at.%Mo [87]	15 A/dm <sup>2</sup> 60°C	Ant Fe pagrindo Ni – Mo lydiniai blogai sukimba su paviršiumi, prastos dangos. Elektrochemiškai nusodinti Ni – Mo lydiniai, turi didelį katalizinį veikimą, vandenilio skyrimosi metu. Dangos storis 20 μm
<p><math>\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>: 0,3 M <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>: 0,02 – 0,04 M <math>\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>: 0,3 M <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math>: 0,5 M Amonio hidroksidas (pH koregavimui) pH: 9 – 9,5. Katodas – Fe, Cu, Ni</p>	Ni-17 at.%Mo [88]	Impulsinė srovė, 40 mA/cm <sup>2</sup> impulsas 100 Hz 50-55°C	Elektrochemiškai impulsine srove nusodinto lydinio sudėties analizės metu nustatyta, kad, naudojant standartinius elektronusodinimo metodus, Ni-Mo dangos yra panašios. Skiriasi struktūra. Naudojant impulsinės srovės elektronusodinimo metodą, išvengiama įtrūkimų. Kristalitų dydis ~ 17 at.%Mo nuo 7 iki 10 nm
<p><math>\text{FeCl}_3</math>: 5 g/l arba 9 g/l <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4</math>: 40 g/l <math>\text{NaHCO}_3</math>: 75 g/l <math>\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7</math>: 45 g/l</p>	Fe-55at.%Mo [87]	30 A/dm <sup>2</sup> 60°C	Vandenilio skyrimosi metu elektrochemiškai nusodintų Fe – Mo lydinių viršįtampis 0,15V žemesnis nei katodo. Susidarę koroziniai produktai turi žalingą poveikį vykstant katalizei. Dangos storis 20 μm

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 mol/l $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (citr. rūgštis): 0,04 mol/l pH: 5-7. Katodas – sukamojo disko elektrodas	Co-11at.%W [89]	2,5-3 A/dm <sup>2</sup> 25°C	Amorfieniai Co-W lydiniai, gauti iš citratinių elektrolitų, naudojant sukamojo disko elektrodą. Lydinio sudėtis nepriklauso nuo sukimosi greičio. Lydinio sudėtis ir dangos storis priklauso nuo tirpalo pH ir masės transporto. Didinant pH, didėja W kiekis lydinyje ir dangos storis. Dangos storis 1-10 μm
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 mol/l $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (citr. rūgštis): 0,04 mol/l $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 40 g/l pH: 7. Katodas – sukamojo disko elektrodas	Co-W [90]	0,5-30 A/dm <sup>2</sup> 20-56°C	Didinant temp.: 1) ir srovės tankį, galima gauti maksimalų srovės efektyvumą (~70%) 2) mažėja įtrūkimai 3) didėja W kiekis lydinyje 4) galima kontroliuoti lydinio struktūrą ir morfologiją. Aukštesnėse temp. amorfieniai lydiniai pereina į nanokristalinę struktūrą, daugiausia sudarytą iš Co. Kristalitų dydis ~50 Å, ilgis ~5 μm. Dangos storis 1-2 μm
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 mol/l $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (citr. rūgštis): 0,04 mol/l $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 0,7 mol/l pH: 6. Katodas – Fe	Co-20at.%W [91]	0,5-16 A/dm <sup>2</sup> 58°C	Esant mažiems srovės tankiams 0,5–2 A/dm <sup>2</sup> , yra didžiausia Co ir W at.% lydinio sudėtis. Santykinai didelė C koncentracija. Kai srovės tankis 2 A/dm <sup>2</sup> , lydinio sudėtyje atsiranda O <sub>2</sub> . Didinant srovės tankį, pradeda formuotis kristalinė danga. Kristalitų dydis - 2,06–14 Å. Dangos storis 20 μm
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (arba $\text{FeSO}_4$ ): 0,2 M $\text{Na}_2\text{Hcit}$ : 0,5 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,4 M $\text{NH}_3$ : x M pH: 6,5 – 11. Katodas – Cu, Fe plokštelės	Co-25at.%W Fe-28at.%W [92]	30 mA/cm <sup>2</sup> 23°C	Iš amoniakinių-citratinių elektrolitų gaunamos nanokristalinės plonos dangos. Išorėje matomi įtrūkimai. Kristalitų dydis Co–41,7 nm, Co-W (25 at.%W)–3 nm, Fe–41,7 nm, Fe-W (28 at.%W)–3,7 nm. Dangos storis 10-15 μm
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Cit}$ : 0,2 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 M $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 0,11 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 0,365 M 2-butyn-1,4-diolis, Rokafenolis N-10 Me sulfatai: 0,02 M Ni(II), Co(II), Fe(II), pH 8,5, Katodas – Cu	Co-25at.%W Fe-20at.%W Ni-12at.%W [93]	Ni lydiniam 70 mA/cm <sup>2</sup> Kitų Me lydiniam 35 mA/cm <sup>2</sup> 65–68°C	Sluoksniuotos struktūros. Nanosluoksniai auga statmenai paviršiumi, didėja, didėjant dangos storiui. Dangos blizgios, gerai sukibusios su paviršiumi. Kristalitų dydis 21 at.%W-45 Å, 12 at.%W-230 Å, 25 at.%W-50-70 Å, 20 at.%W-50-70. Dangos storis 0,2-5 μm

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 78 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 59 g/l $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%): 7,69 g/l $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 10,25 g/l Butindiolis 1,4: 50 mg/l, Rokafenolis N-10: 100 $\mu\text{l/l}$ Me sulfatai: 0,02 M ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ arba $\text{FeSO}_4$ ) pH 8,5. Katodas – Cu	Fe-W Ni-W Fe-Ni-W (19-31 at.%W) [94]	35 $\text{mA/cm}^2$ Ni-W lydiniam 70 $\text{mA/cm}^2$ Fe- W lydiniam 65°C	Iš citratinių elektrolitų pavyko gauti geras trinares Fe-Ni-W dangas. Kieta, tolygi, gerai sukibusi danga. Fe-Ni pasižymi geriausiomis dangų savybėmis. Nusodinant pulsine srove, galima gauti didesnę W kiekį lydinyje, iki 35 at.%. Dangos storis 8 $\mu\text{m}$
$\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0,06 – 0,14 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,14 – 0,28 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,5 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 0,5 M NaBr: 0,15 M pH: 8,5. Katodas – Cu	Ni-12 at.%W [95]	10-100 $\text{mA/cm}^2$ 75°C	Gautos nanokristalinės dangos be didelių įtrūkimų, storos. Optimalus sodinimo srovės tankis 10 $\text{mA/cm}^2$ . Kristalitų dydis 12,08 at.% W–20 nm. Dangos storis 120 $\mu\text{m}$
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,265 $\text{mol/dm}^3$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Cit}$ : 0,135 $\text{mol/dm}^3$ $\text{H}_4\text{Cit}$ : 0,065 $\text{mol/dm}^3$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 0,014 $\text{mol/dm}^3$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 0,4 $\text{mol/dm}^3$ $\text{NiSO}_4$ : 0,02 $\text{mol/dm}^3$ pH: 8,5. Katodas – Cu	Ni-20 at.%W Ni-12 at.%W [96]	70 $\text{mA/cm}^2$ 65°C	Iš citratinių elektrolitų lengviau gaunamos gryno nikelio dangos. Keičiant citratinio elektrolito ir Ni koncentraciją, galima reguliuoti sėdimo greitį. Gaunamos amorfinės nanokristalinės kietos dangos. Kristalitų dydis – 19,5 at.%W - 15 Å, 11,9 at.%W- 100Å
$\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0,01-0,1 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,4 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,25-0,6 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 25 g/l pH: 8. Katodas – Au	Ni-W (10-60 at.%W) [97]	5-15 $\text{mA/cm}^2$ 30-70°C	W kiekis lydinyje didėja, didėjant $\text{Cit}^{3-}$ koncentracijai. $\text{Cit}^{3-}$ koncentracija mažėja, didinant srovės tankį. Didinant srovės tankį mažėja įtrūkimai. Esant $\text{Ni}^{2+}$ koncentracijai iki 0,01M, blogos dangos. Didėjant temperatūrai W kiekis lydinyje beveik nekinta. Dangos storis 5,5 $\mu\text{m}$
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,4 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 0,5 M $\text{NH}_3$ : pH korekcijai (~ 1,2 M) pH: 9 – 9,5. Katodas – Cu	Ni-7sv.%W [98]	15 $\text{mA/cm}^2$ 70°C	Karbonatų pridėjimas į elektrolito tirpalą pagerina dangas. Esant karbonatams lydinų sėdimo greitis didesnis.
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 16,5 g/l $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 30 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 90 g/l pH: 4 – 8. Katodas – Cu	Ni-48%W [99]	5-100 $\text{mA/cm}^2$ 30-70°C	W sudėtis priklauso nuo: pH, srovės tankio, temp. Didinant šiuos parametrus, W kiekis lydinyje didėja. Didėjant W kiekiui lydinyje, mažėja kristalitų dydis. Optimaliausios sąlygos: pH 7, srovės tankis: 30-50 $\text{mA/cm}^2$ , temp. 50°C. Dangos storis >20 $\mu\text{m}$

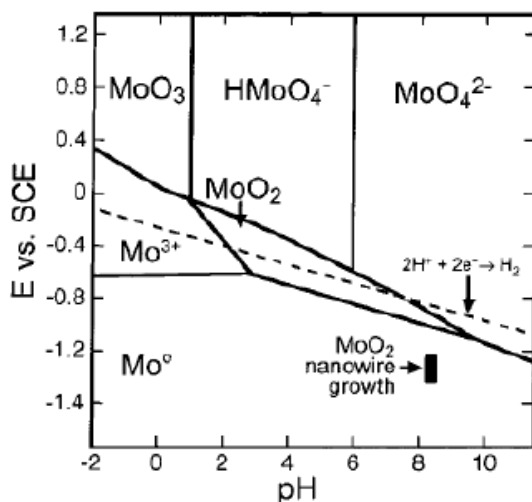
#### 1.4. Volframo ir molibdeno elektrocheminė korozija ir jų lydinių su geležies grupės metalais korozijos ypatybės

Kaip matyti iš volframo Purbe diagramos, pateiktos 3 pav. [13], W pasyvuojasi rūgščiuose tirpaluose ( $\text{pH} < 4$ ), susidarant  $\text{WO}_3$ . Šarminiuose tirpaluose volframas gali reaguoti su  $\text{H}_2\text{O}$ , išskirti  $\text{H}_2$  bei tirpti ir sudaryti  $\text{WO}_4^{2-}$  jonus. Tačiau šarminiuose tirpaluose W koroduoja tik esant palyginti mažiems srovės tankiams. Jei anodinės srovės tankis siekia  $800 - 1750 \text{ mA/cm}^2$ , volframas tampa pasyvus.



3 pav. W/H<sub>2</sub>O sistemos Purbe diagrama, 25°C temp [13]

Apie molibdeno elektrochemines savybes galima spręsti iš Purbe diagramos, kuri pateikta 4 pav. [13]. Diagramoje aprašoma Mo/H<sub>2</sub>O sistema, 25 °C temperatūroje. Kai tirpale nėra jokių kompleksadarių, rūgščiuose tirpaluose molibdenas pasidengia MoO<sub>2</sub> arba aukštesniųjų oksidų, korozijai atsparia plėvele. Šarminiuose tirpaluose molibdenas gali reaguoti su H<sub>2</sub>O ir išskirti H<sub>2</sub> bei sudaryti MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonus. Šarminiuose tirpaluose Mo koroduoja. Pasyvacija vyksta, kai anodinės srovės tankis daugiau nei  $1200 \text{ mA/cm}^2$ , stipriai šarminėje aplinkoje formuojasi Mo oksidai. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> stabilus neutraliuose ( $\text{pH } 6,5-6,8$ ) tirpaluose.



4 pav. Mo/H<sub>2</sub>O sistemos Pourbe diagrama, 25°C temp [13]

Koroziniai tyrimai, atlikti rūgštinėje, šarminėje ir neutralioje terpėse, [100] parodė, kad Mo atsparus korozijai HCl, metalo tirpimas pradeda vykti dėl besiformuojančių Mo<sup>5+</sup> ir Mo<sup>6+</sup> oksidų ant paviršiaus. Mo elgsena NaOH tirpale yra kitokia nei rūgštinėje terpėje. Pakeitus tirpalo sudėtį, pridėdant NaCl, pradeda vykti deguonies skyrimosi reakcija. Srovės reikšmės nustatytos antroje pasyvacijos zonoje (2300 mV), priimti pakeitimai 0,1 M HCl < 0,1 M HCl + 3,0 M NaCl < 0,1 M NaOH + 3,0 M NaCl < 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,0 M NaCl << 3,0 M NaCl. Susidarius labai ploniems Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir MoO<sub>2</sub> sluoksniams, pradeda vykti pasyvacija. Transpasyvacija vyksta formuojantis MoO(OH)<sub>2</sub>, o pridėdant NaCl, pradeda formuotis Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oksidai. Srovės pasikeitimai atsiranda dėl susidariusių plonų, neapsaugomų sluoksnių: rūgštinėje terpėje susidarant HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o šarminėje MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Susidarius HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> arba MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonams, jie pradeda veikti kaip inhibitoriai, atstatantys oksidų paveiktą paviršių.

Metalinio Mo korozijos tyrimai vandeniniuose tirpaluose [101] parodė, kad molibdenas greitai koroduoja tiek vandeniniuose tirpaluose, kuriuose yra ištirpusių O<sub>2</sub> molekulių, tiek ir tirpaluose, iš kurių deguonis pašalintas. Metalo paviršius yra visuomet padengtas pasyvacine MoO<sub>2</sub> plėvele, į kurios sudėtį dar įeina nedideli MoO<sub>3</sub> ir Mo(OH)<sub>3</sub> kiekiai. Ši plėvelė yra daug kartų stabilesnė rūgščiuose, nei neutraliuose ar šarminiuose tirpaluose.

Kaip matyti iš geležies grupės metalų Pourbe diagramų (pvz., Co pateikta 1 pav.), šie metalai pasyvuojasi šarminėje terpėje, priešingai nei volframas ar

molibdenas, kurie pasyvuojasi rūgščioje terpėje. Kitaip tariant, neegzistuoja terpės, kurioje abu lydinio komponentai būtų pasyvūs. Ši ypatybė apsprendžia vieną W ir Mo lydinių su geležies grupės metalais ypatybę – šie lydiniai sunkiai pasidengia pasyvacine plėvele kambario temperatūroje net ir drėgname ore (santykinė drėgmė 70-85%). Kaip parodyta [102] darbe, tik išlaikius W ir Mo lydinius su Fe ir Co atvirame ore 6 mėnesius ant jų susidarė pasyvacinė plėvelė, ir korozijos potencialas tapo maždaug 0,5V teigiamesnis už šviežiai nusodintų arba išlaikytų atvirame ore 14 dienų lydinių korozijos potencialą. Minėtame darbe remiantis tribokorozijos tyrimais padaryta prielaida, kad per ilgą laiką susiformavusi pasyvacinė plėvelė ant geležies grupės metalų lydinių su W ir Mo yra pakankamai plona ir neturi didelio poveikio korozijos varžoms tuo pat metu vykstant trinčiai korozijos terpėje.

#### ***Dvi- ir trikomponenčių Ni lydinių su W korozijos tyrimai.***

Literatūroje yra priešaringi duomenys apie Ni-W lydinių korozines savybes. Gryno Ni ir amorfinės nanokristalinės struktūros Ni-W lydinių, nusodintų iš citratinio tirpalo, korozinės savybės 0,5M NaCl tirpale palygintos [103] darbe. Nustatyta, kad Ni-W lydinio korozinis potencialas yra žymiai neigiamesnis, o korozijos srovės tankis daug didesnės nei gryno nikelio. Nenustatyta aiškios koreliacijos tarp lydinio sudėties ir korozinių parametrų. Tuo tarpu [104] darbe teigiama, kad, tik esant mažam W (apie 5 at.%) kiekiui lydinyje, atsparumas korozijai didėja. Taip pat nurodoma, kad dangos kaitinamos iki 700°C pasižymi didesniu atsparumu korozijai, pasyvuojasi.

Darbe [105] buvo tirtos dvinarių ir trinarių Ni-W ir Ni-Fe-W lydinių ant Cu ir Fe pagrindo korozinės savybės. Ni-W lydinių atsparumas korozijai didėja, kai W kiekis dangoje didėja iki 7,5 %, o po to – mažėja. Trinarių Ni-Fe-W lydinių atveju korozinis atsparumas didėja iki 9,2 at.%W, toliau didinant W kiekį lydinyje, atsparumas mažėja. Tačiau pažymima, kad dėl selektyvaus geležies tirpimo nuo paviršiaus trikomponenčių lydinių korozijos varža yra mažesnė nei dvikomponenčių. Ni-W lydiniai atsparūs korozijai dėl selektyvaus Ni tirpimo ir volframo oksidų susidarymo. Todėl tokie lydiniai gali pasyvuotis.

Darbe [106] buvo tiriamos korozinės W lydinių, elektrochemiškai nusodintų iš citratinio amoniakinio elektrolito, skirtingose temperatūrose. Nustatyta, kad esant lydinyje 18 sv.%W, lydinio korozinis atsparumas yra geras, ir, didinant temperatūrą,



korozinis atsparumas taip pat didėja. Lydinį pakaitinus iki 400 – 500 °C temperatūros, iš jo pasišalina kai kurios priemaišos (pvz. vandenilis), o struktūra išlieka nanokristalinė, ir antikorozinės savybės pagerėja – sumažėja korozijos srovė. Tai galima paaiškinti tuo, kad aukštesnėse temperatūrose pasišalinus vandeniliui, sumažėja vidiniai įtempimai. Padidinus W kiekį lydinyje iki 35 sv.% korozinės savybės negerėja. Kai volframo kiekis lydinyje yra > 55 sv.%, šie lydiniai tampa neatsparūs korozijai.

***Co-W lydinų lydinų korozijos tyrimai.*** Darbe [107] buvo tiriama anglies ir volframo kiekio įtaka Co-W-C lydinų korozijai 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, 25 °C temperatūroje. Nustatyta, kad Co ir W lydinų korozijos srovės tankis tampa mažesnis palyginti su grynu Co. Kai pasyvacijos zonoje susidaro metalų oksidai, srovės tankis nebeprisklaido nuo potencialo, tačiau išlieka labai aukštas apie 50 mA/cm<sup>2</sup>, t.y. šie lydiniai praktiškai nesipasyvuoja. Korozinės savybės labiausiai priklauso nuo lydinio sudėties. Gautų Co-W lydinų korozijos srovės tankis keturis kartus mažesnis nei grynojo Co, o korozijos potencialas yra teigiamesnis palyginti su gryno kobalto. Kai korozijos greičių skirtumai nėra labai dideli, šiuos lydinius galima naudoti ilgaamžiuose mikrotechnikos komponentuose.

Taip pat [91] darbe tirta Co-W lydinų, elektrochemiškai nusodintų iš citratinių elektrolitų, sudėties ir struktūros įtaka korozinėms lydinio savybėms. Patvirtinta, kad Co-W dangos turi aukštą korozinę varžą, kuri nežymiai mažesnė nei elektrochemiškai nusodintų chromo dangų. Kai Co-W lydiniai nusodinami esant srovės tankiui nuo 1 iki 3 A/dm<sup>2</sup>, gaunami mažesni korozijos srovės tankiai.

Sistemingus volframo lydinų su geležies grupės metalais korozijos tyrimai atlikti VU CHF Fizikinės chemijos katedroje. J. Sinkevičiūtės darbe [81] parodyta, kad nanostruktūrizuotų lydinų, turinčių >20 at.% W lydinų korozijos greičiai rūgštinėje terpėje didėja tokia seka: CoW>FeW>>NiW, o neutralioje – CoW>FeW>NiW. Bet to parodyta, kad nanostruktūrizuotų lydinų korozinių savybių negalima prognozuoti pagal atskirų jų komponentų (geležies grupės metalo ir volframo) korozines savybes.

## 1.5. Molibdeno ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija

*Ni-Mo lydinių korozijos tyrimai.* Pažymima, kad metalurginiai Ni-Mo lydiniai yra atsparūs HCl ir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> redukciniams sąlygomis nuo kambario temperatūros iki aukštesnės nei elektrolito virimo temperatūra [108]. Tam tikri korozijos tyrimai atlikti ir dalyvaujant VU CHF Fizikinės chemijos katedrai [109-110]. Buvo tiriami skirtingos sudėties Ni-Mo lydiniai, elektrochemiškai nusodinti iš pirofosfatinio elektrolito [81, 110]. Koroziniai tyrimai atlikti elektrocheminio impedanso ir voltamperometriniais metodais. Nustatyta, kad Ni-Mo lydiniai, kuriuose Mo <12 at.%, mažiau atsparūs korozijai, lyginant su Ni. Morfologijos bei struktūros nevienalytiškumas gali būti pagrindinė priežastis dėl korozinių savybių skirtumo. Be to, nustatyta, kad korozijos mechanizmas priklauso nuo Mo kiekio lydinyje: kai Mo < 6-8 at.%, korozija vyksta vienodai visame lydinio paviršiuje; kai Mo kiekis padidėja, bet neviršija 16-18 %, vyksta pitinginė korozija; abiem minėtaisiais atvejais korozijos metu lydinio paviršiaus sudėtis nesikeičia. Tačiau esant didesnėms Mo koncentracijoms lydinyje, korozijos metu vyksta Ni tirpimas, bei MoO<sub>2</sub> susidarymas paviršiuje. Nustatyta, kad Ni-Mo lydinio korozijos greitis priklauso nuo dangos storio, jei jis neviršija 5-8 μm, o kai dangos yra storesnės, jų korozijos greitis nustoja priklausyti nuo dangos storio.

Darbe [111] buvo tiriamas NiMo<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub> (84,8% Ni ir 15% Cr) lydinys ir Cr bei Mo įtaka nikeliuotų lydinių pasyvuojančiom charakteristikom 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Nustatyta, kad Cr ir Mo lydiniuose lėtina pagrindo tirpimą, nors chromas palengvina jo paviršiaus pasyvaciją, o Mo sunkina. Ni-Cr-Mo lydinys (NiCr<sub>15</sub>Mo<sub>15</sub>) yra pasyvus, kuomet potencialo vertė –0,822 V. Atlikti matavimai rodo, kad visame potencialų nurodytame intervale pasyvuojantis sluoksnius yra prisodrintas Cr ir Mo, mažai Ni, o pats lydinys pagal atsparumą korozijai žymiai viršija pasyvų Ni ir artimas pasyviam Cr ir Mo. Priklausomai nuo potencialo NiCr<sub>15</sub>Mo<sub>15</sub> lydinio pasyvumas pasiekiamas įvairiais būdais. Mo potencialų vertės neigiamiausios, vyksta pasyvacija. Lydinio anodinė poliarizacinė potenciostatinė kreivės forma būdinga lydiniams, kuriuose Mo siekia nuo 10 iki 15 sv.%. Lydinio korozijos potencialas (E<sub>kor</sub>) artimas 0,0 V, o tai yra gryno nikelio tirpimo srityje. Anodinės srovės maksimumas siejamas su pradiniu lydinio aktyviu tirpimu, kuris pamažu pereina į pasyvią būseną [108].

Taip pat buvo tiriami trinariai Ni-Cr-Mo lydiniai [112]. 25at.%Mo lydinio korozijos greitis rūgštyse  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$  buvo mažas ir panašus kai Mo kiekis 28,5 at.%. Ni ir Mo yra atsparūs korozijai redukciniėje aplinkoje, o Ni ir Cr – oksidaciniėje. Visų tirtų lydinių, turinčių nikelio, bendras korozijos greitis HCl tirpaluose buvo didesnis nei  $H_2SO_4$ . Lydiniai, kurių sudėtyje Mo kiekis 25at.% buvo atsparūs įtrūkimams verdančiuose rūgštiniuose ir 45%  $MgCl_2$  tirpaluose.

**Co ir Mo lydinių koroziniai tyrimai.** Darbe [113] buvo atlikti lydinių koroziniai tyrimai elektrocheminio impedanso metodu. Iš gautų duomenų nustatyta, kad geriausiomis korozinėmis savybėmis pasižymi Co-Mo-P lydiniai, kuriuose optimalus fosforo kiekis yra iki 1,5 at.%, o Mo – 23 at.%.

Darbe [114] tiriamas amorfinis Co-Mo-B lydinys voltamperometrijos metodu. Mo ir Co sudėtis koreguojama, keičiant Na molibdato ir kobalto sulfato kiekį tirpale. Vandens skiriamasis mažinamas pridėdant Na 1-dodecylsulfato. Co-Mo lydinių koroziniai parametrai panašūs į Co-W elgseną. Atsparumas korozijai didėja susidarant Co (III) oksido sluoksniui neutraliuose tirpaluose, o rūgščioje terpėje –  $MoO_3$  sluoksniui arba formuojantis molibdato rūgščių kompleksams.

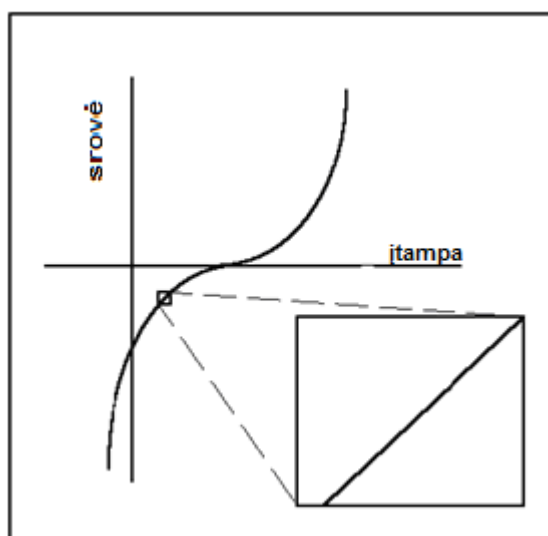
Šiame darbe [115] tiriamos Mo ir W lydinių elektrocheminės korozijos charakteristikos, jų mechaninis atsparumas. Tyrimai atlikti 3,5% NaCl tirpale, 20 °C ir 50 °C temperatūroje. Nustatyta, kad koroziniai parametrai priklauso nuo: 1) mikrostruktūros; 2) besiformuojančių pasyvių sluoksnių; 3) krūvio pernešimo greičio repasyvacijos ir depasyvacijos metu; 4) lydinio sudėties. Buvo nustatyta, kad lydiniai labiau atsparesni, susidarant mažesniai karbidų kiekiui, o veikiant mechaninėms apkrovoms jų korozinis atsparumas mažėja. Lyginant lydinius aiškiai matyti, kad, formuojasi chromo karbidai, o pridėjus Mo, pradeda formotis ir Mo karbidai. Antrinių karbidų susidarymas priklauso nuo Mo ir W tirpumo ant Co paviršiaus. Mo atominė masė (94,94 g) dvigubai mažesnė, palyginti su W atomine mase (183,84 g). Nustatyta, kad Mo pridėjimas didina korozijos atsparumą ant Co pagrindo. Taip pat vyksta antrinių karbidų susidarymas. Matricos dydis, jos formavimasis, turi taip pat didelės įtakos korozijai.

## 1.6. Elektrocheminių reakcijų ir dangų tyrimo metodai

Šiame skyriuje trumpai apžvelgiami tyrimo metodai, kurie panaudoti šiame darbe.

### 1.6.1 Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodo pagrindai.

Šis paviršiaus neardantis metodas taikomas elektrocheminių reakcijų, korozijos, dangų, pasyvių sluoksnių tyrimams. Šio metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako į kintamos srovės ar įtampos poveikį tyrimas [116].



5 pav. Poliarizacinė kreivė.

Bendru atveju elektrocheminė sistema – srovės priklausomybė nuo poliarizacijos – yra netiesinė (5 pav.), o visos EIS lygtys išvestos tiesinėms elektrinėms sistemoms. Todėl EIS tyrimams naudojamas siauras potencialų arba srovių intervalas, kuriame elektrocheminė sistema yra tiesinė, t.y. esant mažai potencialo amplitudei (5-10 mV).

Sistema sužadinama kintamo dažnio įtampa, kuri keičiama pagal sinuso dėsnį:

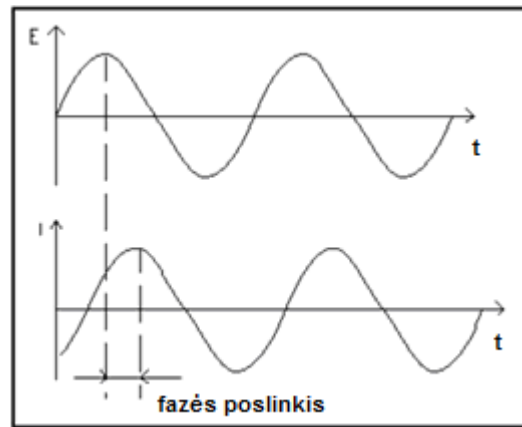
$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (39)$$

čia  $E(t)$  – potencialas laiko momentu  $t$ ,  $E_0$  – signalo amplitudė,  $\omega$  – radialinis dažnis (rad/s),  $f$  – dažnis (išreikštas Hz):  $\omega = 2\pi f$ .

Tiesinėje sistemoje atsakas į potencialo kitimą  $I(t)$  yra pastumtas per fazę kampu  $\phi$  ir turi kintamą amplitudę:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (40)$$

Akivaizdu, kad atsako srovė yra to paties dažnio (žr. 6 pav.).



**6 pav.** Sinusoidinės srovės atsakas linijinėje sistemoje.

Sistemos impedansas išreiškiamas analogiškai Omo dėsniai:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (41)$$

Pritaikius Eulerio pakeitimą:

$$\exp(jx) = \cos x + j \sin x \quad (42)$$

čia  $j$  – menamas vienetas;  $j = \sqrt{-1}$ ,

elektrocheminį impedansą galima išreikšti kompleksinio kintamojo funkcijomis:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (43)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\varphi) \quad (44)$$

ir:

$$Z(j\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z_0 \cos \varphi + j Z_0 \sin \varphi = Z' + jZ'' \quad (45)$$

Kaip matyti iš (7) lygties,  $Z(j\omega)$  išraišką sudaro realioji ir menamoji dalys. Jei atidėdama grafinę priklausomybę  $Z''$  nuo  $Z'$ , tai tokia grafinė priklausomybė vadinama Nyquist grafiku. Šis grafikas nerodo priklausomybių nuo dažnio. Todėl naudojamos ir kitos funkcijos, kurios vadinamos Bode grafikais.

Narys  $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$  turi vektoriaus ilgio dimensiją, kai sudedami du statūs vektoriai. O fazės postūmį apsprendžia santykis  $Z''/Z'$ , t.y.

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (46)$$

arba

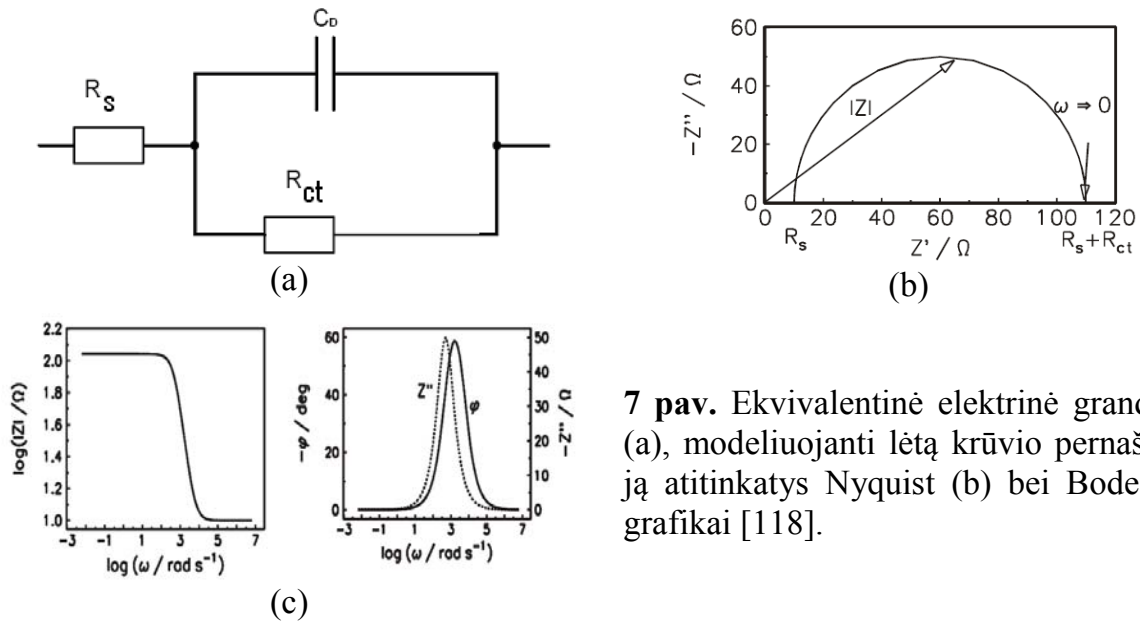
$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (47)$$

Bode grafike atidedamos dydžių  $\lg |Z|$  ir  $\phi$  priklausomybės nuo  $\lg \omega$ .

Bendru atveju pritaikant Omo ir Kirchofo dėsnius, kompleksinį impedansą galima užrašyti bet kuriai grandinei, kurią sudaro elektriniai elementai varža R, talpa C ir induktyvumas L, ir jų impedansai atitinkamai yra R,  $1/j\omega C$  ir  $j\omega L$ .

Tyrimo tikslas – nustatyti varžos, realios ir menamos, dalių priklausomybes nuo kintamosios srovės dažnio. Jei sistema išvedama iš pusiausvyros kintama srove, atsaku tampa įtampa (matuojama pilnutinė sistemos varža – impedansas) ir, atvirkščiai, – jei tarp elektrodų sukuriamas potencialų skirtumas, atsaku tampa grandinėje tekanti srovė. Naudojant mažų amplitudžių sroves bei įtampas, priklausomybė tarp jų yra tiesinė, t.y. jų santykis nepriklauso nuo amplitudės [117].

EIS metodu gautų duomenų interpretavimas dažnai atliekamas naudojantis taip vadinamomis elektrinėmis ekvivalentinėmis grandinėmis arba schemomis (elektrinė grandinė, kurios srovės atsakas į kintamą potencialo kitimą yra toks pat, kaip ir tiriamosios elektrocheminės sistemos). Elektrinės grandinės elementams priskiriama aiški fizikinė prasmė. Lygiagrečiai (vienu metu) vykstantys procesai modeliuojami lygiagrečiai, o nuosekliai vienas po kito vykstantys procesai – nuosekliai prijungiamais elementais. Pvz., vykstant lėtai krūvio pernešimo reakcijai, elektroninis procesas modeliuojamas elektrine grandine, parodyta 7 pav., kurią sudaro tirpalo varža ( $R_s$ ), dvigubojo sluoksnio talpa ( $C_D$ ) ir krūvio pernešimo varžą ( $R_{ct}$ ). Kaip parodyta 7 pav., Nyquist grafiko ypatybė – yra pusapskritimis, o būdinga Bode grafiko ypatybė – fazės postūmio kampas lygus nuliui esant arba dideliems, arba mažiems dažniams.



7 pav. Ekvivalentinė elektrinė grandinė (a), modeliuojanti lėtą krūvio pernašą ir ją atitinkatys Nyquist (b) bei Bode (c) grafikai [118].

Elektrocheminėse sistemose dažnai elektroninio proceso metu vyksta įvairių junginių adsorbcija: elektrolito komponentų, tarpinio reakcijos produkto ir pan. Tokie elektrodiniai procesai modeliuojami ekvivalentinėmis elektrinėmis schemomis, kurios pavaizduotos 8 pav. Pažymėtina, kad priklausomai nuo adsorbcijos ir elektrocheminės reakcijos greičių santykių gali susidaryti situacija, kai suminis fazės poslinkis atitiks induktyvumo sukeltą fazės poslinkį, ir ekvivalentinėse elektrinėse schemose atsiranda induktyvumo elementas [118]. Be to, induktyvumo elementas gali modeliuoti atvejį, kai adsorbcinis sluoksnis yra nevienalytis ir keičiasi kintant potencialui mažu dažniu [109].

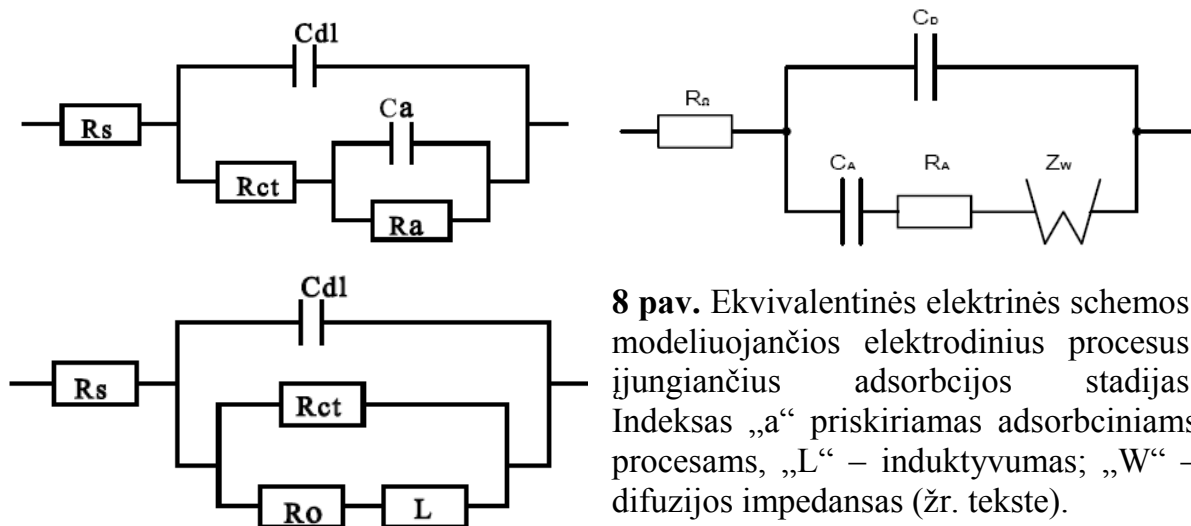
Bet kurioje elektrocheminėje sistemoje faradėjiniai procesai (oksidacija-redukcija, adsorbcija) yra susiję su koncentracijų pokyčiais paviršiniame tirpalo sluoksnyje. Nenuostabu, kad koncentracijų pokyčiai (koncentracinės bangos) sukelia tam tikrą difuzijos impedansą. Jei elektrocheminės reakcijos greitis limituojamas tik medžiagų difuzijos, faradėjinio impedanso reali ir menama dalys sutampa:

$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad C_s = \frac{1}{W\sqrt{\omega}} \quad (48)$$

čia  $W$  – Varburgo konstanta,  $R_s$  – varža,  $C_s$  – dvigubo elektros sluoksnio talpa,  $\omega$  – dažnis.

Kaip matyti iš (48) priklausomybės, difuzijos talpa ir varža vienodai priklauso nuo dažnio. Kaip matyti iš (48) lygties, esant pakankamai aukštiems dažniams  $\frac{W}{\sqrt{\omega}} \rightarrow 0$ , ir

difuzijos impedansas praktiškai nepastebimas, ir nukrypimas nuo pusapskritimio atsiranda tik žemų dažnių srityje – Nyquist grafike mažesnių dažnių srityje atsiranda tiesinė dalis. Pakeitus kintamos srovės dažnį toje pačioje sistemoje, difuzijos talpa ir varža įgis kitas skaitines reikšmes, todėl elektrocheminės sistemos ekvivalentinėje schemoje difuzijos impedansas žymimas ne RC-grandimi, o simboliu –W–.



**8 pav.** Ekvivalentinės elektrinės schemas, modeliuojančios elektrodinius procesus, įjungiančius adsorbcijos stadijas. Indeksas „a“ priskiriamas adsorbciniams procesams, „L“ – induktyvumas; „W“ – difuzijos impedansas (žr. tekste).

### 1.6.2 Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD)

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (X-ray diffraction analysis - XRD) yra neardantis metodas kristalų struktūros analizei [119], bei galintis suteikianti informacijos apie kristalinės gardelės parametrus. Tiriant šiuo metodu mėginys yra apšvitinamas su monochromatiniais Rentgeno spinduliais ir matuojami išsklaidyti spinduliai. Vienas iš svarbiausių šio metodo pritaikymų yra kristalitų frakcijos nustatymas milteliuose.

Monochromatinių Rentgeno spindulių pluoštas (bangos ilgis  $\lambda$ ) kampu  $\omega$  nukreipiamas į mėginį. Praeidami kristalinį mėginį krintantys spinduliai interferuoja (ir atsispindi), kampu  $\Theta$ , kaip parodyta 9 a pav. Akivaizdu, kad kampas  $\omega = \Theta$ , o difrakcijos kampas  $2\Theta$  yra kampas tarp krentančio spindulio ir detektoriaus. Apatinis spindulys turi nueiti papildomą atstumą ( $AB + BC$ ), kad taptų lygiagretus ir gretutinis viršutiniajai (9b pav.). Polikristalinėje medžiagoje yra tūkstančiai kristalitų, ir visos galimos smailės tampa matomos, kai spektras rašomas dideliame kampų  $\Theta$  intervale (9c pav.).

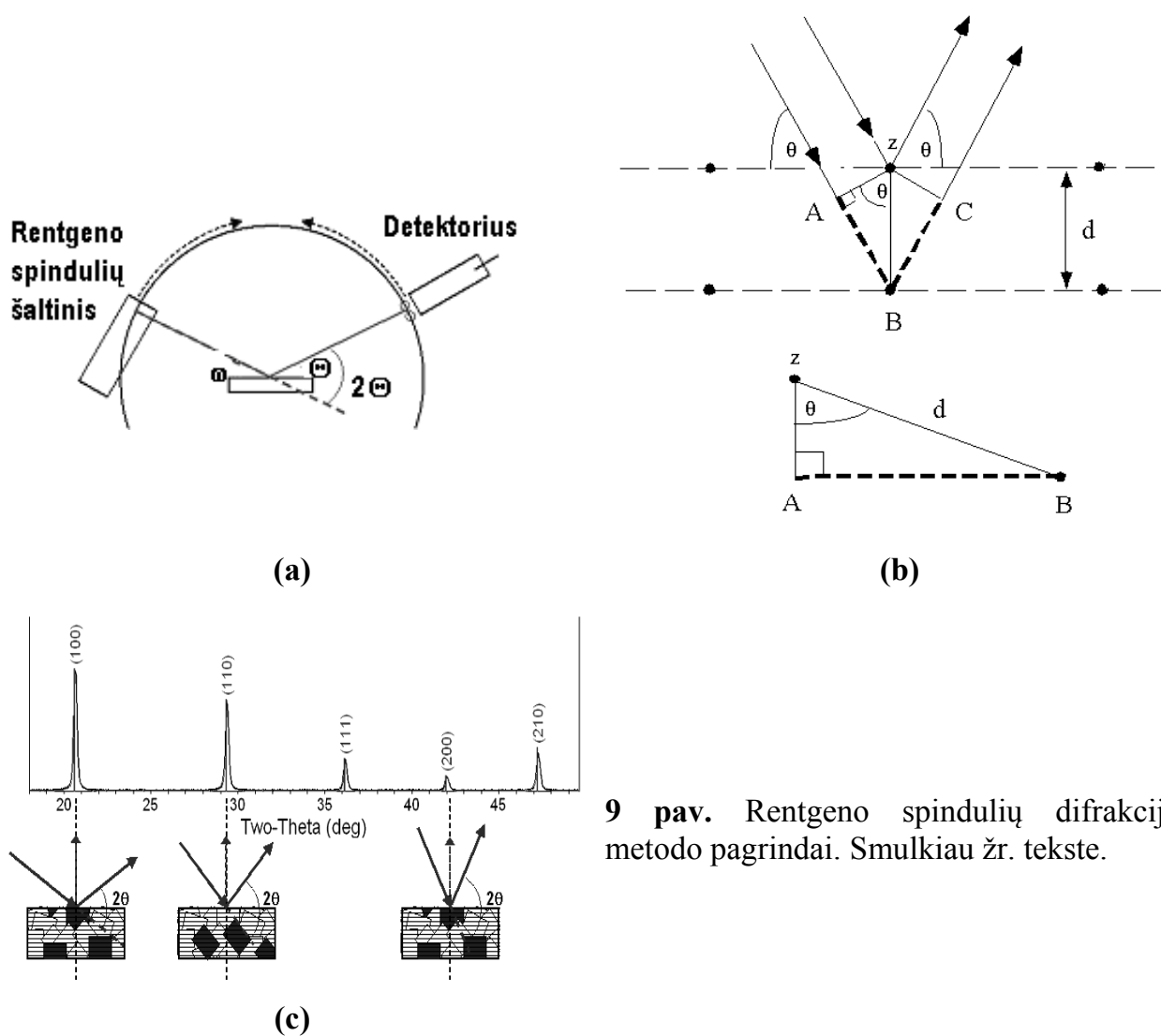


Rentgeno spindulių difrakcijai galioja Bragg-o dėsnis, kuris sieja krentančios elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgį su difrakcijos kampu ir atstumu tarp kristalo plokštumų

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (49)$$

čia  $d_{hkl}$  – atstumas tarp kristalografinių plokštumų,  $h, k, l$  – yra atitinkami Milerio indeksai,  $\Theta$  - difrakcijos arba atspindžio nuo plokštumų kampas.

Perskaičiuojant difrakcijos smailes į „ $d^c$ “ atstumus galima identifikuoti medžiagas ir struktūras, nes kiekviena medžiaga turi unikalų „ $d^c$ “ atstumų rinkinį.



9 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos metodo pagrindai. Smulčiau žr. tekste.

Be to, smailės plotis susijęs su kristalito dydžiu ir apskaičiuojamas pagal Šerero lygtį:

$$\beta = \frac{0.94\lambda}{\tau \cos \Theta} \quad (50)$$

čia  $\beta$  – smailės pusplotis (radianais),  $\lambda$  – bangos ilgis (Å),  $\tau$  – kristalito dydis,  $\Theta$  – smailės padėties spektrogramoje kampas.

Kaip matyti, Rentgeno spindulių difraktogramoje svarbiausi yra smailės padėties kampas ir jos pločio pusė. Todėl spektruose intensyvumas atidedamas santykiniais vienetais.

### 1.6.3 Joninės pusiausvyros elektrolitų tirpaluose aprašymas

Metallų išsiskyrimo iš kompleksinių elektrolitų kinetiniams tyrimams būtina žinoti kompleksinę tirpalo sudėtį. Tokių tyrimų rezultatai aprašyti eilėje darbu [43, 46-47].

Joninė pusiausvyra – tai sistemos (tirpalo) būseną, kai jos sudėtis nesikeičia. Elektrolitų tirpalų savybės, kaip ir visų tirpalų savybės, priklauso nuo tirpinio koncentracijos (dalelių skaičiaus). Elektrolitų tirpaluose dalelių skaičių ir koncentracijas apsprendžia įvairūs fizikocheminiai procesai, kurie vyksta tirpinant elektrolitą tirpiklyje: elektrolitinė disocijacija, kompleksinių junginių susidarymas (kompleksiniai tirpalai), hidrolizė (druskų hidrolizė) ir kt. Tokiu būdu elektrolitų tirpaluose gali egzistuoti ir įelektrintos dalelės (jonai), ir neutralios dalelės -molekulės, jonų asociatai - jonų poros. Todėl tokiuose tirpaluose norint kiekybiškai apibūdinti cheminę pusiausvyrą, būtina žinoti visų tirpalą sudarančių dalelių aktyvumus arba koncentracijas. Pusiausviroje sistemoje negalima pakeisti kurio nors vieno komponento koncentracijos nepakeitus ir kitų komponentų koncentracijų. Todėl, bendru atveju, kiekvienos dalelės koncentracija (arba aktyvumas) randama išsprendus lygčių sistemą, kurią sudaro trijų tipų lygtys [120]:

1. **Tirpalo elektroneutralumo sąlygos išraiška.** Kadangi molekulės (arba joniniai kristalai) yra neutralūs junginiai, tai tirpale katijonų elektros krūvių suma turi būti lygi anijonų krūvių sumai. Jei tirpale yra  $s$  rūšių jonų, kurių kiekvieno koncentracija  $c_i$ , elementariųjų krūvių skaičius  $z_i$ , o  $i$ -tos rūšies jonų skaičius,

susidarantis disocijuojant vienai molekulei  $v_i$ , tai tirpalo elektroneutralumo sąlygą galima užrašyti taip:

$$\sum_{i=1}^s c_i z_i = 0; \text{ arba } \sum_{i=1}^s v_i z_i = 0; \text{ arba } \sum_{i=1}^s z_i dc_i = 0. \quad (51)$$

2. **Visų tirpale vykstančių reakcijų pusiausvyros konstantų išraiškos:** pvz., elektrolitinės disocijacijos konstanta, tirpumo sandauga, komplekso patvarumo konstanta, asocijacijos konstanta, hidrolizės konstanta, arba kt.

3. **Medžiagos(ų) masės balanso išraiška(os).** Masės balanso lygtimi išreiškiama tam tikro junginio, pvz.,  $J$ , visa arba pradinė koncentracija ( $[J]_{tot}$ ) kaip visų iš minėto junginių susidariusių dalelių, esančių įvairiuose oksidacijos laipsniuose ( $J^{z_i}$ ), koncentracijų suma:

$$[J]_{tot} = \sum_i v_i [J^{z_i}]. \quad (52)$$

Taip sudarytų lygčių skaičius turi būti lygus tirpale esančių dalelių rūšių skaičiui.

Pavyzdžiui, vandenyje ištirpinus KOH,  $(NH_4)_2SO_4$  ir  $Ag_2SO_4$ , dėl elektrolitinės disocijacijos, hidrolizės, kompleksų susidarymo pusiausvyroje egzistuoja šios devynių rūšių dalelės:  $K^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_3$ ,  $Ag(NH_3)^+$ ,  $Ag(NH_3)_2^+$  (į jonų porų susidarymą neatsižvelgta).

Esant joninei pusiausvyrai kiekvienos dalelės koncentraciją galima apskaičiuoti išsprendus toliau užrašytą devynių lygčių sistemą, sudarytą iš:

tirpalo elektroneutralumo sąlygos:

$$[K^+] + [H^+] + [Ag^+] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}], \quad (53)$$

keturių pusiausvyros konstantų:

$$K'_H = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}, \quad \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}, \quad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}, \quad K'_w = [H^+][OH^-] \quad (54)$$

ir keturių masės balanso lygčių:

$$\begin{aligned} [Ag_2SO_4]_{tot} &= 2\left([Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]\right); \\ [(NH_4)_2SO_4]_{tot} &= 2\left([NH_4^+] + [NH_3] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+]\right); \\ [Ag_2SO_4]_{tot} + [(NH_4)_2SO_4]_{tot} &= [SO_4^{2-}]; \quad [KOH]_{tot} = [K^+]. \end{aligned} \quad (55)$$

Panašias lygčių sistemas ir uždavinius skaitmeniniu būdu galima išspręsti naudojant įvairias kompiuterines taikomas skaičiavimo programas (pvz., WinMaple, MINEQL ir kt.).

Elektrolito joninės sudėties apskaičiavimai buvo pritaikyti [96] darbe tiriant Ni-W elektronusodiniavimo suintensyvinimo galimybes. Parodyta, kad dominuojantis nikelio kompleksas silpnai šarminiuose citratiniuose-amoniakiniuose elektrolituose yra  $\text{Ni}(\text{HCit})_2^{4-}$ . Be jo, dar gali susidaryti (išskyrus akva kompleksus  $\text{Ni}^{2+}$ ), ir citratiniai kompleksai  $\text{NiCitr}^{2-}$ ,  $\text{NiHCitr}^-$ . Tačiau kitų kompleksų apskaičiuotos koncentracijos labai skiriasi. Taip pat šiame darbe parodyta, kad nagrinėjant medžiagų tirpumo klausimus citratiniuose elektrolituose, skaičiuojant kompleksines sistemos sudėtį būtina atsižvelgti į joninės jėgos įtaką pusiausvyros konstantoms. Koreguojant kompleksų patvarumo konstantas pritaikant Debajaus-Hiukelio teorijos II priartėjimą, gaunami rezultatai, aprašantys teisingai ir tam tikras citratinių elektrolitų savybes, pvz., Ni(II) druskų tirpumą esant  $\text{PO}_4^{3-}$  jonams.

## 2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

Tirpalams naudotas distiliuotas vanduo. Tirpalų pH koreguotas koncentruotais  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arba  $\text{NaOH}$  tirpalais. Tirpalų pH buvo kontroliuojamas naudojant pH-metrą PICCOLO (Vokietija). Elektrocheminiai tyrimai atlikti naudojant įprastinę trijų elektrodų sistemą. Darbiniai elektrodai buvo gaminami iš varinės vielos (grynumas 99,9%), arba kitų metalų Co, Ni, W ir Mo (Alfa Aesar, grynumas ne mažiau 99,9 %), kurių plotas  $1 \text{ cm}^2$ . Palyginamuoju elektrodu naudotas Ag/AgCl elektrodas sočiame KCl tirpale, o pagalbinis – anglies elektrodas. Dengimui buvo naudojama celė su dviem atskirtomis anodinėmis sekcijomis. Anodais buvo naudojami du grafitiniai strypeliai, kurių plotas lygus apie  $10 \text{ cm}^2$ .

Elektrodai prieš matavimus buvo mechaniškai poliruojami, plaunami, dekapiruojami konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Visi matavimai atlikti  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatūroje. Terpės temperatūra buvo palaikoma Memmert (Vokietija) termostatu.

Elektrocheminiai tyrimai atlikti naudojant universalią elektrocheminių tyrimų sistemą AUTOLAB302 bei programinę įrangą GPES ir FRA. Tyrimams panaudoti elektrocheminiai metodai: linijinė voltamperometrija, chronopotenciometrija ir elektrocheminio impedanso spektroskopija. Co ir Ni voltamperometrinių tyrimų metu potencialo skleidimo greitis buvo vienodas –  $2 \text{ mV/s}$ . Impedanso spektrai buvo gauti nuo 0,050 iki 10000 Hz dažnių intervale. Prieš EI spektrų užrašymą elektrodas buvo laikomas 2 min tiriamajame tirpale užduodant darbinį potencialą, kad elektrodo paviršius pasidengtų metalu (Co ar Ni). Eksperimentiniai duomenys buvo analizuojami naudojant ZView programą. Ji leido patogiai atlikti elektrocheminio impedanso spektro apdorojimo procedūras, kurių metu buvo nuosekliai nustatomi ir vienas po kito parenkami atskiri ekvivalentinių grandinių elementai.

Dangų morfologija buvo tirama su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (Philips XL 30 FEG su Rentgeno energijos dispersijos moduliui ir labai plonu langu).

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė buvo atliekama charakterizuoti dangas. Dron (3.0 tipo) prietaisas su Ni filtru  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  spinduliavimu veikiančiu prie 30kV ir 30 mA ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) buvo naudojama pastovus  $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$  skanavimo greitis. Gautos XRD kreivės buvo nufiltruojamos nuo Cu signalų, bei Ni.

Co ar Ni dalinių srovės tankių vertės buvo apskaičiuotos pagal Faradėjaus dėsnį naudojant sekančią lygtį:

$$j_{Me} = \frac{2mF}{MtA} \quad (56)$$

čia  $m$  yra nusėdusi masė;  $F$  – Faradėjaus konstanta  $M$  – nusėdusio metalo (Co ar Ni) molekulinė masė,  $t$  – nusodinimo trukmė;  $A$  – elektrodo darbinis plotas.

**2 lentelė.** Pusiausvyros konstantų skaitinės vertės, naudotos tirpalų joninės sudėties apskaičiavimams [121] ( $\beta$  yra kompleksų stabilumo konstanta,  $K$  yra jonizacijos konstanta; „Citrat“ reiškia citratą)

Dalė	$\log\beta$ ar $\log K$	Dalė	$\log\beta$ ar $\log K$
$NiP_2O_7^{2-}$	5,94	$CoP_2O_7^{2-}$	6,1
$NiHP_2O_7^-$	3,71	$CoHP_2O_7^-$	3,4
$Ni(P_2O_7)_2^{6-}$	2		
$NiOH^+$	3,58	$CoOH^+$	4,2
$Ni(OH)_2$	8,1	$Co(OH)_2$	8,5
$Ni(OH)_3^-$	11,2	$Co(OH)_3^-$	9,66
$Ni(OH)_4^{2-}$	11,9	$Co(OH)_4^{2-}$	9,54
$NiNH_3^{2+}$	2,81	$CoNH_3^{2+}$	2,1
$Ni(NH_3)_2^{2+}$	5,08	$Co(NH_3)_2^{2+}$	3,67
$Ni(NH_3)_3^{2+}$	6,85	$Co(NH_3)_3^{2+}$	4,78
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	8,12	$Co(NH_3)_4^{2+}$	5,53
$Ni(NH_3)_5^{2+}$	8,93	$Co(NH_3)_5^{2+}$	5,75
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	9,08	$Co(NH_3)_6^{2+}$	5,14
$NH_4^+$	9,4	$CoB(OH)_4^{2-}$	10,03
$H_4P_2O_7$	0,8	$H_3P_2O_7^-$	1,4
$H_2P_2O_7^{2-}$	5,4	$HP_2O_7^{3-}$	7,43
$NiH_2Citrat^+$	1,75	$CoH_2Citrat^+$	1,25
$NiHCitrat$	3,3	$CoHCitrat$	3,02
$NiCitrat^-$	5,4	$CoCitrat^-$	5,0
$Ni^{2+}:SO_4^{2-}$	2,32	$Co^{2+}:SO_4^{2-}$	2,47

Tirpalo joninė sudėtis buvo analizuojama matematiškai naudojant programinę įrangą „Maple6“. Šiam tikslui buvo sukurtas atitinkamas matematinis modelis, ir sprendžiama lygčių sistema, kurią sudaro trijų tipų lygtys: (a) naudojamų medžiagų pusiausvyros konstantos, tame tarpe ir rūgščių jonizacijos konstantos ir susidariusių amonio kompleksų stabilumo konstantos; (b) visų medžiagos formų masės balanso pusiausviriniame tirpale išraiškos ir (c) krūvio balanso išraiškos. Šiame tyrime naudojamos pusiausvirinės konstantos nurodytos 2 lentelėje.

## 3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 3.1. Ni(II) ir Co(II) junginių elektoredukcijos tyrimas

Co ir Ni dangos, bei jų lydiniai su W ir Mo yra aktualūs dėl savo unikalių korozinių, magnetinių, bei elektrinių savybių. Tam, kad būtų galima ištirti lydinių su W ir Mo elektronusodinimo ypatumus, valdyti nusodinamų lydinių sudėtį ir struktūrą, būtina kiek galima geriau žinoti metalų elektronusodinimo mechanizmą. Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, viena iš nepilnai išaiškinto geležies grupės metalo ir sąsėdos su volframu arba molibdeno mechanizmo priežasčių yra nepilnai išsiaiškintas grynų geležies grupės metalų elektrocheminis nusodinimas. Kaip seka iš literatūros apžvalgos, ankstesnieji tyrimai atlikti nevienodose sąlygose, todėl sunku tarpusavyje palyginti gautus rezultatus. Šiame darbe Co ir Ni elektronusodinimo tyrimas atliekamas vienodomis sąlygomis.

#### 3.1.1 Elektrolitų joninė sudėtis

Co ir Ni elektrocheminio nusodinimo tyrimui buvo pasirinkti 4 tipų tirpalai: chloridiniai, sulfatiniai, citratiniai ir pirofosfatiniai tirpalai. Jų sudėtys yra tokios:

- 1) chloridinis: 0,25 mol/l  $\text{CoCl}_2$  + 0,4 mol/l  $\text{NaCl}$  + 0,25 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pH 6;
- 2) sulfatinis: 0,25 mol/l  $\text{CoSO}_4$  + 0,5 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,645 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pH 6;
- 3) citratinis: 0,25 mol/l  $\text{CoCl}_2$  + 0,4 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,4 mol/l  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  pH 6;
- 4) pirofosfatinis: 0,36 mol/l  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 0,37 mol/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,14 mol/l  $\text{NiSO}_4$  pH 8

Kaip bus parodyta skyriuje 3.1.3, nikelis iš pirofosfatinių elektrolitų, kuriuose nėra amoniakinių Ni(II) kompleksų, elektrochemiškai nesiskiria. Todėl pirofosfatinių tirpalų sudėtyje yra amonio chlorido.

Kaip rodo joninės pusiausvyros šiuose tirpaluose skaičiavimai, chloridiniuose tirpaluose tiek Co(II), tiek Ni(II) atveju, pagrindinė metalo M(II) (Co ar Ni) būseną tirpale yra  $\text{M}^{2+}$  solvatuoti jonai; sulfatiniuose tirpaluose pagrindinė M(II) būseną yra jonų poros (jonų asociatai)  $\text{M}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ ; citratiniuose tirpaluose pagrindinė M(II) būseną yra citratiniai kompleksai; pirofosfatiniuose tirpaluose pagrindinė M(II) būseną yra pirofosfatiniai kompleksai. Dominuojančių jonų bei  $\text{MOH}^+$  dalelių koncentracijos minėtuose tirpaluose pateiktos 3 lentelėje. Dalelė  $\text{MOH}^+$  išskiriama todėl, nes kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, būtent ši dalelė kai kuriuose tyrimuose laikoma elektrochemiškai aktyvia, ir dalyvauja elektrocheminėje reakcijoje. Metalų kompleksų bei jonų koncentracijų ( $C_j$ ) pasiskirstymas priklausomai nuo elektrolito pH pateiktas 10-17 pav., o juose panaudoti žymėjimai pateikiami 4 lentelėje. Kaip matyti iš pasiskirstymo duomenų, minėtuose

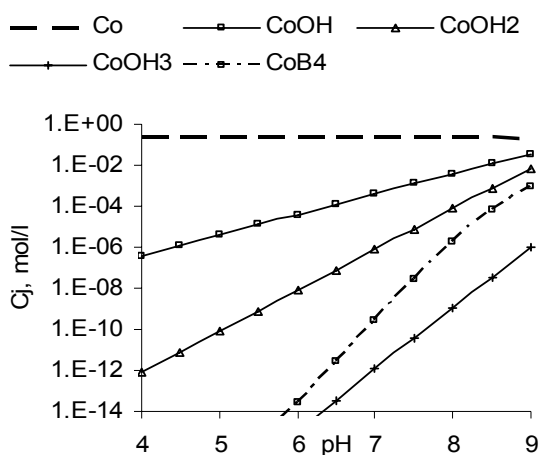
tirpaluose keičiantis elektrolito pH dominuojančių dalelių sudėtis nesikeičia. Tai galioja ir Co(II) citratiniuose tirpaluose (Co(II) dalelių pasiskirstymas ir palyginimas įvairios sudėties citratiniuose tirpaluose pateikiamas toliau skyriuje 3.2).

**3 lentelė.** Apskaičiuotos  $M^{2+}$  ir  $MOH^+$  jonų koncentracijos esant pH 6.

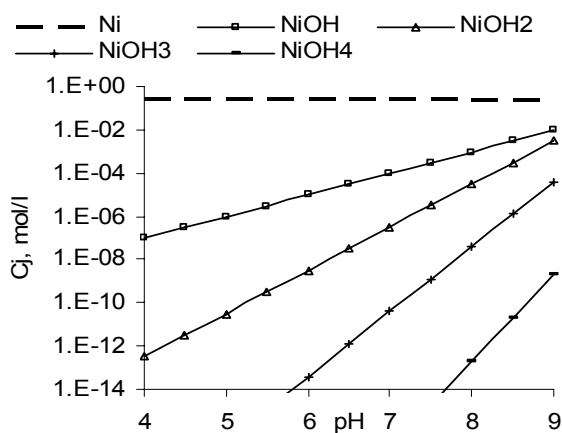
Tirpalas	$Co^{2+}$ , mol/l	$CoOH^+$ , mol/l	$Ni^{2+}$ , mol/l	$NiOH^+$ , mol/l
Chloridinis	praktiškai 0,25	$4,0 \cdot 10^{-5}$	praktiškai 0,25	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Sulfatinis	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Citratinis	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Pirofosfatinis	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$

**4 lentelė.** 10-15 pav. naudojami žymėjimai.

Žymėjimas	Pilna sudėtis	Žymėjimas	Pilna sudėtis
Co	$Co^{2+}$	Ni	$Ni^{2+}$
CoOH	$CoOH^+$	NiOH	$NiOH^+$
CoOH2	$Co(OH)_2$	NiOH2	$Ni(OH)_2$
CoOH3	$Co(OH)_3^-$	NiOH3	$Ni(OH)_3^-$
CoB4	$CoB(OH)_4^{2-}$	NiOH4	$Ni(OH)_4^{2-}$
CoH2C	$CoH_2Citrat^+$	NiH2C	$NiH_2Citrat^+$
CoHC	$CoHCitrat$	NiHC	$NiHCitrat$
CoC	$CoCitrat^-$	NiC	$NiCitrat^-$



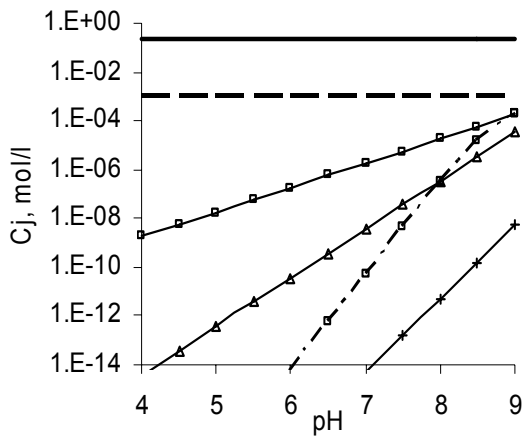
**10 pav.** Apskaičiuota Co chloridinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.



**11 pav.** Apskaičiuota Ni chloridinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.

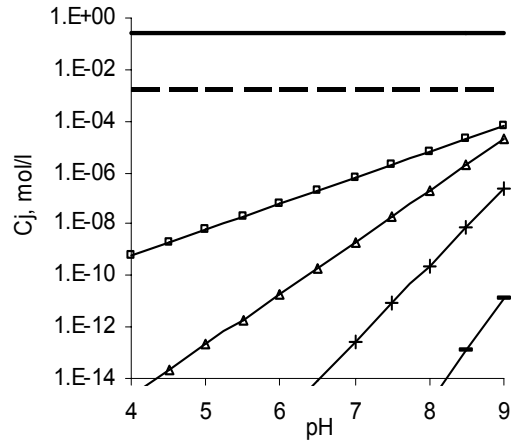


--- Co      — CoSO<sub>4</sub>      —□— CoOH  
 —△— CoOH<sub>2</sub>      —+— CoOH<sub>3</sub>      - - - - CoB<sub>4</sub>

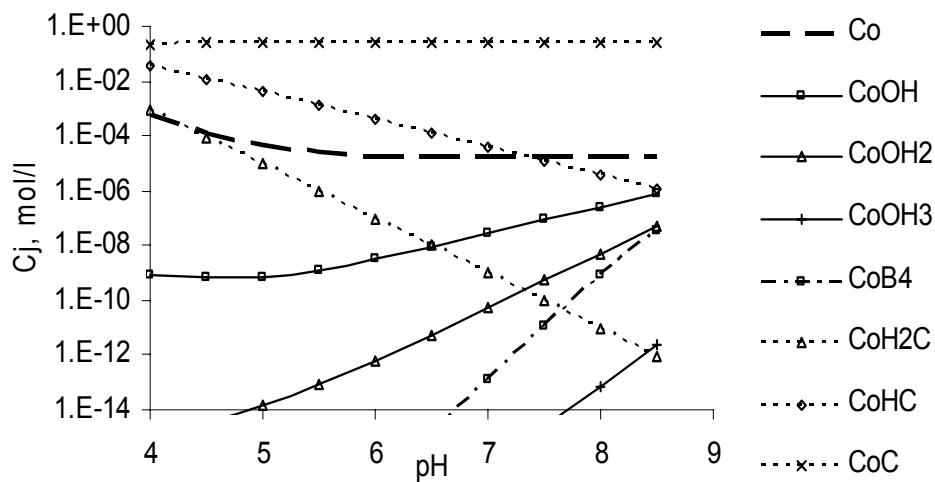


**12 pav.** Apskaičiuota Co sulfatinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.

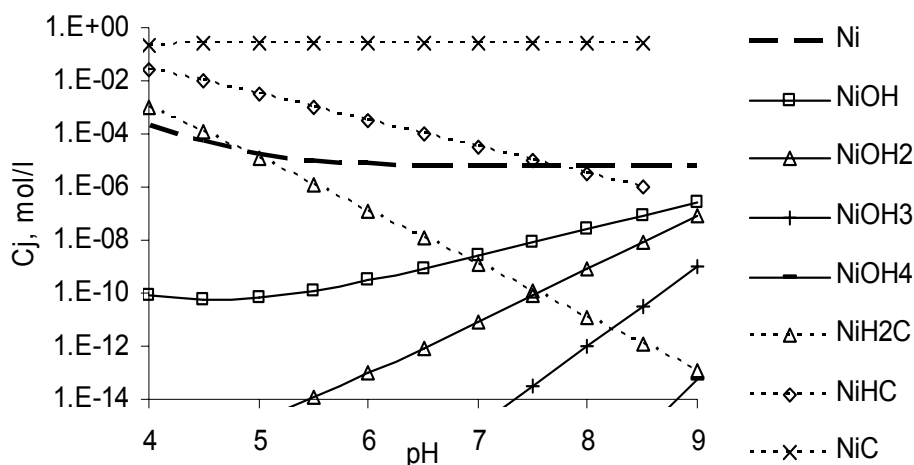
--- Ni      — NiSO<sub>4</sub>      —□— NiOH  
 —△— NiOH<sub>2</sub>      —+— NiOH<sub>3</sub>      — NiOH<sub>4</sub>



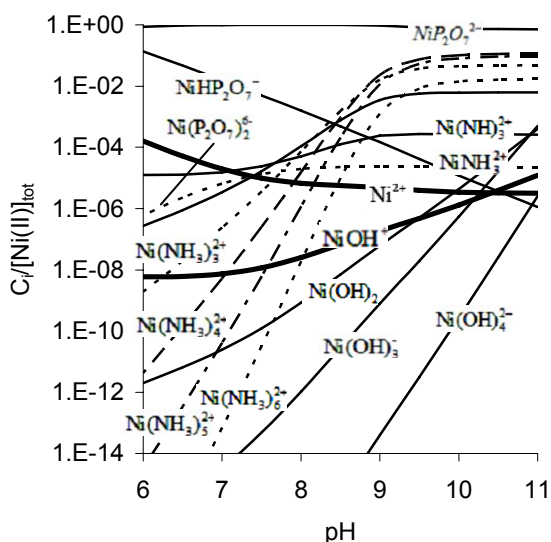
**13 pav.** Apskaičiuota Ni sulfatinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.



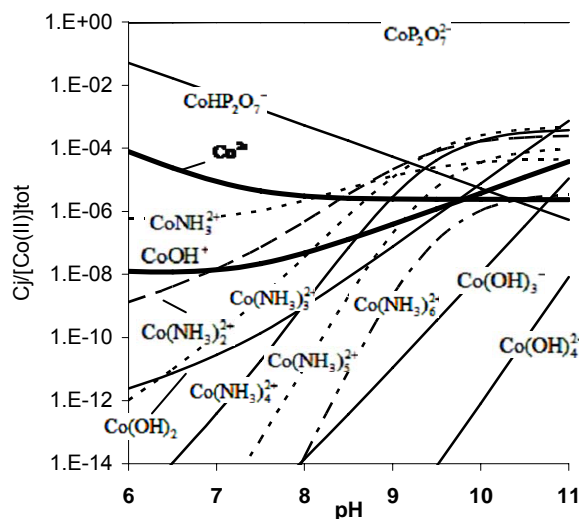
**14 pav.** Apskaičiuota Co citratinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.



15 pav. Apskaičiuota Ni citratinio tirpalo joninės sudėties pasiskirstymo priklausomybė nuo pH.



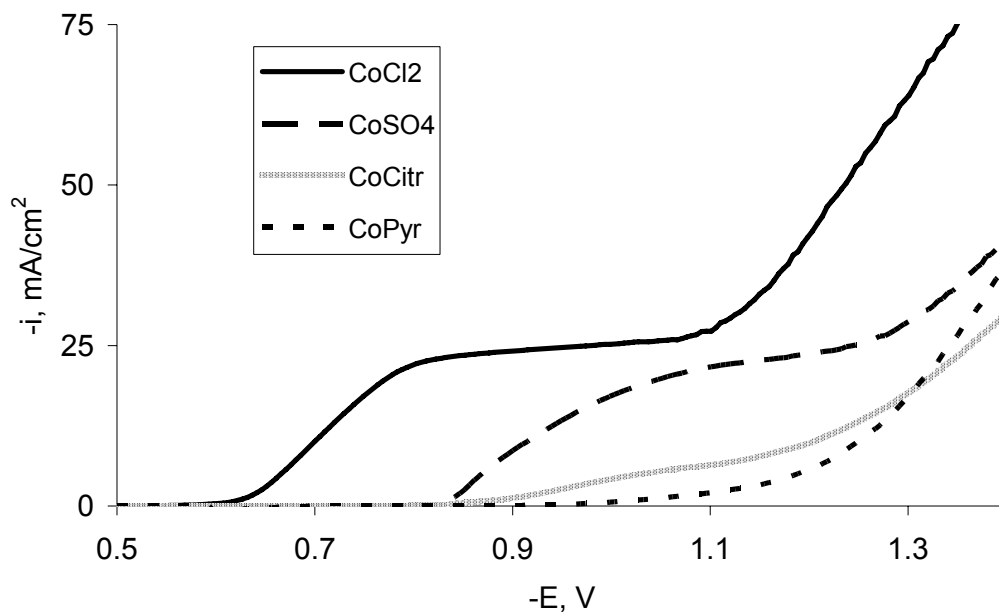
16 Pav. Apskaičiuota Ni(II) dalelių parcialinės molinės dalies pasiskirstymo priklausomybė nuo pH pirofosfatiniame tirpale. Tirpalo sudėtis: 0,36 mol/l  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 0,14 mol/l  $\text{NiSO}_4$  + 0,15 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (pradinė koncentracijų suma  $[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4]=0,3$  mol/l).



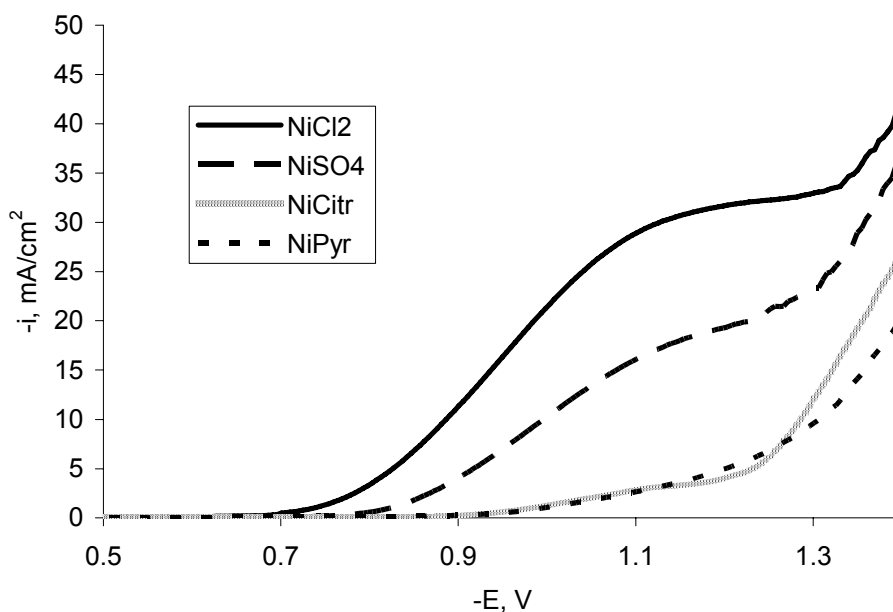
17 Pav. Apskaičiuota Co(II) dalelių parcialinės molinės dalies pasiskirstymo priklausomybė nuo pH pirofosfatiniame tirpale. Tirpalo sudėtis: 0,36 mol/l  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 0,025 mol/l  $\text{CoSO}_4$  + 0,15 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (pradinė koncentracijų suma  $[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4]=0,3$  mol/l).

### 3.1.2 Voltamperometriniai ir elektrocheminio impedanso spektroskopijos tyrimai

Esant vienodai bendrai M(II) koncentracijai, poliarizacinės kreivės, nustatytos įvairiuose tirpaluose skiriasi: kambario temperatūroje nustatytose poliarizacinėse kreivėse matyti daugiau ar mažiau ryškus persilenkimas (18 ir 19 pav.). Be to, stebima poliarizacija didėja, kai mažėja tiek  $\text{M}^{2+}$ , tiek ir  $\text{MOH}^+$  pusiausvyrinės koncentracijos (žr. 3 lentelė).



**18 pav.** Co elektrodo poliarizacinės kreivės nustatytos chloridiniame (CoCl<sub>2</sub>), sulfatiniame (CoSO<sub>4</sub>), citratiniame (CoCitr) ir pirofosfatiniame (CoPyr) tirpale.



**19 pav.** Ni elektrodo poliarizacinės kreivės nustatytos chloridiniame (NiCl<sub>2</sub>), sulfatiniame (NiSO<sub>4</sub>), citratiniame (NiCitr) ir pirofosfatiniame (NiPyr) tirpale.

Savo forma poliarizacinės kreivės primena mišrios kinetikos atveju stebimas kreives – eksponentinis srovės augimas ir ribinė srovė. Tačiau šiuo atveju ribinė srovės neturi stipriai priklausyti nuo elektrolito prigimties, nes Co(II) arba Ni(II) dalelių efektyvūs difuzijos koeficientai labai nesiskiria. Dažnai lėtos stadijos identifikavimui atliekami tyrimai naudojant sukamąjį diskinį elektrodą. Tačiau šių metalų atveju naudoti šį metodą sunku, nes esant

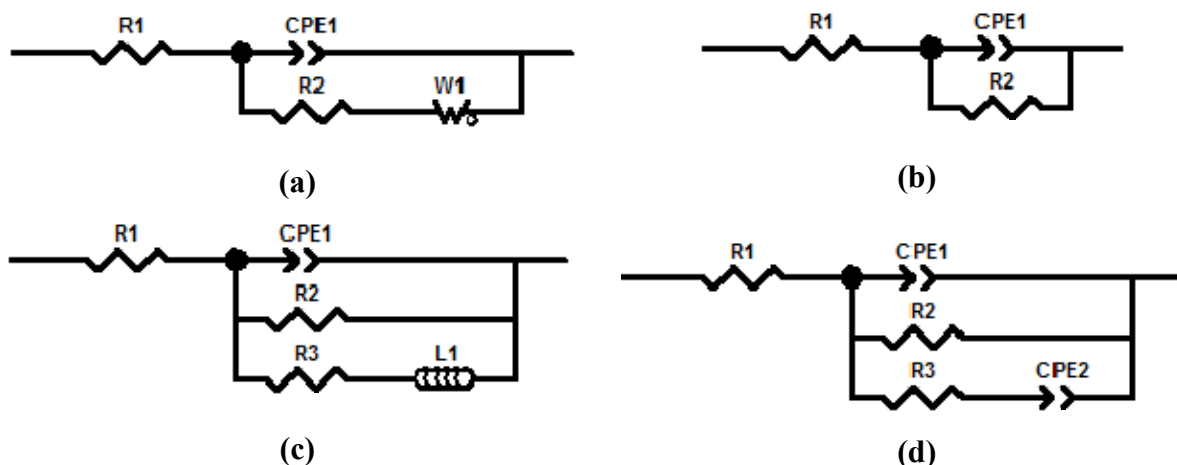
laminariniam elektrolito tekėjimui į elektrodą besiskiriančio kartu vandenilio burbuliukai nenumetami nuo paviršiaus ir jį užblokuoja. Todėl detaliau kinetika buvo tiriama elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu.

Kaip matyti iš toliau pateiktų EIS diagramų, nustatytų chlorodiniuose, sulfatiniuose, citratiniuose ir pirofosfatiniuose tirpaluose ir pateiktų Nyquist'o ir Bode koordinatėse, formos skiriasi nuo nustatytų tiriant EIS žinomai mišrios kinetikos atvejį sistemoje: Pt elektrodas ir  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  tirpalas [122]. Šiuo atveju EI spektre Nyquist-o koordinatėse yra pusapskritimio fragmentas, kurį sąlygoja krūvio pernašos varža ir dviguboj elektrinio sluoksnio talpa, ir tiesinė dalis, einanti  $45^\circ$  kampu, kurią apsprendžia lėta difuzija. Bode koordinatėse tokio EI spektro ypatybė – fazių poslinkio kampas „theta“  $\rightarrow 0$  esant dideliems dažniams, ir „theta“  $\rightarrow 45^\circ$  esant mažiems dažniams. Toks procesas pakankamai gerai modeliuojamas ekvivalentine elektrine schema, parodyta 20 a pav.

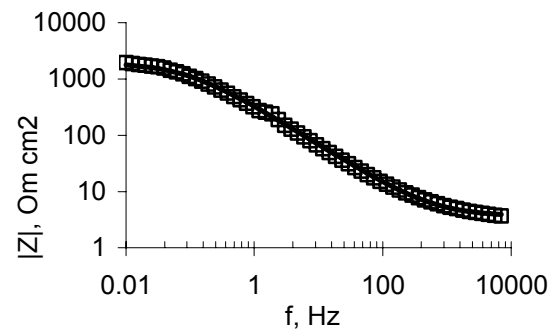
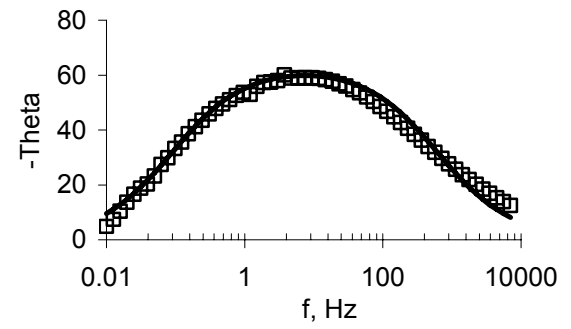
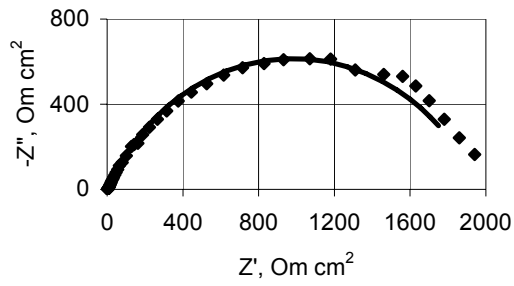
EI spektrų, nustatytų tiriamuose Co(II) ir Ni(II) elektrolituose, forma neatitinka mišrios kinetikos atveju stebėtų dėsningumų (išskyrus vieną atvejį – žr. toliau), ir jie aprašomi ekvivalentinėmis elektrinėmis grandinėmis, kurios modeliuoja lėtą krūvio pernašą su tarpinio reakcijos produkto adsorbcijos stadija. Kai kurie tipiniai EI spektrai Nyquist-o ir Bode koordinatėse bei jų atitikimas ekvivalentinėms elektrinėms schemoms pateikiami pav. 21-24 pav. (Co elektronusodinimas) ir 25-28 pav. (Ni elektronusodinimas). Ekvivalentinių elektrinių grandinių elementų vertės pateikiamos 5 ir 6 lentelėse. Priklausomai nuo elektrodo potencialo, eksperimentinį EI spektrą atitinka skirtingos elektrinės ekvivalentinės schemos. Tipinės elektrinės ekvivalentinės schemos jau buvo parodytos 8 pav., o mūsų gautų duomenų aprašymui jos buvo modifikuojamos – talpos elementai pakeičiami pastovios fazės elementais „CPE“.

Chloridiniuose Co tirpaluose mažų poliarizacijų srityje, neigiamesnėje maždaug  $-0,1\text{V}$  už stacionarų potencialą, EI spektras aprašomas paprastesne ekvivalentine schema, kuri parodyta 20 b pav., o atitikimo šiai ekvivalentinei schemai duomenys pateikti 21a pav. Šiuo atveju taip pat galima teigti, kad vyksta lėti adsorbciniai procesai, nes vienas elementas CPE gali modeliuoti ir ekvivalentinę schemą, kurią sudaro dviguboj sluoksnio talpa ir lygiagrečiai jai prijungtos kelios adsorbcinės RC-grandinės.

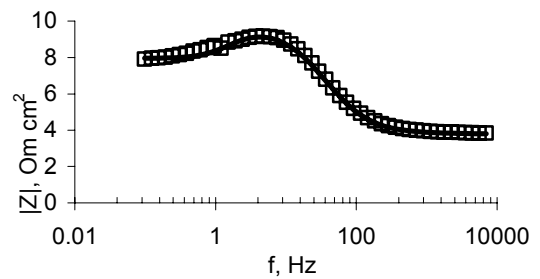
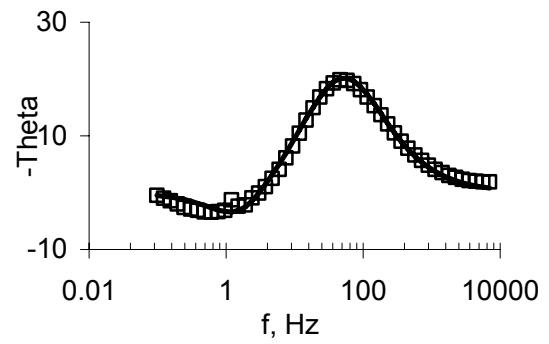
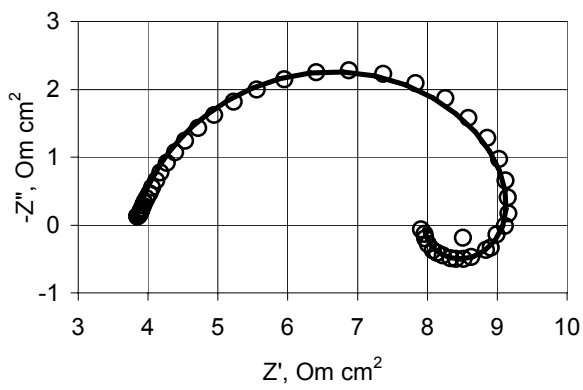
Kai elektrodo poliarizacija padidėja (kylanti poliarizacinių kreivių dalis), tuomet EI spektrą aprašančioje ekvivalentinėje schemoje atsiranda atskira adsorbciją aprašanti grandinė - induktyvinė RL grandinė (20 c pav.), arba talpuminė RC grandinė (20 d pav.). Įdomu pažymėti, kad poliarizacijai didėjant, pirmiausiai atsiranda adsorbcinė RL, o po to RC grandinė, ir pastaroji atsiranda poliarizacinės kreivės persilenkimo („ribinės“ srovės) zonoje.



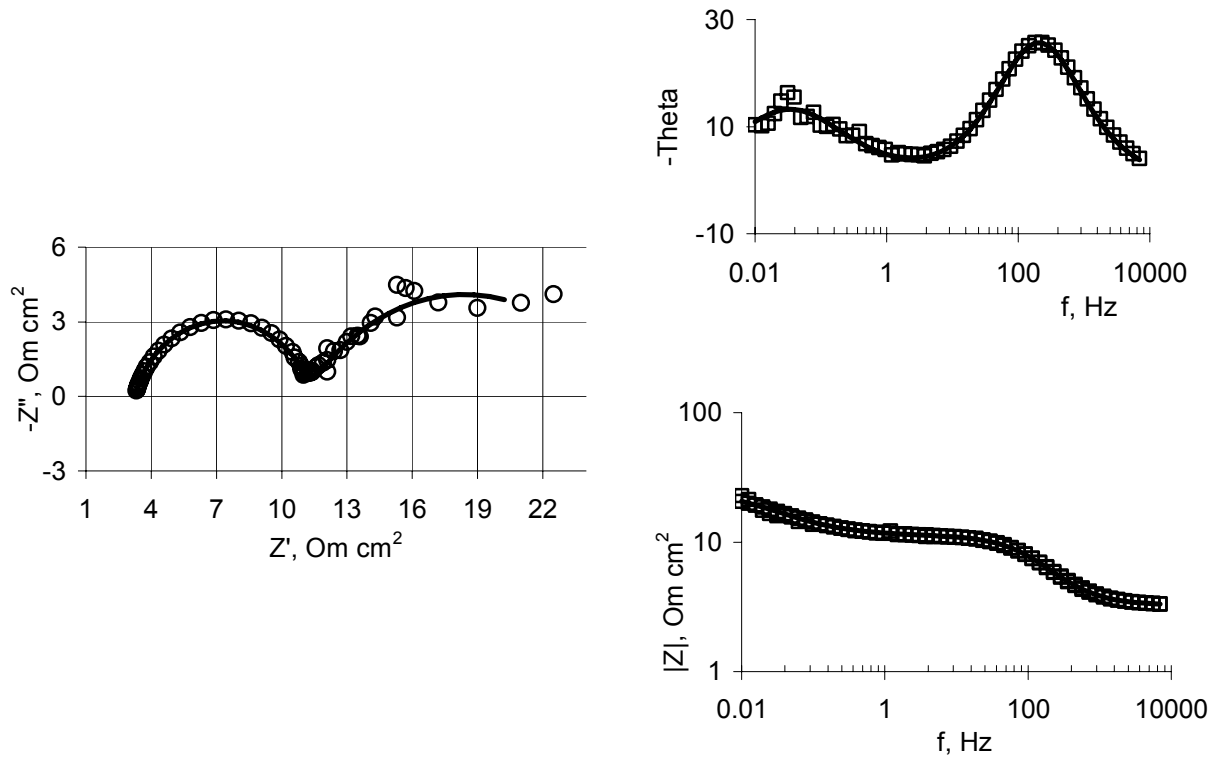
20 pav. Ekvivalentinės elektrinės schemas, aprašančios EI spektrus Ni(II) ir Co(II) tirpaluose. Ekvivalentinių schemų elektrinių elementų fizikinės prasmės: R1 – tirpalo varža; R2 – krūvio pernešimo varža; CPE1 – dvigubojo elektrinio sluoksnio talpą modeliuojantis pastovios fazės elementas; W1 – difuzijos impedansą modeliuojantis elementas; CPE2 – adsorbcijos talpą modeliuojantis pastovios fazės elementas, R3 – adsorbcijos varža (schema 20d), arba varža, kuri kartu su R2 modeliuoja krūvio pernašą (schema 20c). Paskutiniu atveju krūvio pernešimo varža ( $R_p$ ) apskaičiuojama pagal lygtį  $R_p^{-1} = R_2^{-1} + R_3^{-1}$ .



(a)



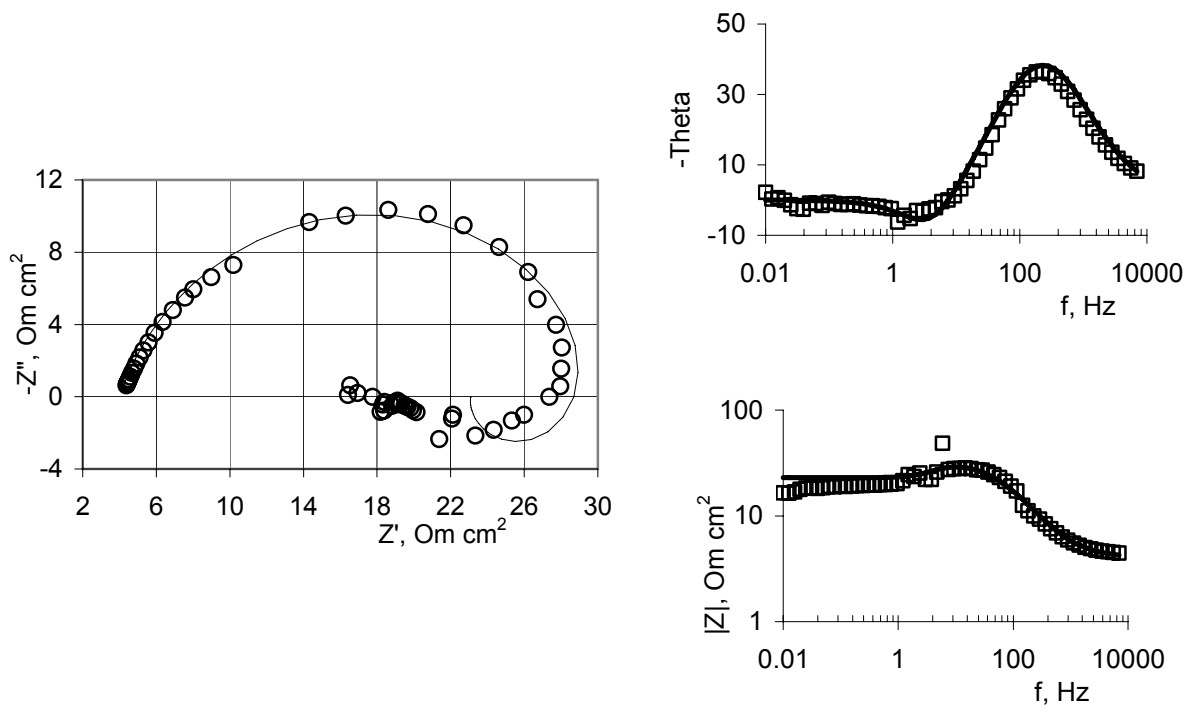
(b)



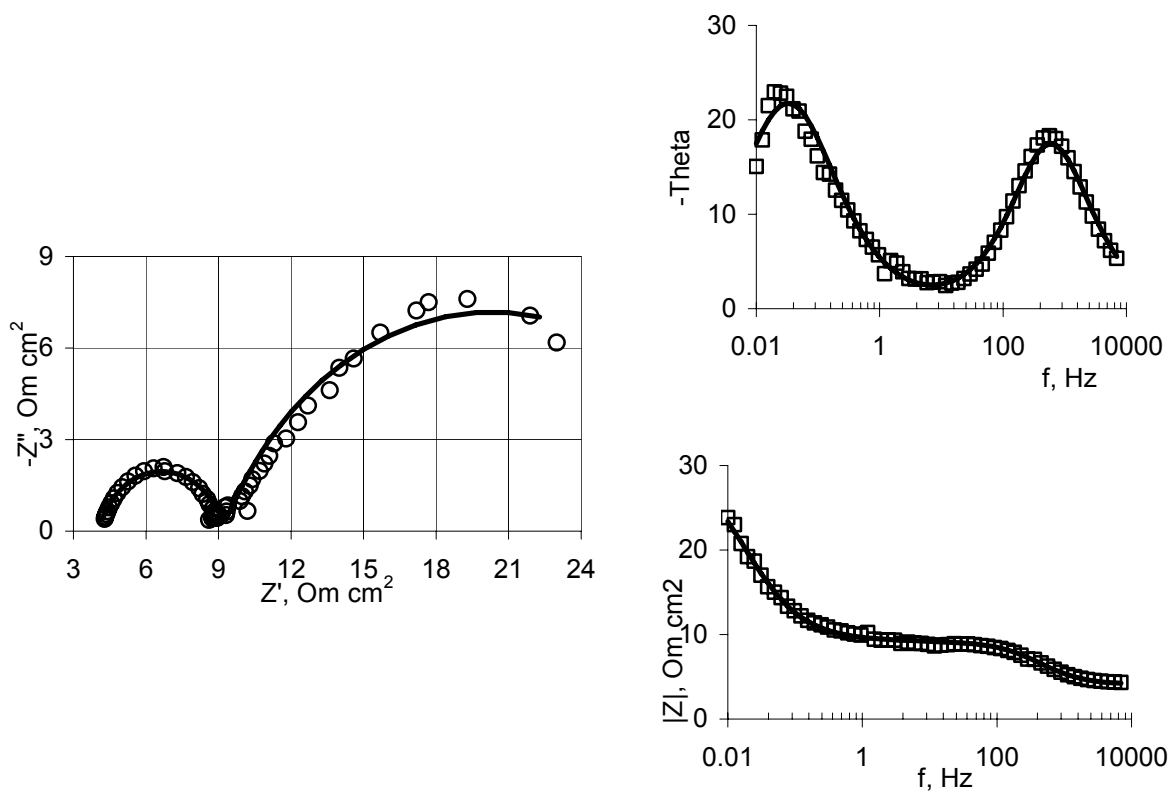
(c)

**21 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Co chloridiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E=-0,60$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E=-0,70$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav. **(c)**  $E=-0,85$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav.

Sulfatiniuose tirpaluose Co potencialas be srovės yra neigiamesnis nei chloridiniuose tirpaluose maždaug 100 mV, nes  $\text{Co}^{2+}$  jonų koncentracija yra žymiai mažesnė dėl jonų porų susidarymo (žr. 3 lentelę). Šiuo atveju elektrodinio proceso EI spektrai potencialų  $-0,7 \div -0,9$  V srityje aprašomi tokia pačia ekvivalentine schema, kaip ir chloridinių elektrolitų atveju, t.y. schema su adsorbcine RL-grandine (žr. 22a). Kai elektrodo potencialas yra artimas polarizacinės kreivės „persilenkimo“ sričiai, t.y. sulfatinių elektrolitų atveju jis neigiamesnis nei  $-1,0$  V, adsorbciniai procesai modeliuojami taip pat, kaip ir chloridinių elektrolitų atveju, t.y. ekvivalentinėje elektrinėje schemoje yra RC-grandinė (žr. 22b pav.).

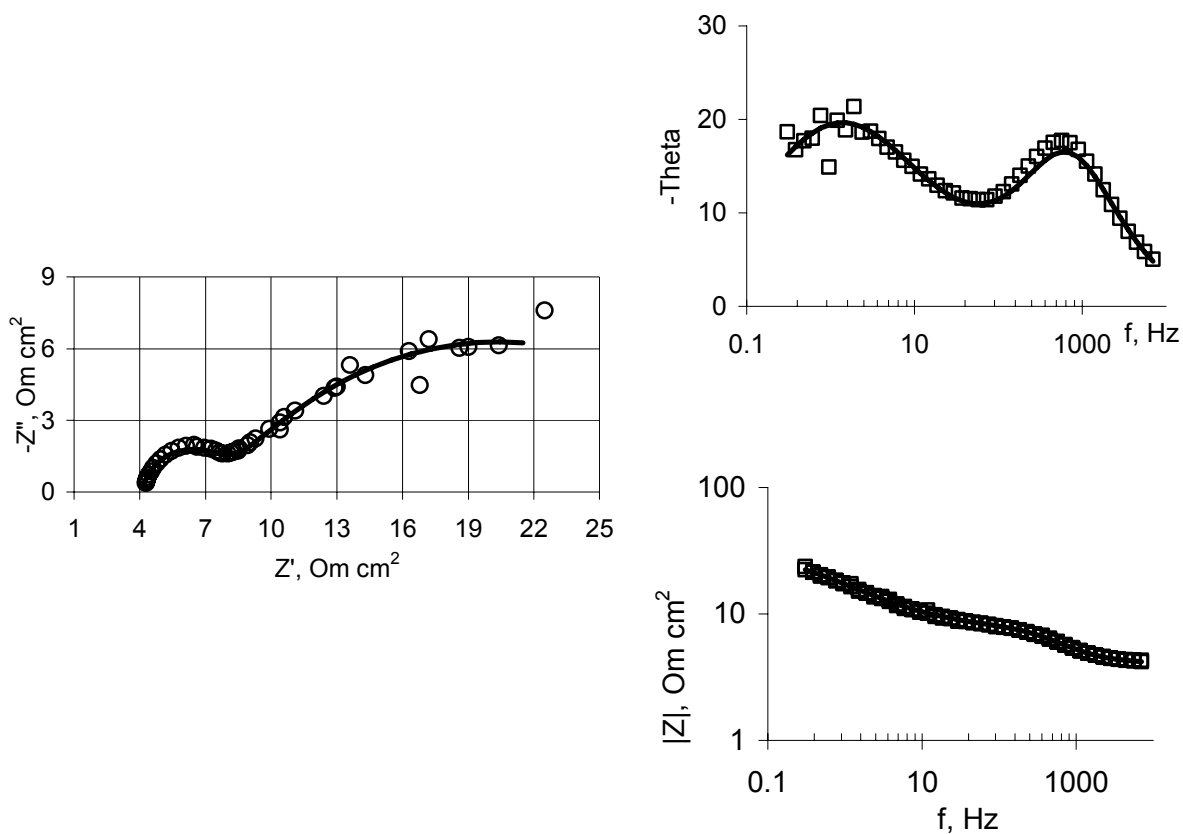


(a)



(b)

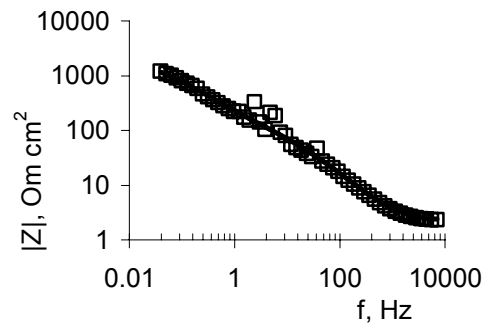
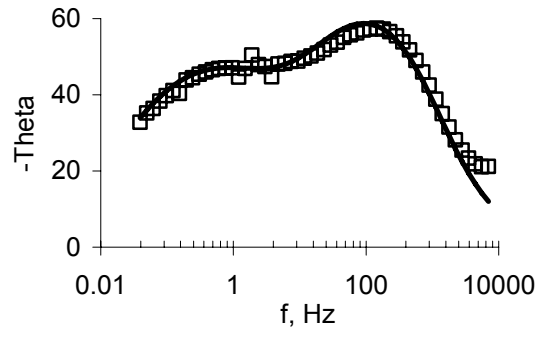
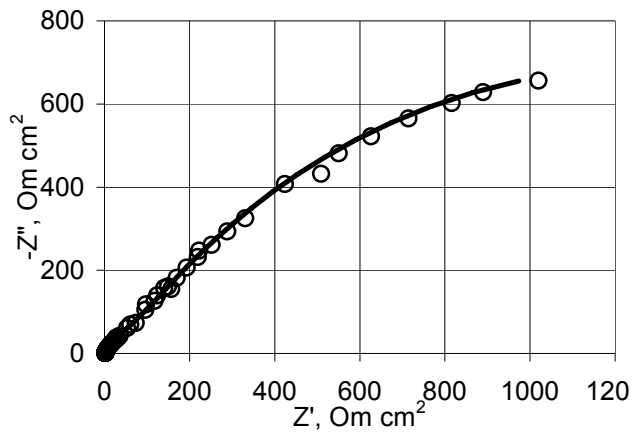




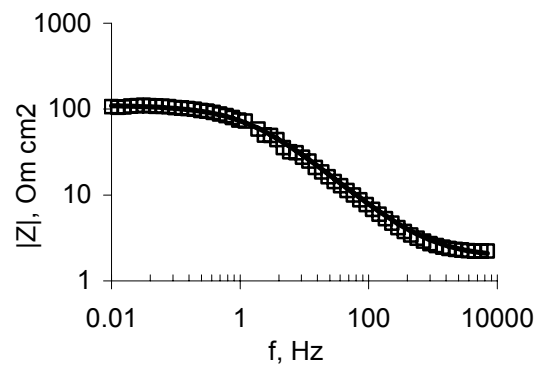
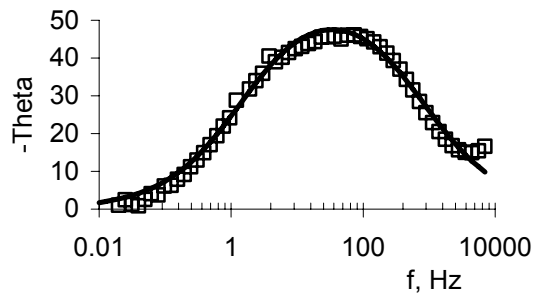
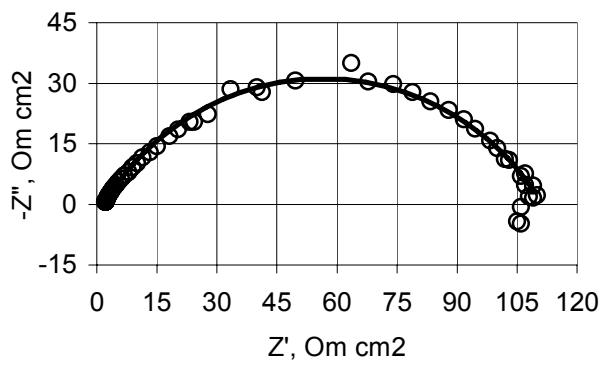
(c)

**22 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Co sulfatiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E=-0,80$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20c pav. **(b)**  $E=-1,00$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 d pav. **(c)**  $E=-1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 d pav.

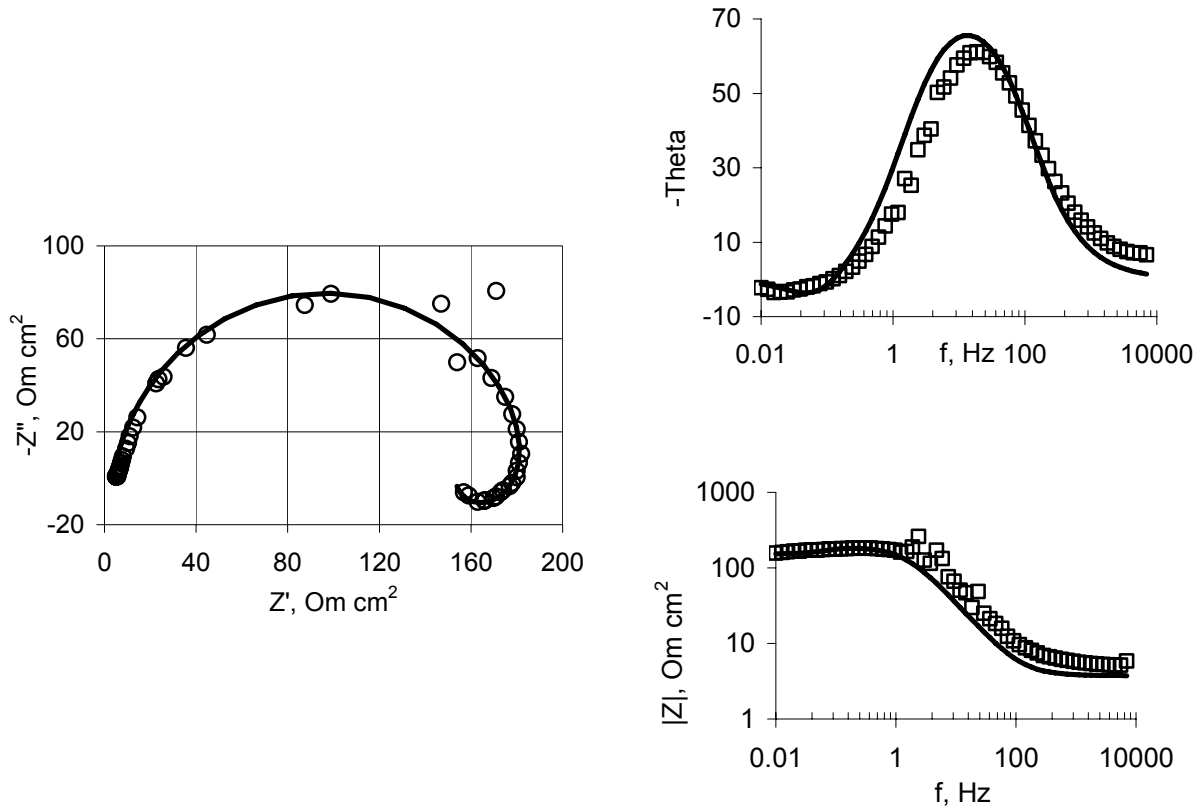
Co elektroredukcijos iš kompleksinių elektrolitų (citratinių ir pirofosfatinių) dėsningumai yra tokie patys, kaip ir iš chloridinių arba sulfatinių elektrolitų. Esant potencialams, artimiems Co potencialui be srovės, EI spektrai aprašomi ekvivalentine elektrine schema, pavaizduota 20 b pav., o esant neigiamesniems potencialams – ekvivalentinėmis elektrinėmis schemomis, turinčiomis atskiras RC- arba RL- adsorbcines grandines (žr. 23-24 pav.). Reikia pažymėti, kad adsorbcinė RC-grandinė modeliuoja elektrodirinį procesą kompleksiniuose elektrolituose esant panašioms potencialams, kaip ir chloridiniuose ir sulfatiniuose elektrolituose (apie  $-1,00$  V). Matomai, kobalto atveju adsorbcinio proceso dėsningumus lemia ne tiek metalo nusodinimo greitis, kiek elektrodo potencialas.



(a)

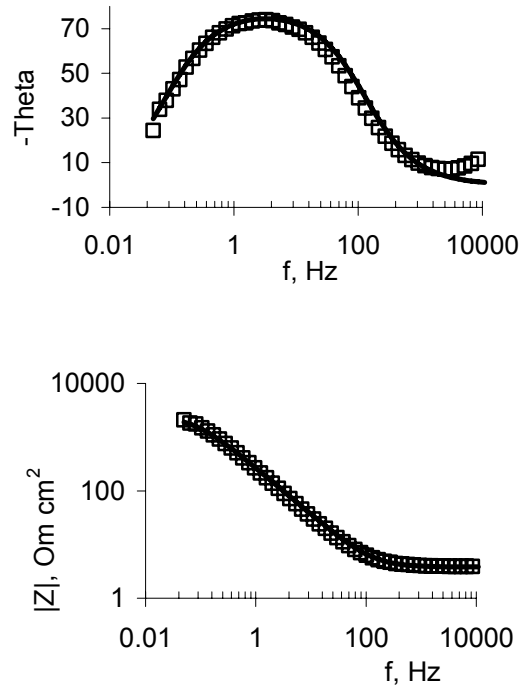
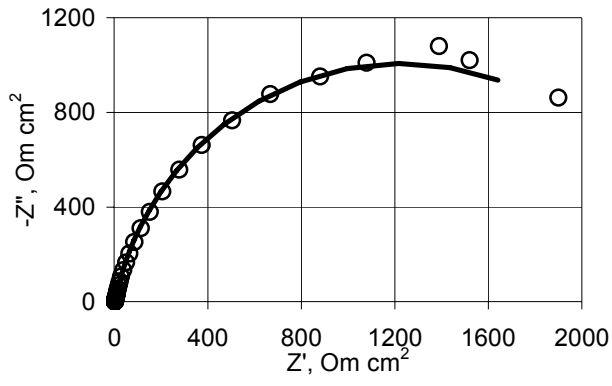


(b)

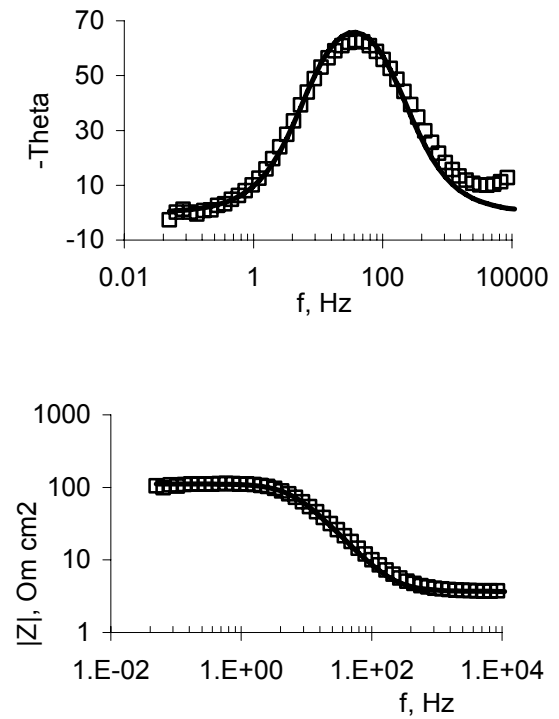
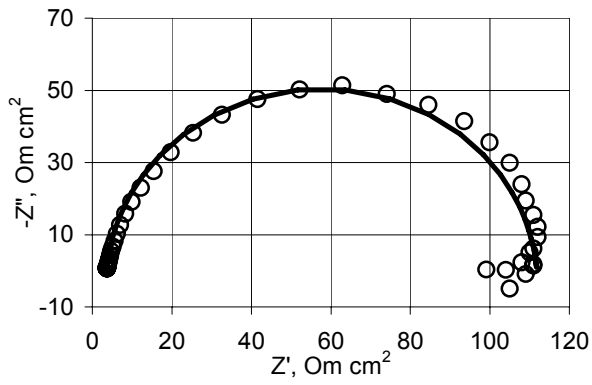


(c)

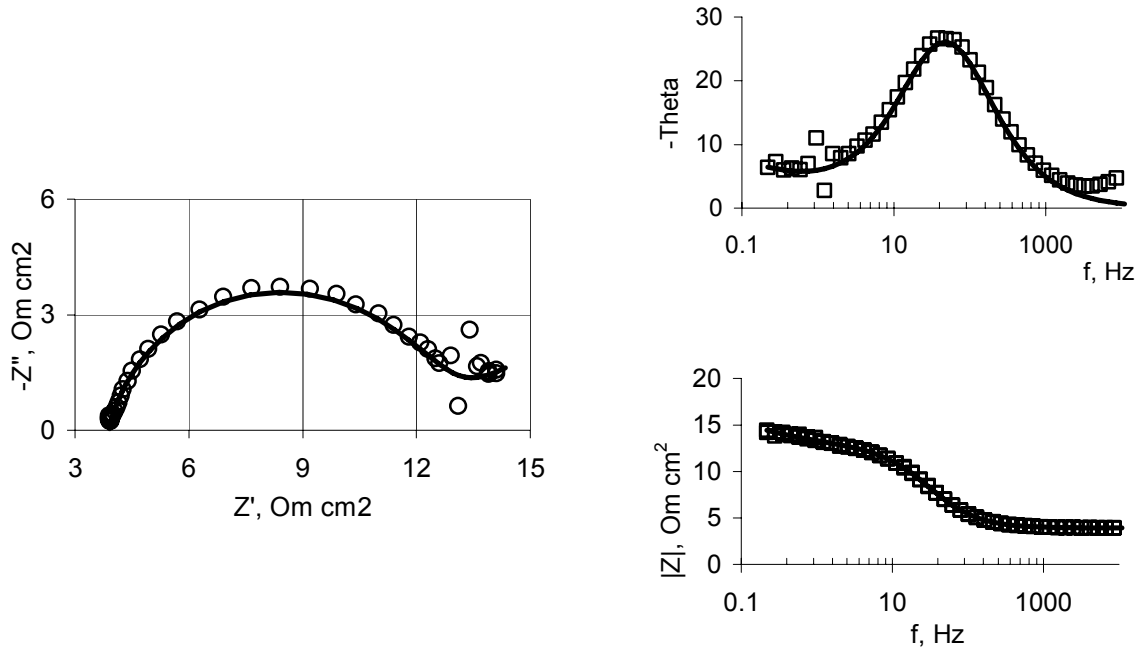
**23 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Co citriniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a):**  $E = -0,75$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20d pav. **(b)**  $E = -0,90$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 b pav. **(c)**  $E = -1,00$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav.



(a)



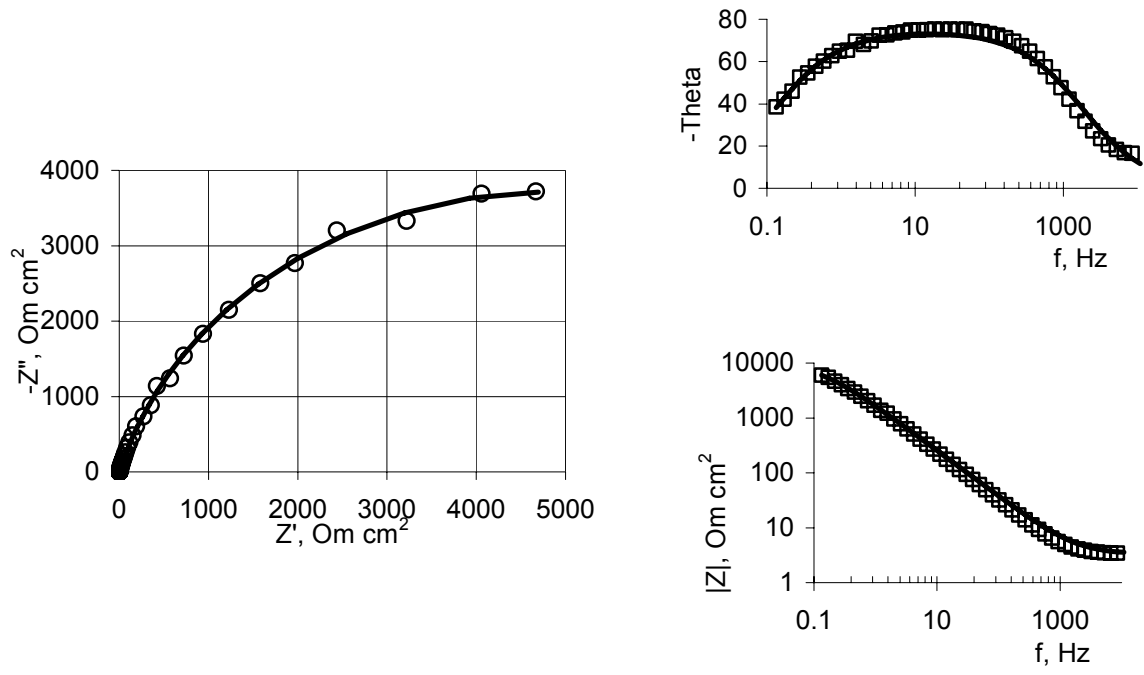
(b)



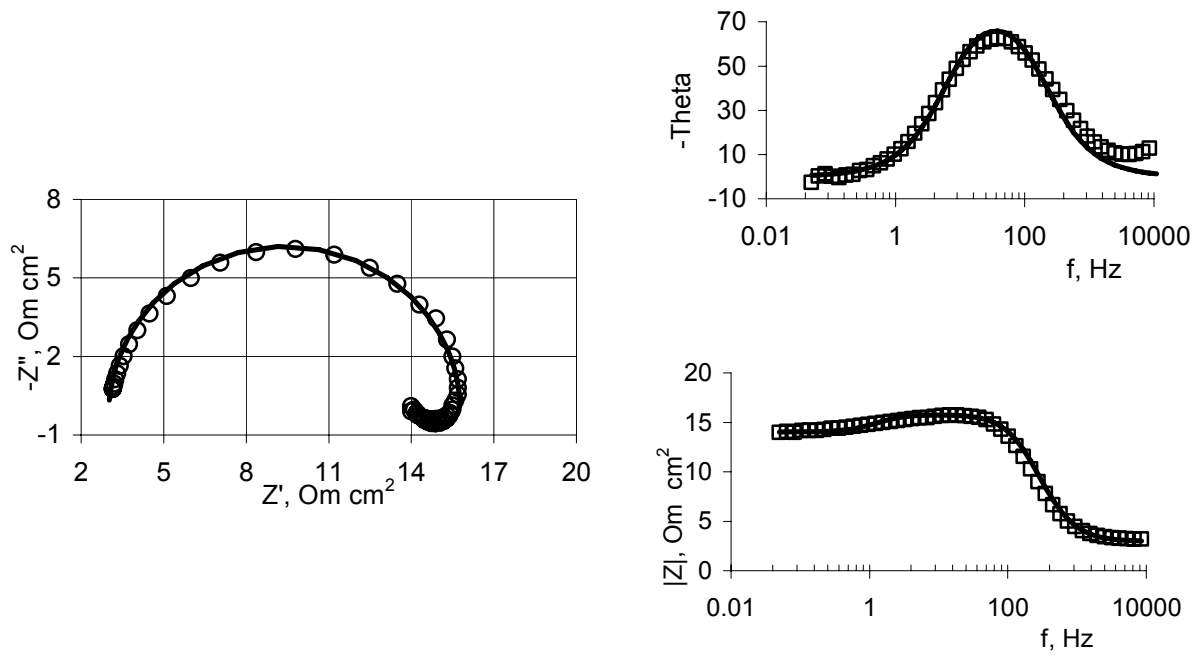
(c)

**24 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje), nustatytų Co pirofosfatiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, išsitiesinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E = -0,80$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E = -1,00$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 b pav. **(c)**  $E = -1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 d pav.

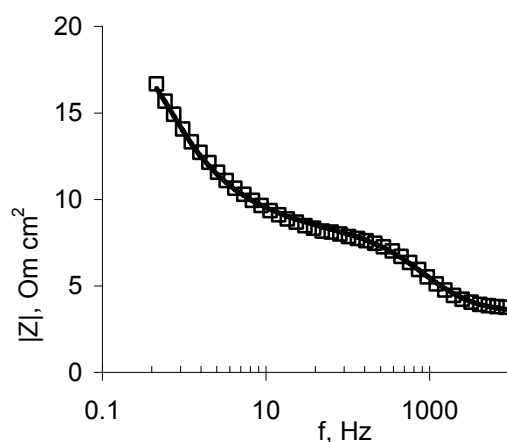
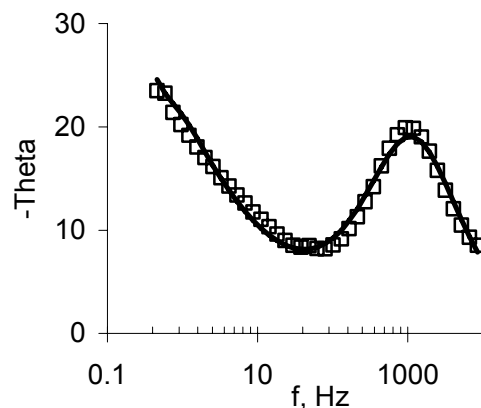
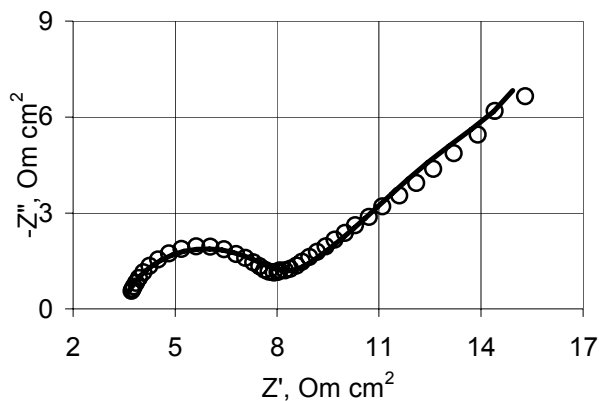
Polarizacinių kreivių kobalto ir nikelio elektrodo atveju forma yra labai panaši, artimi skyrimosi potencialai bei srovės tankiai (plg. 18 ir 19 pav.), tačiau EI spektrai nurodo kiek kitokią elgseną ribinės srovės potencialų srityje. Kaip matyti iš EI spektrų, nustatytų Ni chloridiniame ir sulfatiniame elektrolite, 25 ir 26 pav., esant pakankamai nedidelių poliarizacijų srityje, t.y. kylančioje poliarizacinės kreivės srityje, EI spektras atitinka ekvivalentines schemas, kuriose modeliuojami adsorbciniai procesai (25 a ir b pav. ir 26 a ir b pav.). Tuo tarpu ribinės srovės potencialų srityje EI spektrą galima aprašyti ir ekvivalentine elektrine schema, kurioje yra difuzijos impedansas. Iš Bode grafikų matyti, kad esant mažiems dažniams kampas „teta“ nelygus  $-45^\circ$ , tačiau tendencija artėti yra ryški (žr. 25c ir 26 c pav.). Ateityje planuojami tyrimai naudojant sukamąjį cilindrinį elektrodą, suteiks papildomos informacijos apie galimus difuzinius apribojimus šiuose tirpaluose.



(a)



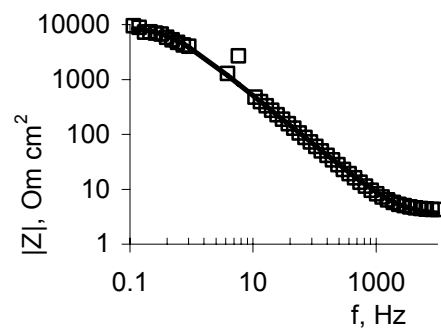
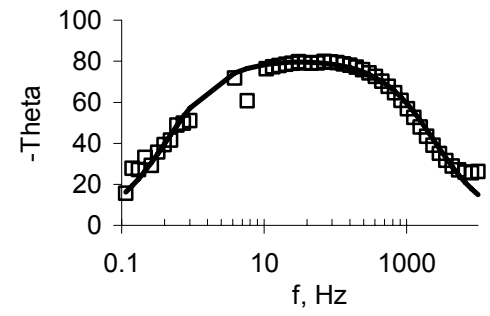
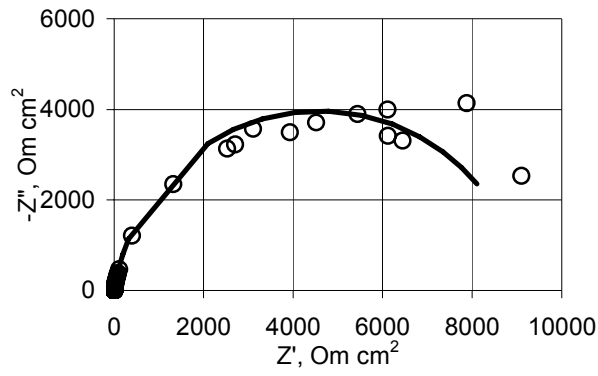
(b)



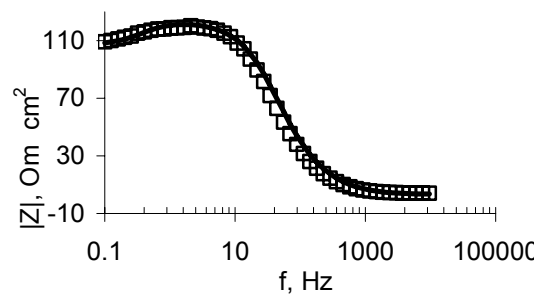
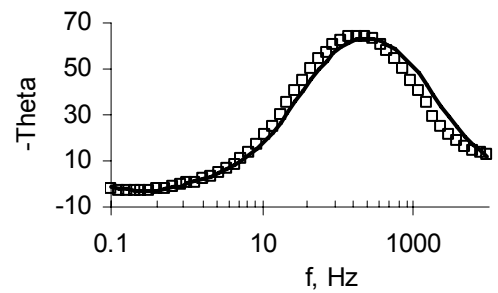
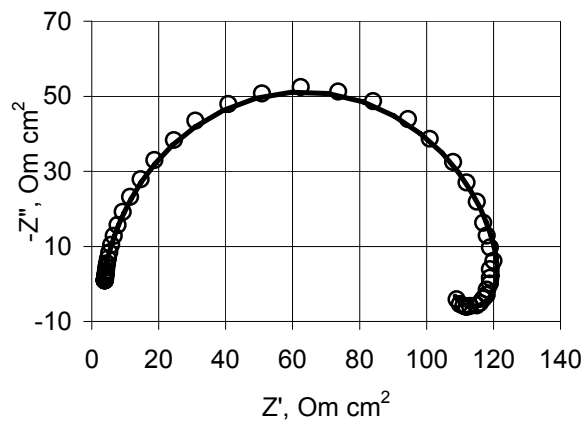
c)

**25 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje), nustatytų Ni chloridiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, išsivienš kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E = -0,45$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E = -0,80$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav. **(c)**  $E = -1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20a pav.

Ni elektronusodinimo iš kompleksinių elektrolitų (citratinių ir pirofosfatinių) dėsningumai yra tokie patys, kaip ir kobalto atveju: esant potencialams, artimiems Ni potencialui be srovės, EI spektrai aprašomi ekvivalentine elektrine schema, pavaizduota 20 b pav., o esant neigiamesniems potencialams – ekvivalentinėmis elektrinėmis schemomis, turinčiomis atskiras RC- arba RL- adsorbcines grandines (žr. 26-27 pav.). Citratiniuose ir pirofosfatiniuose Ni elektrolituose adsorbciniai procesai yra lėti, ir todėl difuziniai apribojimai nestebimi.

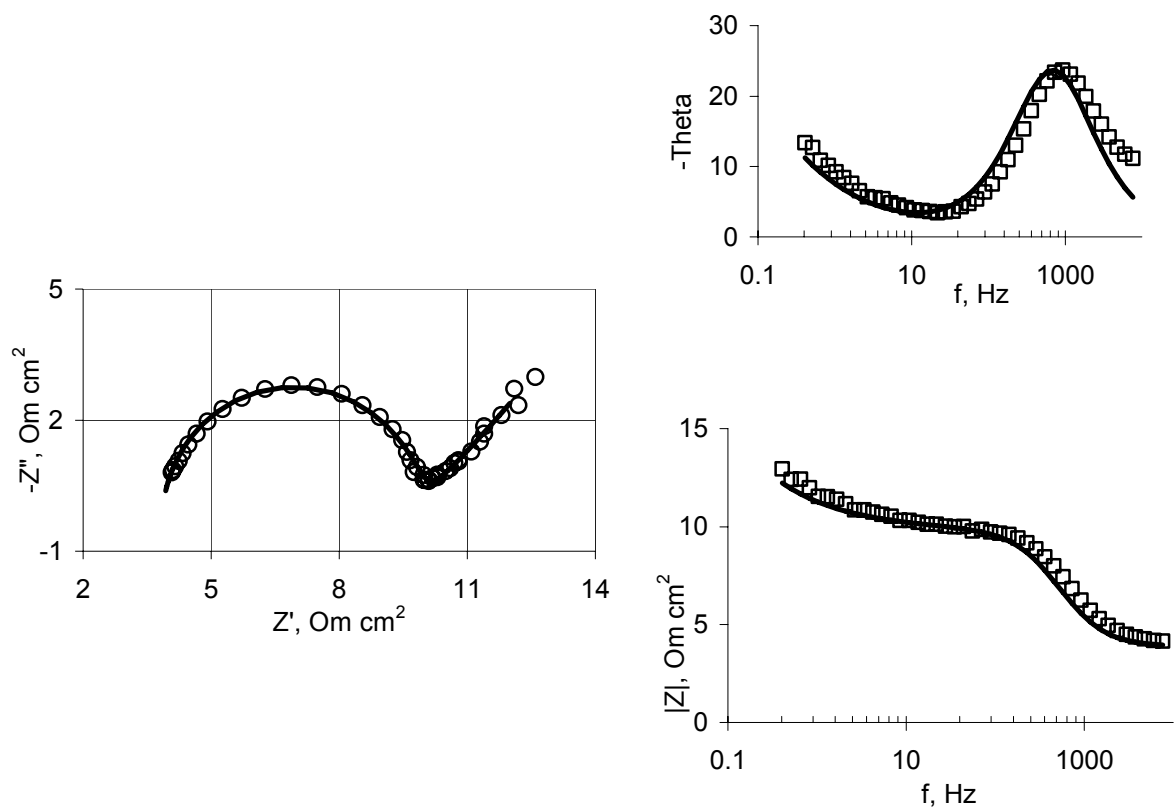


(a)



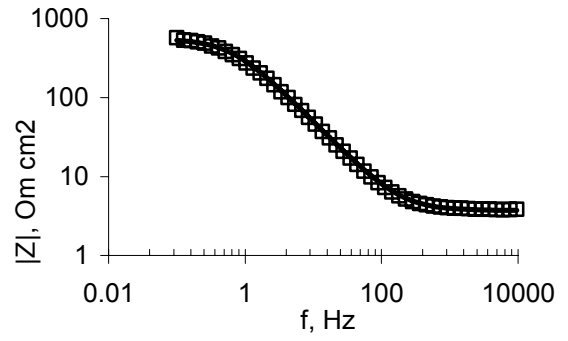
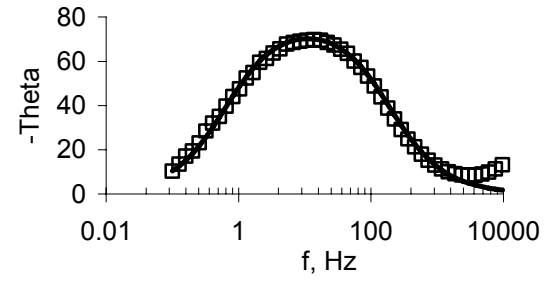
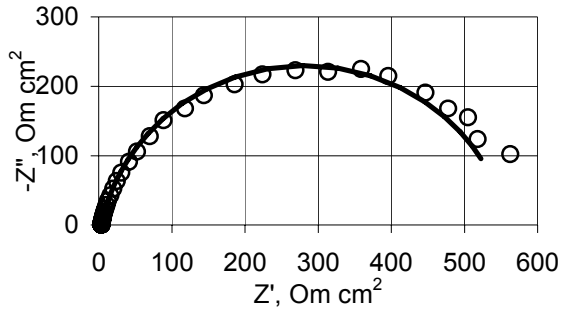
(b)



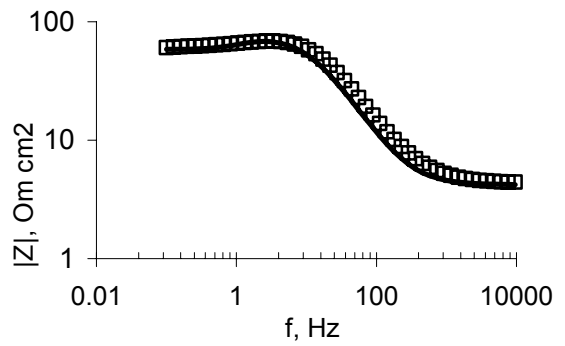
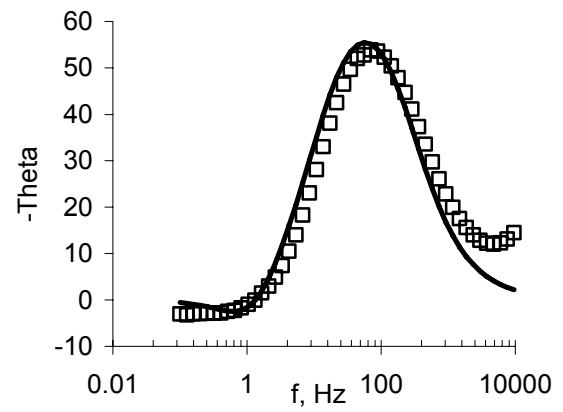
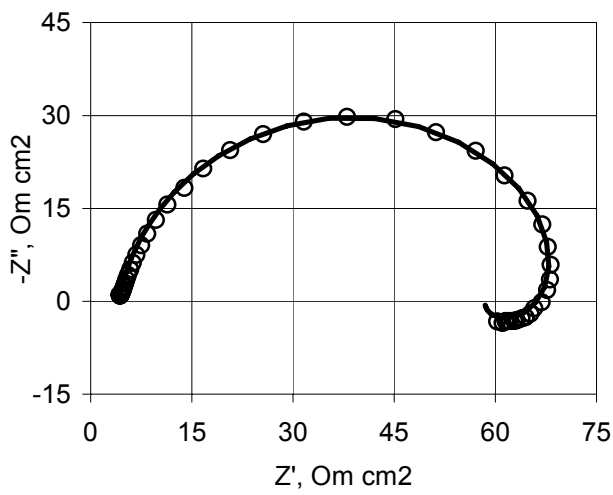


(c)

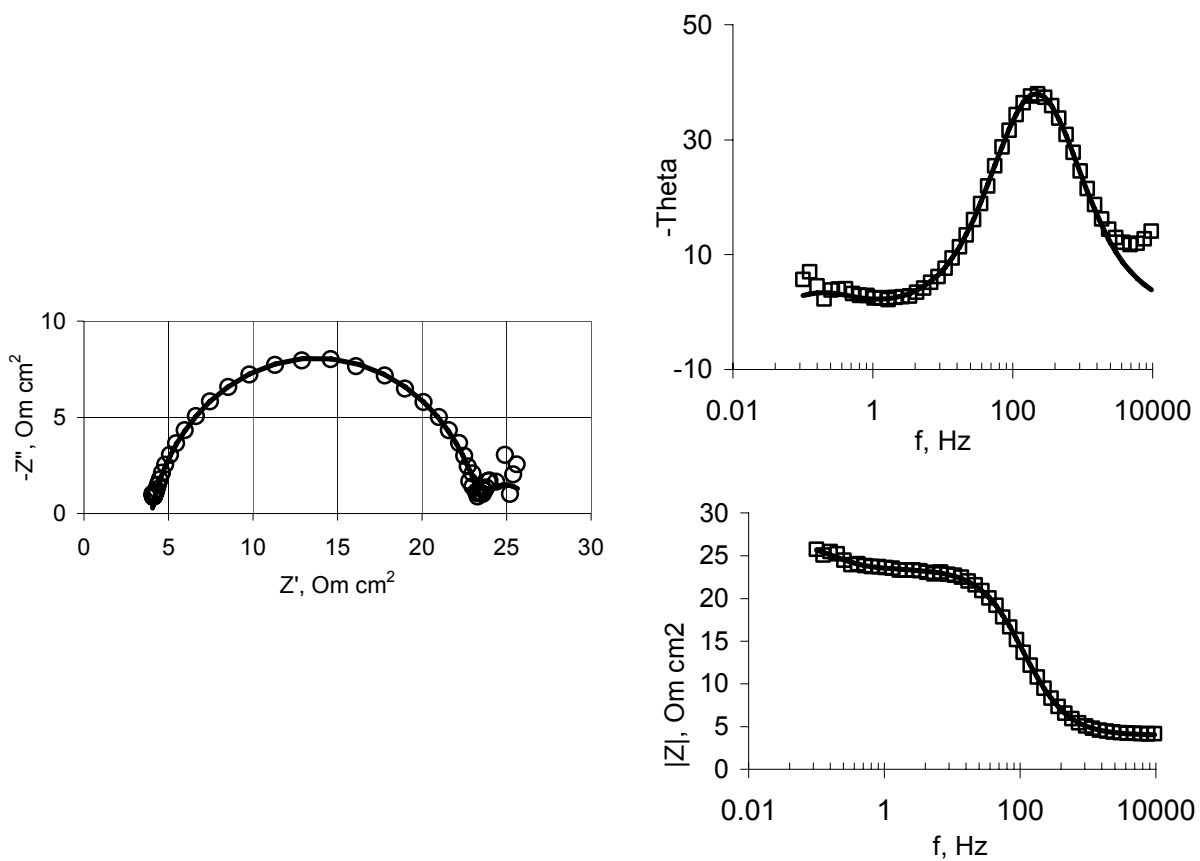
**25 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Ni sulfatiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a):**  $E=-0,60$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E=-0,80$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav. **(c)**  $E=-1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20a pav.



(a)

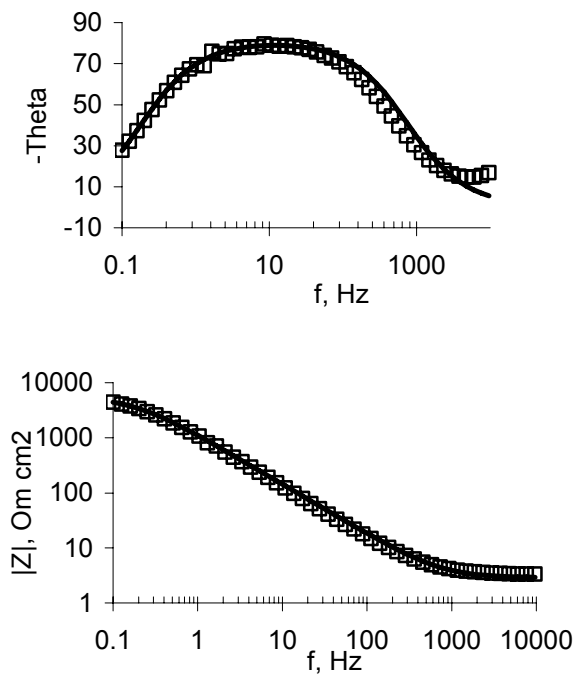
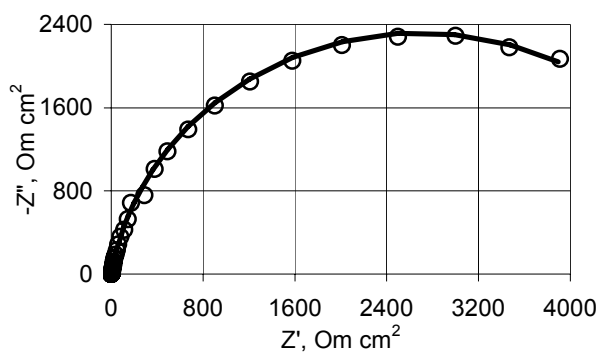


(b)

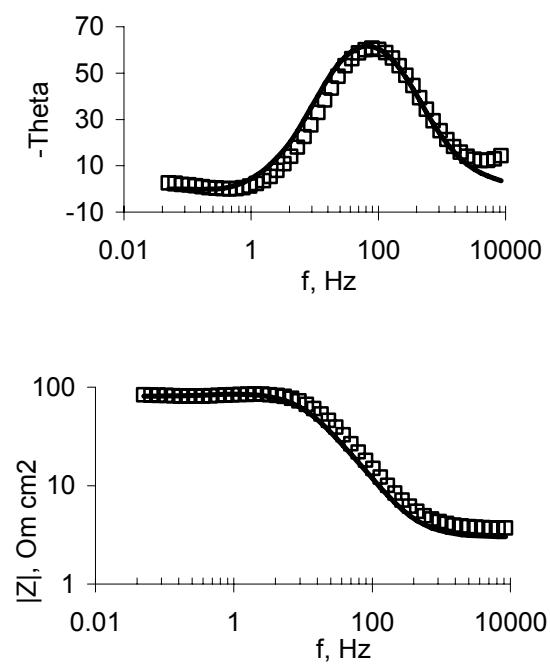
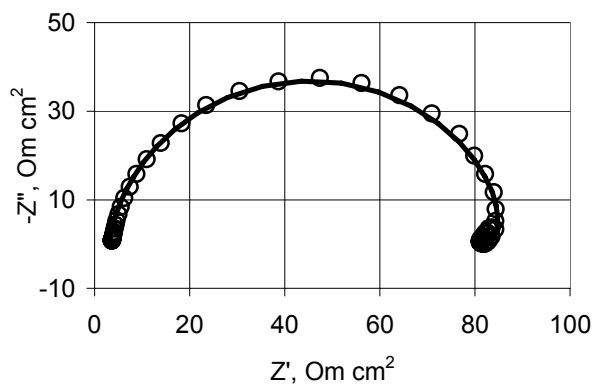


(c)

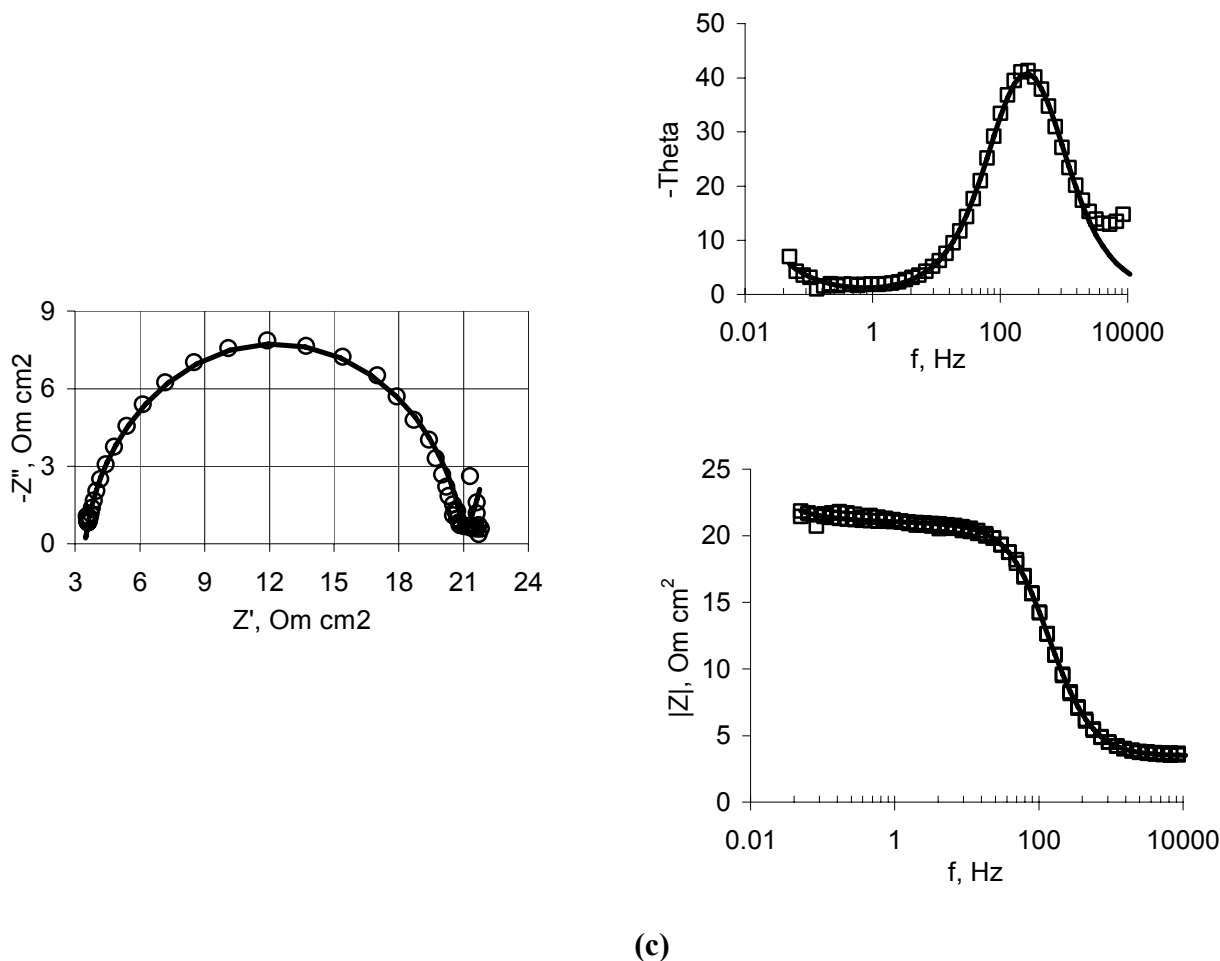
**26 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Ni citriniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E = -0,80$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E = -1,00$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav. **(c)**  $E = -1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 d pav.



(a)



(b)



**27 pav.** Eksperimentinių EI spektrų Nyquist-o (kairėje) ir Bode (dešinėje) koordinatėse, nustatytų Ni pirofosfatiniame elektrolite, atitikimas ekvivalentinėms schemoms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – atitikimas nurodytai elektrinei ekvivalentinei schemai. **(a)**:  $E = -0,70$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20b pav. **(b)**  $E = -1,00$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 c pav. **(c)**  $E = -1,20$  V, ekvivalentinė schema parodyta 20 d pav.

Ekvivalentinės elektrinės schemas turi ne tik pakankamai gerai aprašyti EI spektrus, bet ir elektrinių elementų skaitinės vertės privalo turėti fizikinę prasmę. 5 ir 6 lentelėse pateiktos pagrindinių elektrinių elementų skaitinės vertės, kurios panaudotos EI spektrų aprašymui. Reikia pažymėti, kad visų pastovios fazės elementų (CPE), kurie aprašo įvairias talpas, laipsnio rodiklis visais atvejais buvo  $0,66 \pm 1,0$  ribose. Tai reiškia, kad elementas yra „teisingas“. Tačiau į akis krinta pakankamai aukštos dvigubosios elektros sluoksnio talpos ir adsorbcinės talpos vertės, kurios siekia tūkstančius  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Tai matomai susiję su stipriais adsorbciniais procesais, ypač Co(II) redukcijos atveju, ir jei adsorbcinio sluoksnio storis yra mažas (monomolekulinis), tuomet atskirti dvigubąjį elektrinį sluoksnį ir adsorbcinį sluoksnį tampa neįmanoma, ir fiksuojami tik efektyvūs dydžiai. Be to, esant pakankamai neigiamiems

potencialams matavimų rezultatus gali iškreipti besiskiriantis ant elektrodo vandenilis bei jo sukeliamas pH svyravimas priekatodiniame sluoksnyje.

**5 lentelė.** Ekvivalentinių elektrinių schemų, aprašančių Co(II) elektroredukcijos EI spektrus, elementų skaitinės vertės

E, V	R <sub>1</sub> (tirpalo varža), Om cm <sup>2</sup>	CPE1, (dvigubojo elektros sluoksnio talpa) μF/cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> (krūvio pernašos varža), Om cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> (adsorbcijos varža), Om cm <sup>2</sup>	CPE2 (adsorbcijos talpa), μF/cm <sup>2</sup>	L (induktyvumas), T cm <sup>2</sup>
<b>CoCl<sub>2</sub> tirpalas</b>						
-0,60	3,6	760	1958			
-0,70	3,8	2000	4,2			1,87
-0,75	3,4	760	12,8			2,94
-0,85	3,3	900	18	15,8	127000	
-1,00	2,9	3300	49,8	8,4	28000	
<b>CoSO<sub>4</sub> tirpalas</b>						
-0,80	4,0	3000	19,1			2,87
-0,85	4,3	450	8,6			0,77
-1,00	4,1	320	27,4	6,3	173000	
-1,20	4,1	210	28,9	4,6	17700	
-1,30	4,1	1600	7,3	7,9	5500	
<b>Co citratinis tirpalas</b>						
-0,750	2,2	330	2554	110	1100	
-0,800	6,1	460	489			
-0,900	1,8	2070	109			
-1,00	3,7	700	150			1911
<b>Co pirofosfatinis tirpalas</b>						
-0,800	3,8	740	2448			
-0,900	3,6	290	675			
-1,00	3,7	280	108			
-1,10	3,7	650	15			
-1,20	3,9	1430	8,4			
-1,30	3,8	1320	3,7			

**6 lentelė.** Ekvivalentinių elektrinių schemų, aprašančių Ni(II) elektoredukcijos EI spektrus, kai kurių elementų skaitinės vertės

E, V	R <sub>1</sub> (tirpalo varža), Om cm <sup>2</sup>	CPE1, (dvigubo elektros sluoksnio talpa) μF/cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> (krūvio pernašos varža), Om cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> (adsorbcijos varža), Om cm <sup>2</sup>	CPE2 (adsorbcijos talpa), μF/cm <sup>2</sup>	L (induktyvumas), T cm <sup>2</sup>
<b>NiCl<sub>2</sub> tirpalas</b>						
-0,450	3,3	120	9656			
-0,600	3,6	74	964			
-0,800	3,0	70	11			12
-1,000	3,7	59	7,7			
-1,100	3,7	66	74			
-1,200	3,5	100	4,0			
<b>NiSO<sub>4</sub> tirpalas</b>						
-0,600	3,4	45	9169			
-0,800	3,3	70	104			377
-1,000	3,5	570	8,2	11	12200	
-1,200	3,9	100	6,0			
-1,300	4,0	45	48			
-1,400	4,2	770	4,4			
<b>Ni citratinis tirpalas</b>						
-0,600	3,9	96	43831			
-0,800	3,7	530	556			
-0,900	4,7	380	123			679
-1,000	4,2	300	54			37,3
-1,200	4,0	210	22			
-1,300	3,8	1400	3,6			
<b>Ni pirofosfatinis tirpalas</b>						
-0,700	2,9	160	5380			
-0,900	3,3	250	127			
-1,000	3,0	260	78			327
-1,100	3,7	130	37			
-1,200	3,5	150	17			
-1,300	4,2	150	6,6			

### 3.1.3 Elektrochemiškai aktyvaus Ni(II) ir Co(II) komplekso nustatymo galimybės pirofosfatiniuose elektrolituose

VU CHF Fizikinės chemijos katedroje atliekami Mo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminio nusodinimo tyrimai. Šie lydiniai nusodinami iš pirofosfatinių elektrolitų. Todėl jie ir buvo pasirinkti detalesniems tyrimams, būtent elektrochemiškai aktyvaus komplekso, kuris vaidina svarbų vaidmenį elektrocheminiame procese, nustatymo galimybėms. Buvo pasirinktas tokios sudėties elektrolitas: 0.36 mol/l  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ir 0.14 mol/l  $\text{NiSO}_4$  arba 0.025 mol/l  $\text{CoSO}_4$ ; pH reikšmės buvo nuo 6 iki 9 ir koreguotos pridedant  $\text{NaOH}$  ar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo. Amonio sulfatas buvo naudojamas kaip amoniako ligando šaltinis, kuris tirpale susidaro vykstant amonio jono hidrolizei:



Pasirinkta mažesnė  $\text{CoSO}_4$  koncentracija, nes esant didesnei Co(II) koncentracijai susidaro miltelių pavidalo Co nuosėdos. Bendros srovės tankio reikšmės buvo pasirinktos artimos kaip ir elektronusodinant Mo ar W lydinius su geležies grupės metalais [94, 110].

Pradinės  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$  koncentracijos buvo parinktos nuo 0 mol/l iki 0.45 mol/l. Skaičiuojant tirpalų kompleksinę sudėtį į atitinkamas materialinio balanso lygtis buvo įvedama, kad amonio jonų ir amoniako koncentracijų tirpale suma yra lygi dvigubai ištirpinto amonio sulfato koncentracijai:

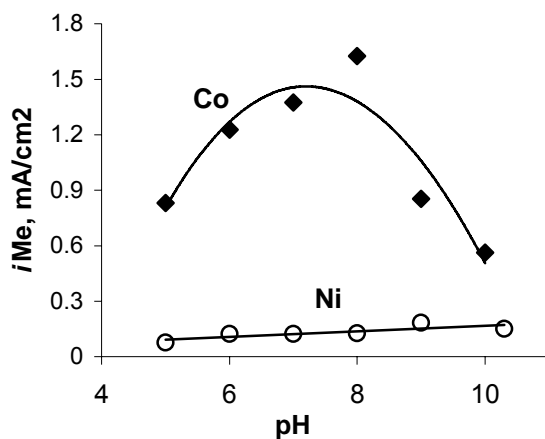
$$[\text{NH}_3]_{tot} + [\text{NH}_4^+]_{tot} = 2[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0, \quad (58)$$

o bendra amoniako koncentracija lygi „laisvo“ amoniako ir esančio Ni(II) ir Co(II) kompleksuose koncentracijų su atitinkamais koeficientais sumai.

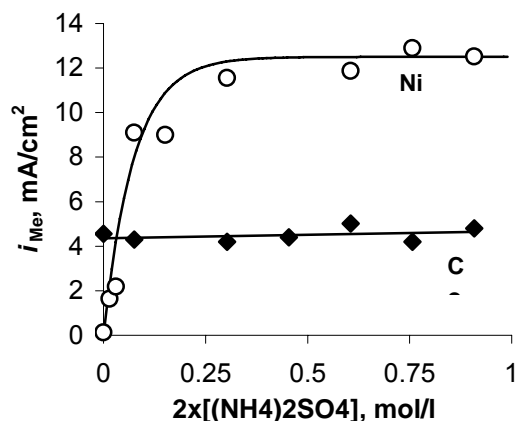
Jei metalo išeiga pagal srovę yra 100 % ir jo potencialas be srovės artimas Nernsto potencialui, tuomet elektrochemiškai aktyvaus komplekso sudėtį nesudėtinga nustatyti iš mainų srovės tankio priklausomybės nuo tirpalo sudėties [130]. Tačiau geležies grupės metalų atveju Ni ir Co elektrodų potencialai nėra pusiausvyriniai, be to elektrochemiškai skiriantis šiems metalams kartu skiriasi ir vandenilis, todėl klasikinio elektrochemiškai aktyvaus komplekso nustatymo metodo pritaikyti negalima. Todėl



šiam darbe išvados apie elektrochemiškai aktyvų Ni(II) ir Co(II) kompleksą daromos tiriant atitinkamų metalų parcialinių katodinių kreivių dėsningumus.



**28 pav.** Ni ir Co elektronusodinimo iš pirofosfatinių tirpalų parcialinio srovės tankio priklausomybės nuo pH tirpaluose be  $(NH_4)_2SO_4$ . Bendras srovės tankis  $12,5 \text{ mA/cm}^2$



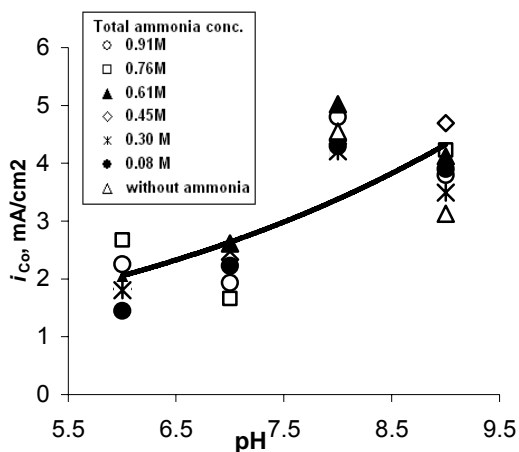
**29 pav.**  $(NH_4)_2SO_4$  bendros koncentracijos įtaka Ni ir Co parcialiniams srovės tankiams esant pH 8. Bendras srovės tankis: Co -  $i = 45 \text{ mA/cm}^2$  ir Ni -  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$

Kaip matyti iš 28 pav., yra pH įtakos skirtumai Ni ir Co nusodinimo iš pirofosfatinių elektrolitų be  $(NH_4)_2SO_4$  greičiams (28 pav). Kaip matyti, Co nusodinimo greitis yra keletą kartų didesnis nei Ni nežiūrint į tai, kad Co (II) koncentracija tirpale žymiai mažesnė. Co nusėdimo greitis didėja didėjant pH nuo 5 iki 8, o po to ima mažėti, kai  $pH > 8$ . Tikėtina, kad Co nusėdimo greičio mažėjimas esant  $pH > 8$  yra susijęs su vandenilio skyrimusi ant elektrodo iš šarminių tirpalų ypatybėmis, kurios aptariamos toliau. Tuo tarpu pH neturi įtakos Ni nusodinimo greičiui. Be to, Ni nusodinimo greitis yra ypatingai mažas.

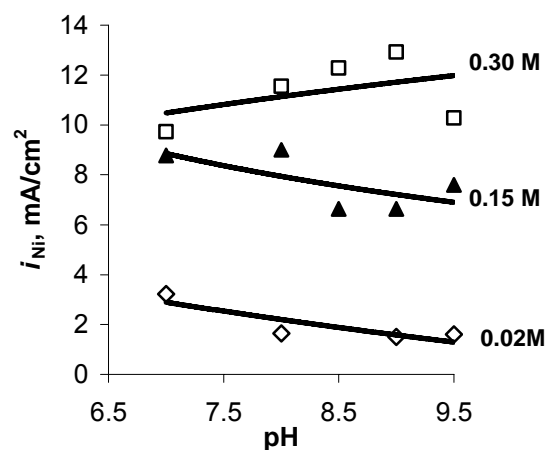
$(NH_4)_2SO_4$  pridėjimas skirtingai įtakoja Ni ir Co nusodinimo greičius tirtame pH intervale – žr. 29 pav. Ni nusodinimo greitis staiga kyla, kylant amonio koncentracijai iki  $0.25 \text{ mol/l}$ , o toliau didinant amonio koncentraciją nusodinimo greitis nesikeičia. Tuo tarpu Co nusodinimo greičiui amonis neturi ryškios įtakos. Šiuo atveju stebimi mažesni Co parcialiniai srovės tankiai dėl mažesnės Co (II) koncentracijos tirpale.

pH įtaka Co (II) elektronusodinimo greičiui (parcialiniam srovės tankiui) esant įvairioms  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koncentracijoms pateikta 30 pav. Gautas efektas gali būti atvaizduojamas viena kreive, ir tai dar kartą patvirtina silpną  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  įtaka Co elektronusodinimui, žymiai silpnesnė nei pH pokytis, kuris net 4 kartus gali pakeisti nusodinimo greitį.

Ni nusodinimo greitis nėra toks jautrus pH pokyčiams, jei  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koncentracija nesikeičia, ir parcialinio srovės tankio reikšmės kinta tik 25 % ribose keičiantis pH, tačiau  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koncentracijos įtaka yra žymi įtaka amonio koncentracijos tirpale (31 pav.). Visuose bandymuose Ni ir Co nusodinimo daliniai srovės tankiai yra mažesni nei bendras srovės tankis. Todėl gautus metalų nusodinimo dalinius srovės tankius mes vertiname kaip maksimaliai galimas reikšmes prie esamų sąlygų.



**30 Pav.** pH įtaka Co parcialinės srovės tankiams esant įvairioms  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koncentracijoms (nurodyta grafiko legendoje); bendras srovės tankis  $i=30 \text{ mA/cm}^2$

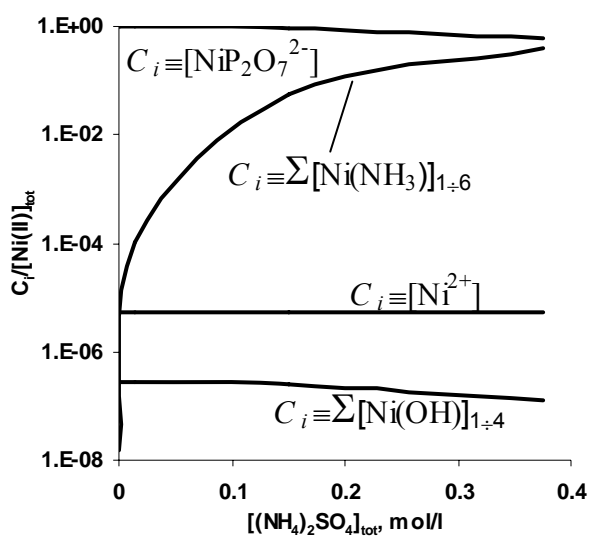


**31 Pav.** pH įtaka Ni parcialinės srovės tankiams esant įvairioms  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  koncentracijoms (nurodyta prie kievių); bendras srovės tankis  $i = 40 \text{ mA/cm}^2$

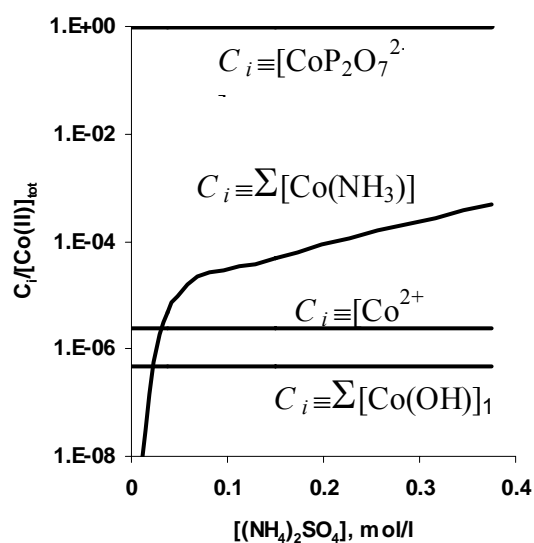
Aprašytų Ni ir Co elektronusodinimo skirtumų negalima paaiškinti vien tik skirtinga elektrodo poliarizacija nusodinant metalą ar skirtinga išeiga pagal srovę, kuri tirtais atvejais P buvo nuo 5 % iki 40 %, t.y. pagrindinis elektrodinis procesas yra vandenilio skyrimasis. Elektrodo poliarizacijos reikšmės taip pat yra artimos, ir

elektronusodinimas vyksta, kai potencialas pasiekia -0.9V iki- 1.4V priklausomai nuo užduoto srovės tankio.

Mūsų nuomone šie skirtumai tarp Co ir Ni elektronusodinimo greičių ir skirtingos amonio įtakos gali būti paaiškinta skirtingu jonų pasiskirstymu tirpale. Kaip matyti iš 2 lentelės duomenų, Ni (II) konstantos su amoniaku yra didesnės nei analogiškos Co (II) kompleksų konstantos ir šie skirtumai kai kuriais atvejais gali siekti iki  $10^5$ , todėl Ni(II) ir Co(II) kompleksų pasiskirstymas pirofosfatiniuose-amoniakiniuose elektrolituose yra jonų yra skirtingas (žr. 16 ir 17 pav.): Ni (II) kompleksų su amoniaku dalis yra daug apie 1000 kartų didesnė nei Co (II) kompleksų. Detalesnė kompleksų pasiskirstymo analizė parodo, kad amonio kompleksai formuojasi pirofosfatinų kompleksų su Ni(II) ir Co(II) sąskaita, tuo tarpu kitų kompleksų ir dalelių, t.y. hidroksido kompleksų ir  $Me^{2+}$ , koncentracijos nesikeičia nepriklausomai nuo įdėto į tirpalą  $(NH_4)_2SO_4$  kiekio (žr. 34 ir 35 pav.).



**34 Pav.** Apskaičiuotos kai kurių Ni (II) kompleksų parcialinės molinės dalies priklausomybės nuo bendros  $(NH_4)_2SO_4$  koncentracijos prie pH 9. Tirpalo sudėtis: 0.36 mol/l  $Na_4P_2O_7$  + 0.14 mol/l  $NiSO_4$



**35 Pav.** Apskaičiuotos kai kurių Co (II) kompleksų parcialinės molinės dalies priklausomybės nuo bendros  $(NH_4)_2SO_4$  koncentracijos prie pH 9. Tirpalo sudėtis: 0.36 mol/l  $Na_4P_2O_7$  + 0.025 mol/l  $CoSO_4$

Skirtinga amonio sulfato įtaka nusodinimo greičiui gali būti paaiškinta skirtinga elektrochemiškai aktyvaus komplekso sudėtimi. Tirpale egzistuoja trys  $Me(II)$  kompleksai, kurie gali dalyvauti kaip krūvio pernešimo kompleksai: pirofosfatinis,

hidrokso ir amoniakiniai kompleksai, o taip pat  $\text{Ni}^{2+}$  ar  $\text{Co}^{2+}$  hidratuoti jonai. Co elektronusodnimo greitis yra jautrus pH nepriklausomai nuo amoniakinių kompleksų buvimo ir kyla iki pH 8. Šis faktas netiesiogiai patvirtina hidrokso kompleksų su Co(II) vaidmenį, o ypač Co monohidrato kaip krūvio pernešimo komplekso. Šių kompleksų koncentracija tiesiškai priklauso nuo pH ir tai paaiškina apčiuopiamą Co nusodinimo greičio didėjimą nuo pH. Kita svarbi geležies grupės metalų elektronusodnimo reakcija yra vandenilio skyrimosi reakcija pagal Volmer-Heyrovsky mechanizmą šarminėje terpėje:



Faktiškai, atskiro geležies grupės metalo elektronusodnimas taip pat gali būti aprašytas nuosekliomis stadijomis įtraukiant tarpinį adsorbuotą joną ir adsorbuoto jono sąveikos stadiją. Remiantis [123] bei 3.1.2 skyriuje gautais rezultatais, galima užrašyti:



Kai pH padidėja, palengvėja vandenilio skyrimosi reakcija, o taip pat ir Co nusodinimo greitis padidėja dėl padidėjusios  $\text{CoOH}^+$  kompleksų koncentracijos tirpale. Tačiau dėl konkurencinės adsorbcijos Volmer'io reakcija vyksta lengviau nei (61) arba (62) reakcijos, ir dėl to Co nusėdimo greitis ima mažėti esant didesnėms pH vertėms.

Kadangi Ni elektrochemiškai nesėda apčiuopiamais greičiais iš pirofosfatinių tirpalų, jei juose nėra amonio druskų, nei vienas iš pirofosfatinių ar hidrokso kompleksų su Ni(II) negali būti laikomas kaip krūvio pernešimo kompleksu. Tik pridėjus amonio sulfato pridėjimo Ni nusodinimo greitis žymiai padidėjo ir išliko beveik pastovus, kai viso amonio koncentracija buvo nuo 0.2mol/l iki 0.3mol/l. Be to, šie rezultatai labai gerai koreliuoja su amoniakinių kompleksų su Ni(II) koncentracijos kitimais: amoniakinių kompleksų dalis nežymiai didėja kai bendra amonio koncentracija pasiekia 0.1mol/l – 0.3mol/l (žr. 34 pav.).

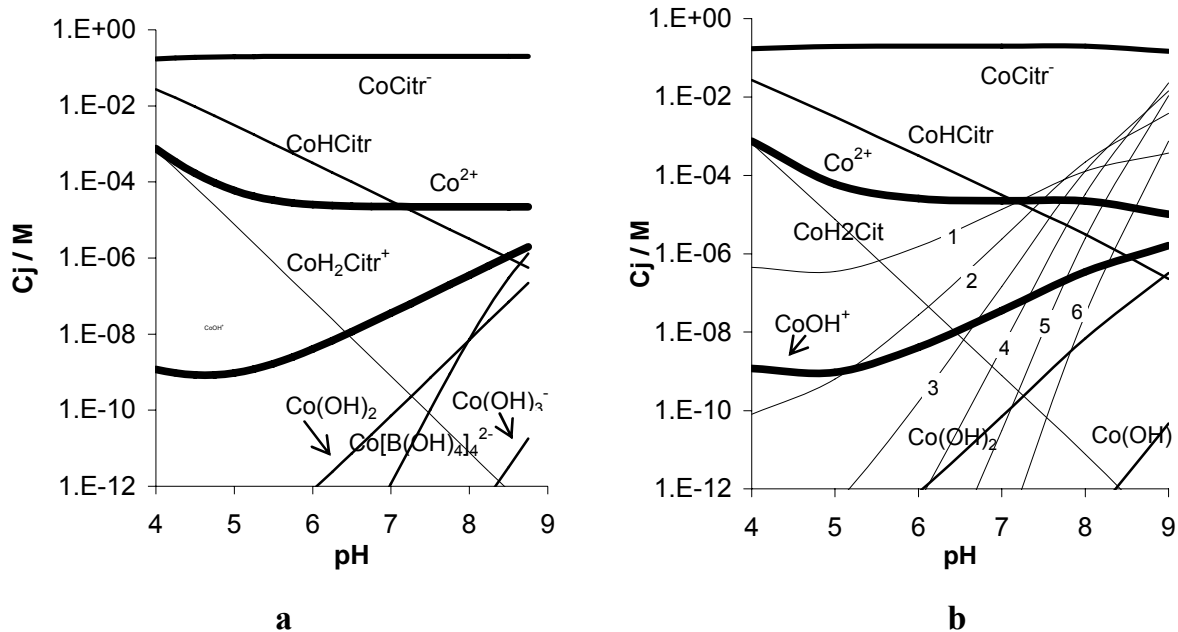
## 3.2. Co-W lydinio elektronusodinimas

### 3.2.1 Elektrolito Co-W lydinio elektronusodinimui pasirinkimas

Detaliems elektronusodinimo tyrimams pasirinktas Co-W lydinys, nes jis pasižymi geromis eksploatacinėmis savybėmis (žr. skyrių 1.3). CoW lydiniai elektrochemiškai nusodinami iš citratinių elektrolitų, turinčių amonio/amoniako arba boro rūgšties buferinius priedus, nes lydinio sudėtis priklauso nuo pH. Elektronusodinimas vyksta 60-70°C temperatūroje ir paprastai sandariame, bet ne hermetiniame inde. Jei naudojamas amonio/amoniako buferis, dėl amoniako garavimo pasikeičia elektrolito pH, ir jį tenka dažnai koreguoti. Šio trūkumo neturi elektrolitas, kuriame naudojama boro rūgštis, ir tokiu būdu visi elektrolito sudėtyje esantys komponentai yra nelakūs.

Detaliems tyrimams pasirinktas Moldovos Taikomosios fizikos institute sukurtas CoW elektrolitas ir vėliau modifikuotos sudėties elektrolitas [124-126] – padidinta volframato koncentracija jame. Tyrimai atlikti naudojant tokios sudėties elektrolitą:  $\text{CoSO}_4$  – 0,2 mol/l;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2 mol/l;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 0,04 mol/l;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 0,25 mol/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0,65 mol/l, temperatūra 60°C. Šio elektrolito pH buvo keičiamas pridant NaOH arba  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lydiniai buvo nusodinami pastovios (DC) arba impulsinės (PC) srovės režimuose.

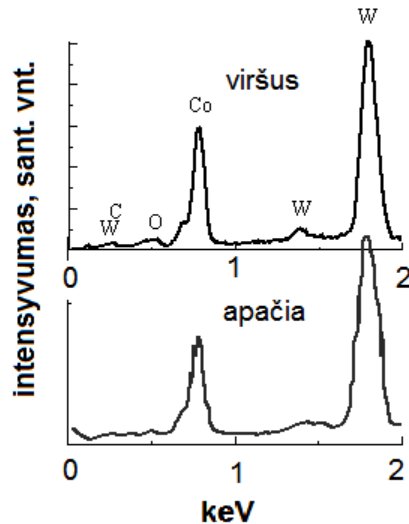
Co-W lydinių elektronusodinimo elektrolituose, turinčiuose  $\text{NH}_3$  arba  $\text{H}_3\text{BO}_3$  buferinius priedus, Co(II) kompleksų pasiskirstymas yra praktiškai vienodas (36 pav.), nes Co(II) kompleksų su amoniaku patvarumo konstantos yra daug mažesnės nei kitų geležies grupės metalų [130], esant  $\text{pH} < 9$ , jų dalis yra maža ir jie praktiškai neįtakoja Co nusodinimo greičio, kaip ir pirofosfatiniuose elektrolituose. Kaip matyti iš 36b pav., susidarant amoniakiniam kompleksams šiek tiek sumažėja citratinių bei hidroksido kompleksų koncentracijos, tuo tarpu kitų kompleksų koncentracijos lieka nepakitusiomis. Todėl tikėtina, kad ir tiriamojo elektrolito elgsena bus panaši į elektrolitų su  $\text{NH}_3$  [7, 11].



**36 pav.** Co(II) kompleksų koncentracijų ( $C_j$ ) pasiskirstymas tirpale. **(a)** -  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 mol/l;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 mol/l;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 0,04 mol/l;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 0,25 mol/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0,65 mol/l. **(b)** – kaip A + 1,2 mol/l  $\text{NH}_3$ ; skaičiai šalia kreivių nurodo  $\text{NH}_3$  ligandų, esančių komplekse  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ , skaičių  $n$ .

Nemetalinių elementų - deguonies ar anglies įsiterpimas į W lydinius pastebėtas anksčiau [124, 127]. Citrinos rūgšties buvimas tirpale gali būti priežastimi anglies įsiterpimo į lydinį. Deguonies buvimas lydinio paviršiuje gali būti paaiškinamas geležies grupės metalų ir W oksidavimusi ore arba elektrolite ištirpusiu deguonimi. Nustatyti, ar deguonis Co-W lydiniuose yra tik paviršiuje, ar gali būti ir lydinio fazėje, mes atlikome tokį eksperimentą. Elektrochemiškai nusodintas Co-W lydinys buvo paliektas atvira ore 14 dienų, po to padaryta dangos paviršiaus sudėtis. Tuo tarpu apatinės dalies, kuri yra prikibusi prie pagrindo, analizė buvo atliekama ją atplėšus nuo pagrindo prieš pat analizę. Kaip parodyta 37 pav. EDX spektrų fragmentuose deguonies smailė yra įžiūrima dangos viršutinės dalies spektre, tuo tarpu apatinės lydinio dalies spektruose deguonies smailės praktiškai nėra. Tai reiškia, kad deguonis yra tik paviršiniame Co-W lydinio sluoksnyje. Todėl elektrochemiškai nusodinti didesnius deguoninių junginių kiekius visame lydinio tūryje yra mažai tikėtini ir toliau mes vertinsime tik pasikeitimus metalinėje fazėje. Teigti, kad deguonis nėra lydinio fazėje negalima, nes  $\text{WO}_2$  susidarymo laisvoji energija yra pakankamai neigiama, kad

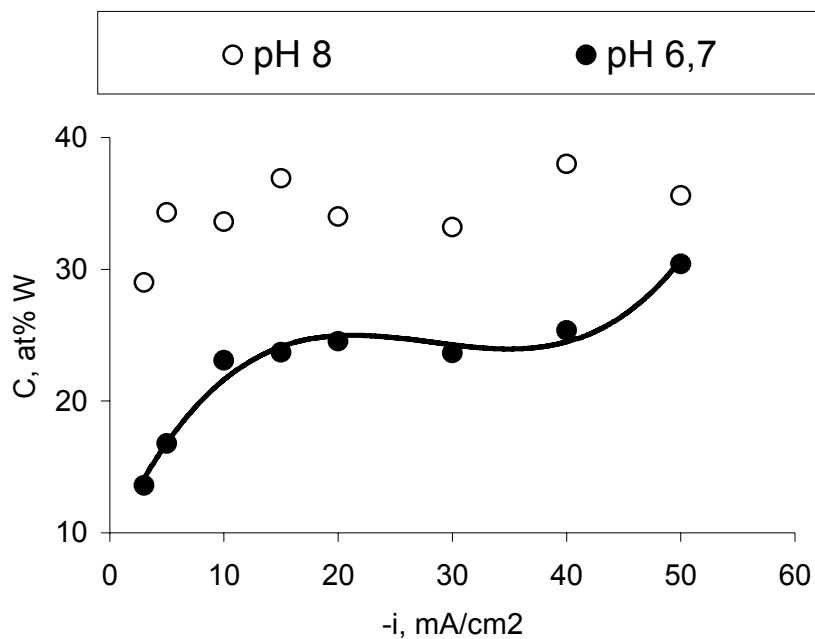
W galėtų oksiduoti vandeniniame tirpale ištirpęs deguonis. Reikia pažymėti, kad net volframo standartiniuose XPS spektruose yra oksidų smailės [128].



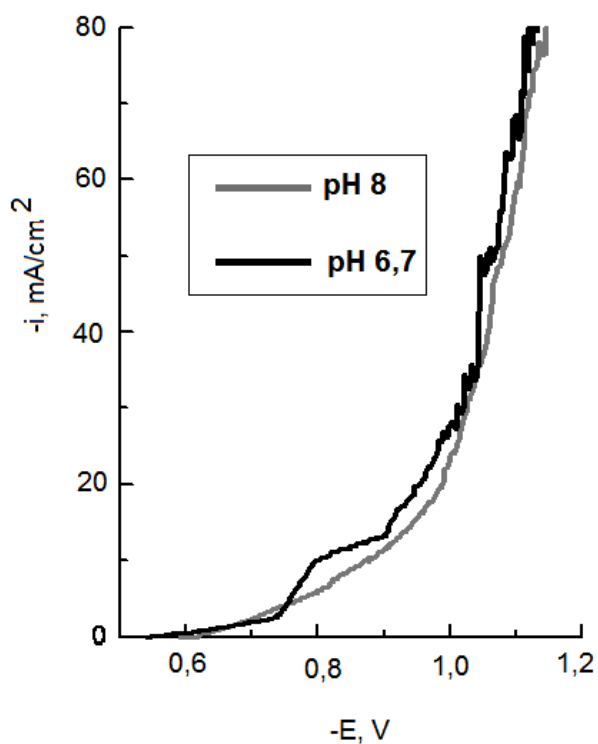
**37 pav.** Co-W dangos (W kiekis 17 at.%) viršutinės ir apatinės dalies EDX spektrų fragmentai. Bendras W kiekis viršutinėje ir apatinėje dalyje yra 18.25 ir 16.4 at. % atitinkamai. Lydinys nusodintas iš tirpalo, kurio pH 6,7 esant 30 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui.

### 3.2.2. Nusodinimo sąlygų įtaka Co-W lydinio sudėčiai ir mikrostruktūrai (pastovios srovės režimas)

W kiekio CoW lydinyje priklausomybė nuo katodinės srovės tankio yra pavaizduota 38 pav. Esant tirpalo pH 6,7 volframo kiekis lydinyje greitai auga didėjant srovės tankiui ir pasiekia maksimalią volframo kiekio metale reikšmę ~ 30 at.%, o esant pH 8, volframo kiekis lydinyje mažai priklauso nuo srovės tankio. Panašios W kiekio priklausomybės nuo srovės tankio buvo gautos citratiniuose – amoniakiniuose tirpaluose [67]. Abiejų tirpalų atvejais esant didesniems srovių tankiams (>10 mA/cm<sup>2</sup>) lydinio elektronusodrinimas vyksta siaurame potencialų intervale nuo -0.85 iki -1.1 V (39-40 pav.). Tai ir apsprendžia beveik vienodą Co ir W santykį lydinyje nepriklausomai nuo srovės tankio esant pH 8 (39 pav.). 40 pav parodyta, kaip priklauso W kiekis Co-W lydinyje nuo galvanostatinėmis sąlygomis nusodinimo metu nusistovėjusio potencialo. Nustatyta kad prie pH 8 potencialų reikšmės neigiamesnės nei prie atitinkamų pH 6,7. Kaip matyti, esant vienodiems srovės tankiams W kiekis lydinyje, gauto iš elektrolito, kurio pH 6,7 visuomet yra mažesnis nei iš elektrolito, kurio pH 8,0.

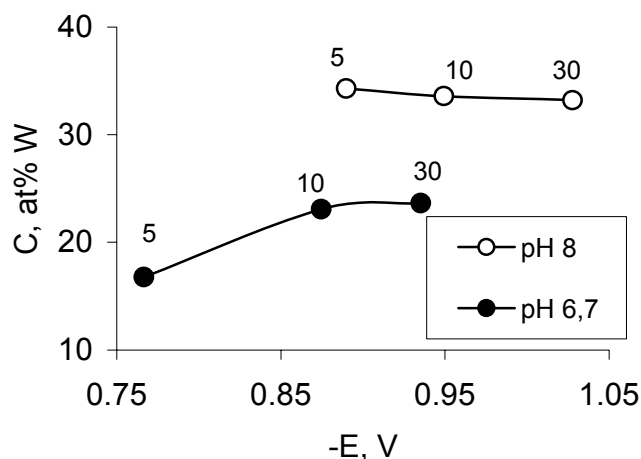


**38 pav.** W kiekio CoW lydinyje priklausomybė nuo katodinės srovės tankio esant įvairiems elektrolito pH.



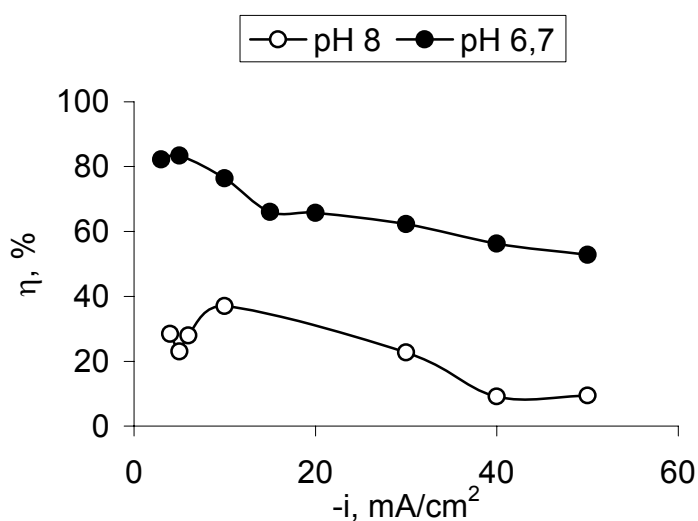
**39 pav.** Co-W polarizacinės kreivės elektrolituose, kurių pH yra 6,7 ir 8,0.



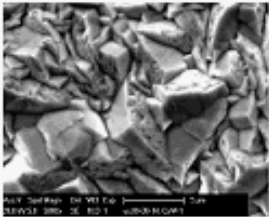
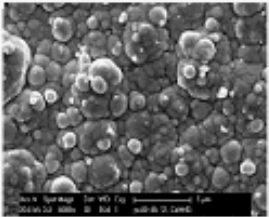
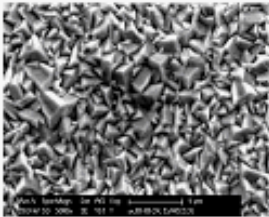
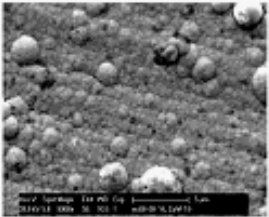
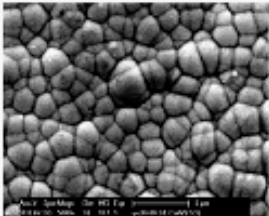
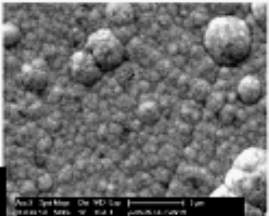
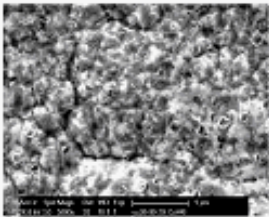
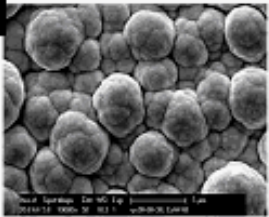
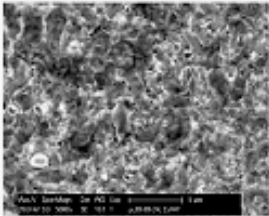
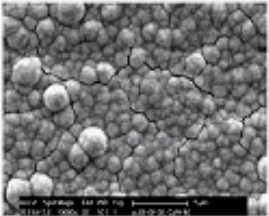
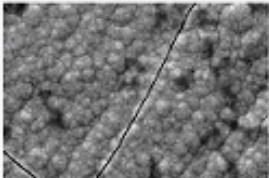
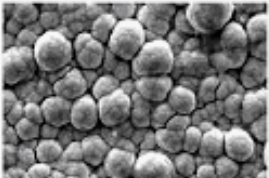


**40 pav.** Volframo kiekio lydinyje priklausomybė nuo galvanostatinėmis sąlygomis nusodinamo nusistovėjusio potencialo. Skaičiai prie taškų – katodinės srovės tankis, išreikštas mA/cm<sup>2</sup>.

Dėl intensyvaus vandenilio skyrimosi Co-W išeiga pagal srovę yra <100 % (41 pav.). Ją apsprendžia keli tarpusavyje susiję faktoriai: elektrolito pH, lydinio skyrimosi potencialas bei volframo kiekis lydinyje. Matomai, vandenilio skyrimosi viršįtampis ant volframo yra mažesnis nei ant Co šiame tirpale, todėl esant daugiau W lydinyje išeiga pagal srovę mažėja. Iš kitos pusės, didėjant srovės tankiui neigiamėja lydinio išsiskyrimo potencialas, ir didėja vandenilio skyrimosi greitis. Šiuo atveju išeiga pagal srovę taip pat turi mažėti.



**41 pav.** Co-W lydinio išeiga pagal srovę elektrolituose, kurių pH 6,7 ir 8,0.

svrovės tankis, mA/cm <sup>2</sup>	pH 6,7	W kiekis at. %	pH 8,0	W kiekis at. %
3		13,6		29
5		16,8		34,3
10		23,1		33,6
	<b>5 μm</b>			
30		23,6		33,2
40		25,4		38,0
50		30,4		35,6

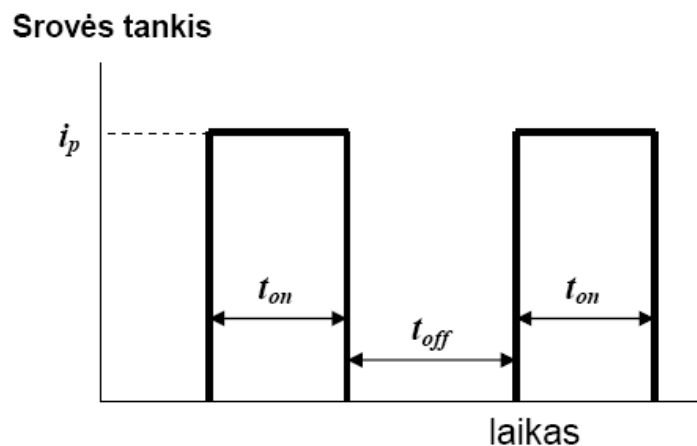
**42 pav.** CoW dangų, gautų pastovios srovės sąlygomis iš elektrolitų, kurių pH 6,7 ir 8,0, SEM nuotraukos. Dangos storis 7-10 μm.

Priklausomai nuo elektronusodinimo sąlygų gautų lydinių paviršiaus morfologija skiriasi (žr. 42 pav.). Pastovios srovės nusodinimo sąlygomis esant pH 6,7 ir santykinai mažiems srovės tankiams gaunamos matinės, stambiakristalinės dangos. Kai katodinės srovės tankis padidinamas tiek, kad lydinyje būtų >23 %, dangų paviršiaus struktūra akivaizdžiai smulkėja, o dangos paviršius tampa pusiaublizgantis.

Esant pH 8,0 lydinų sudėtyje W kiekis siekia ~30 at.% ir daugiau, paviršiuje matyti steroidai, kurie apsprendžia dangų blizgesį bei smulkiakristališkumą.

### 3.2.2. Co-W lydinio elektrocheminis nusodinimas impulsinės srovės režime

Elektrocheminis metalų ir lydinų nusodinimas impulsiniame režime naudingas tuomet, kai be blizgodarių reikia nusodinti blizgančias arba nanostruktūrizuotas dangas [129] arba šablonuose su giliomis ertmėmis [67, 98]. Pagrindiniai impulsinio režimo parametrai parodyti 43 pav.



**43 pav.** Elektrolizės impulsine srove pagrindiniai parametrai:  $i_p$  – srovės (tankio) amplitudė;  $t_{on}$  – impulso trukmė;  $t_{off}$  – pauzės trukmė.

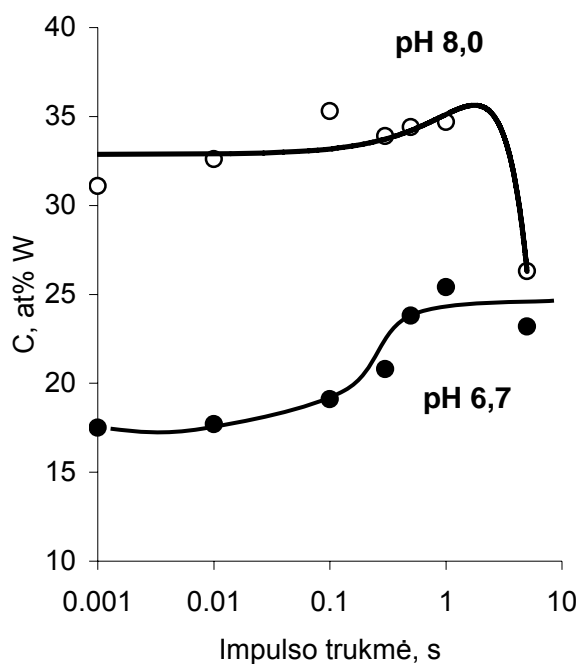
Vidutinė srovė (srovės tankis) ( $i_{avg}$ ) ir veiklos trukmė procentais (%) ( $T$ ) apskaičiuojami pagal šias formules:

$$i_{avg} = i_p \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (63)$$

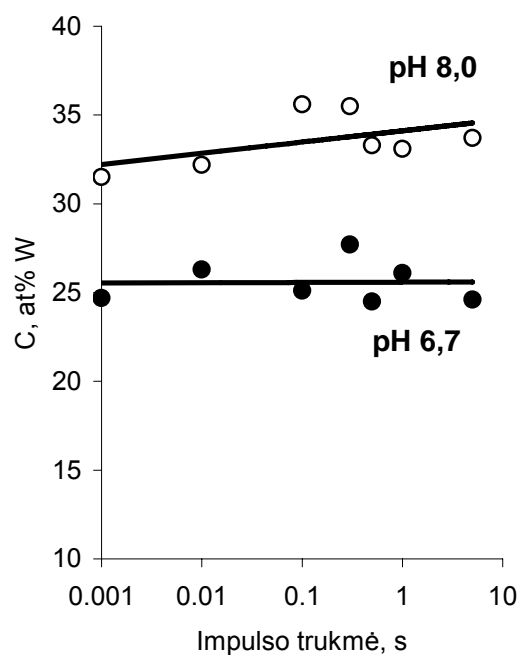
$$T = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \cdot 100\% \quad (64)$$

Šiame darbe aprašytuose tyrimuose srovės tankio amplitudė visuose eksperimentuose nesikeitė ir buvo  $i_p = 30 \text{ mA/cm}^2$ , o buvo keičiamas vidutinis srovės tankis ( $i_{avg}$ ) bei impulso ir pauzės trukmė buvo parenkamos taip, kad veiklos trukmė būtų  $T = 16,7\%$  ir  $33,3\%$ . Kaip W kiekis Co-W lydinyje priklauso nuo impulso trukmės esant skirtingoms veiklos trukmėms, parodyta 44-45 pav. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, esant vidutiniam srovės tankiui  $5 \text{ mA/cm}^2$ , W kiekis lydinyje priklauso nuo impulsinės

srovės parametru, tuo tarpu padidinus vidutinį srovės tankį iki  $10 \text{ mA/cm}^2$ , lydinio sudėtis ima mažai priklausyti nuo impulsinės srovės parametru. Reikia pažymėti, kad lydinio elektronusodinimo potencialas impulso metu mažai priklauso nuo impulso trukmės – jis kinta 10-30 mV ribose. Todėl lydinio sudėties kitimų negalima paaiškinti elektronusodinimo potencialo pokyčiais. Matomai, turi įtakos ir kiti faktoriai, pvz., elektroninio proceso metu susidarančių tarpinių junginių adsorbicinių-desorbicinių kinetika, kuri turėtų priklausyti nuo impulso ir pauzės trukmės.

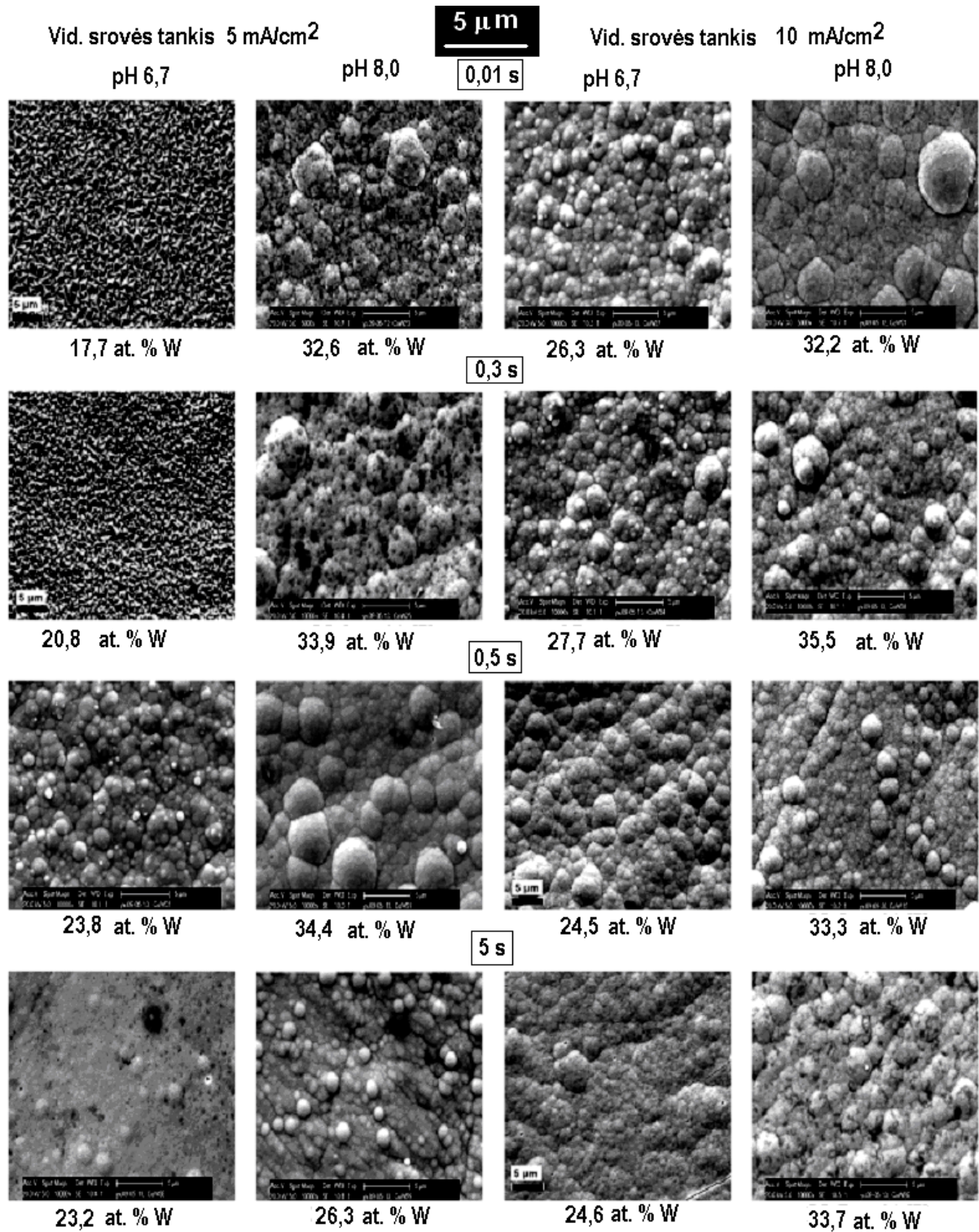


**44 pav.** W kiekio lydinyje priklausomybė nuo impulso trukmės esant  $i_{avg}=5 \text{ mA/cm}^2$  ir  $T=16,7\%$ .



**45 pav.** W kiekio lydinyje priklausomybė nuo impulso trukmės esant  $i_{avg}=10 \text{ mA/cm}^2$  ir  $T=33,3\%$ .

Kaip matyti iš pateiktų SEM nuotraukų (45 pav.), impulsiniame režime lydinių su mažesnių volframo kiekiu paviršiuje kristalitai yra žymiai smulkesni nei dangų, nusodinamų pastovios srovės režime. Lydiniuose su didesniu volframo kiekiu (>30 at.%) paviršius taip pat gaunamas mikrosferoidinis, bet jie taip pat yra smulkesni.



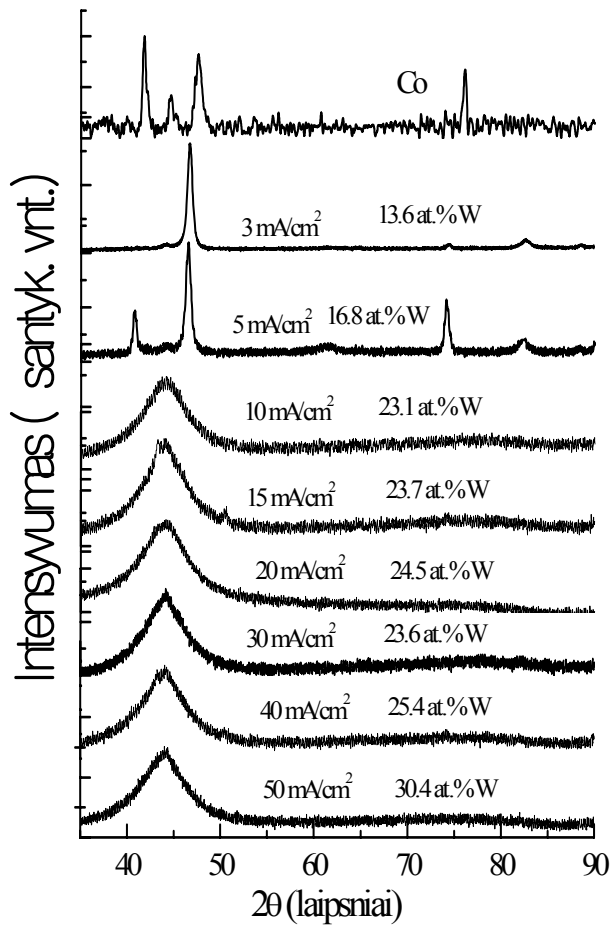
**45 pav.** CoW dangų, gautų impulsinės srovės sąlygomis iš elektrolitų, kurių pH 6,7 ir 8,0, SEM nuotraukos. Dangos storis 7-10 μm. Srovės impulso trukmė nurodyta paveiksle.

### 3.2.3. Co-W lydinių struktūra

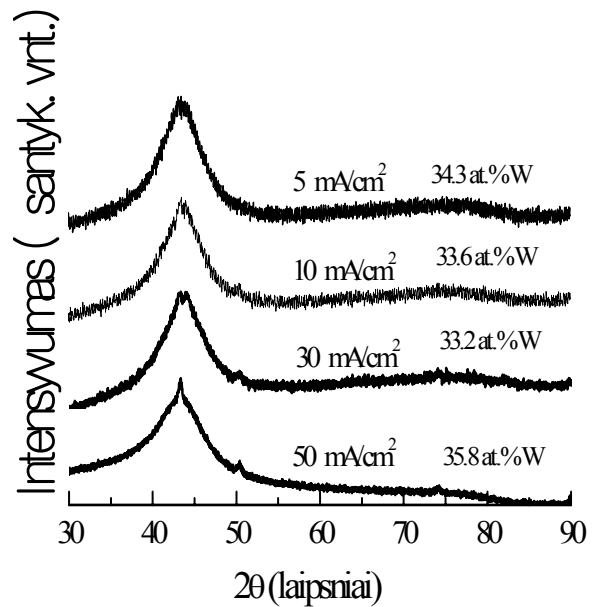
Gautų Co-W lydinių struktūra buvo tiriama Rentgeno difrakcijos spektrų pagrindu, kurie pateikiami 46-47 pav. Metalurginio Co pagrindinė struktūra yra kūbinė, o kaip matyti iš 46 pav., elektrochemiškai nusodintas Co yra polikristalinis ir susiformuoja tokios heksagoninės tekstūros: {100} ( $2\Theta=41,81$ ), {002} ( $2\Theta=44,73$ ), {101} ( $2\Theta=47,58$ ), {110} ( $2\Theta=76,11$ ) [131]. Kai W kiekis lydinyje  $<20$  at. %, lydinio „polikristališkumas“ mažėja, spektre yra arba keletas smailių, arba viena, bet siaura. Susidarant Co-W lydiniai jo struktūra atitinka  $Co_3W$  lydinio struktūrą su dominuojančia {200} tekstūra. Šią struktūrą atitinka  $2\Theta=40,786^\circ$  [132]. Toliau didėjant W kiekiui lydinyje ( $W>23$ ) dominuojančia lydinio struktūra tampa {002}, kurio standarto  $2\Theta=43,915^\circ$ . Kaip matyti, didėjant W kiekiui lydinyje, spektre lieka viena plati smailė, ir tai susiję su kristalitų dydžio sumažėjimu; kaip bus parodyta toliau, kristalito dydis sumažėja tiek, kad struktūrą galima vadinti amorfinę arba nanokristaline.

Kaip matyti iš Co-W lydinių, gautų impulsinės srovės sąlygomis, rentgeno difrakcijos spektrų, gautų lydinių struktūros ypatybės yra tokios pat, kaip ir lydinių, gautų pastovios srovės sąlygomis: nepriklausomai nuo impulsinės elektrolizės sąlygų, kai  $W>23$  at. %, lydinis yra kristalinis, spektre yra viena ar kelios siauros smailės, o esant didesniems W kiekiams lydinyje, smailė išplatėja, ir lydinio kristalito dydis sumažėja. Visais atvejais formuojasi  $Co_3W$  struktūra.

Tokiu būdu kristaliniai Co-W lydiniai, gauti esant mažiems srovės tankių ( $< 10$  mA/cm<sup>2</sup>) ir turintys  $<20-23$  at. % W, yra sudaryti iš dviejų kristalitų fazių: W kieto tirpalo kobalto tankiojoje heksagoniniame Co ir mažų  $Co_3W$  kiekių, kurių taip pat heksagoninė struktūra. Taip pat galima teigti, kad ir „amorfinių“, nanokristalinių lydinių atveju ( $W$  kiekis  $> 23$  at. %) susidaro kelių fazių mišinys.

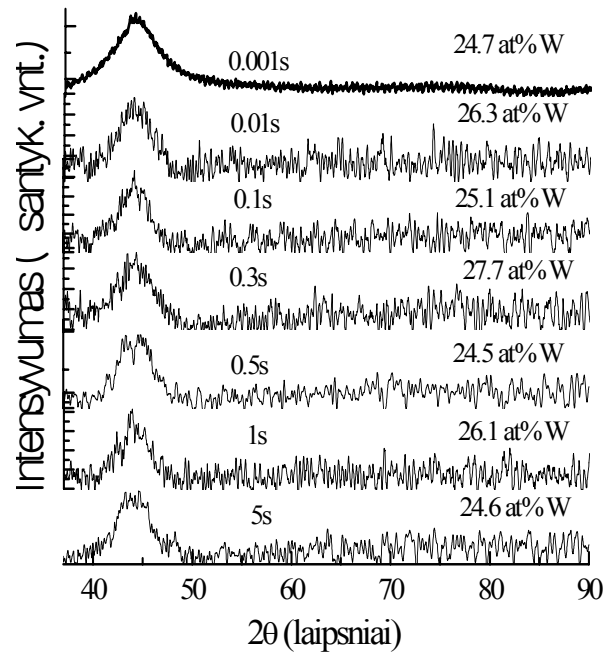
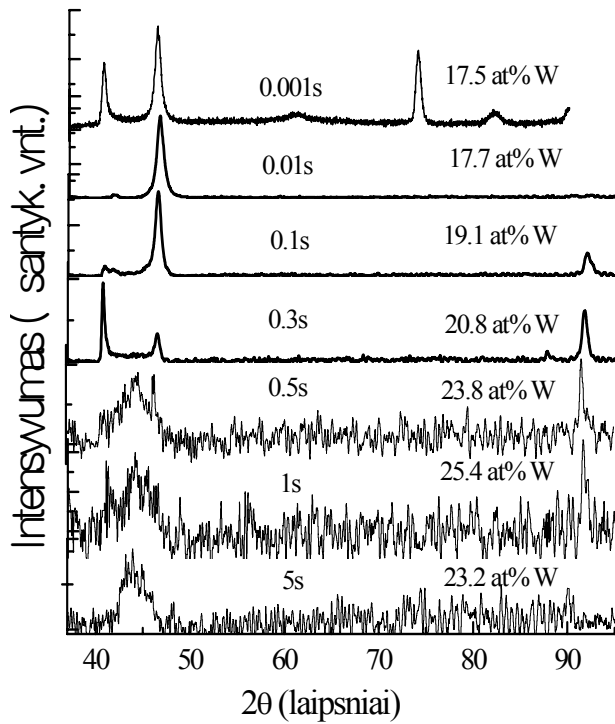


pH 6,7



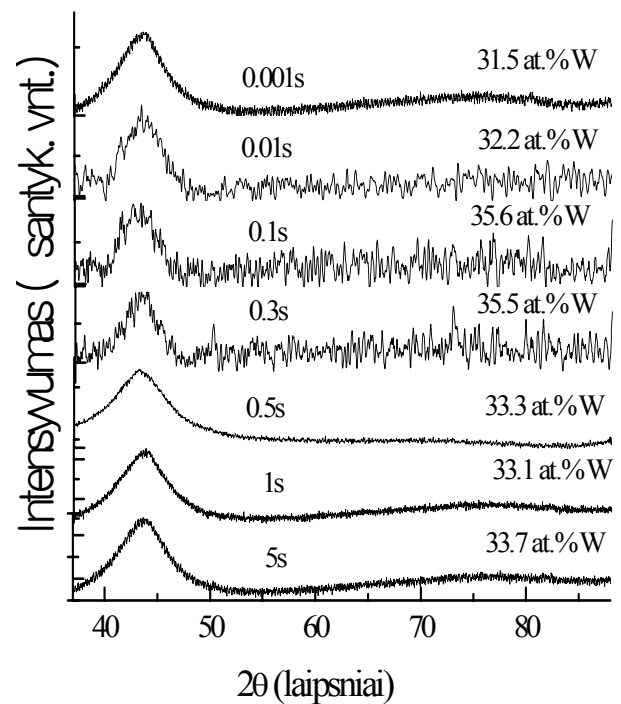
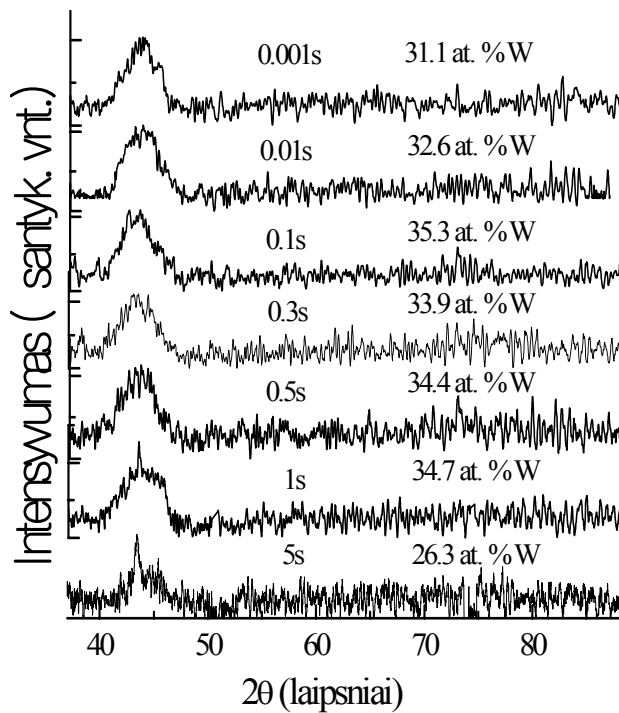
pH 8,0

**46 pav.** Co-W lydinių, elektrochemiškai nusodintų pastovios srovės sąlygomis rentgeno spindulių difrakcijos spektrai. W kiekis lydinyje nurodytas šalia kreivių.



pH 6,7;  $i_{avg}=5 \text{ mA/cm}^2$

pH 6,7;  $i_{avg}=10 \text{ mA/cm}^2$



pH 8,0;  $i_{avg}=5 \text{ mA/cm}^2$

pH 8,0;  $i_{avg}=10 \text{ mA/cm}^2$

47 pav. Co-W lydinių, elektrochemiškai nusodintų impulsinės srovės sąlygomis rentgeno spindulių difrakcijos spektrai.



Tokiu būdu kristaliniai Co-W lydiniai, gauti esant mažiems srovės tankių ( $<10 \text{ mA/cm}^2$ ) ir turintys  $<20-23 \text{ at. \% W}$ , yra sudaryti iš dviejų kristalinių fazių: W kieto tirpalo kobalto tankiojoje heksagoniniame Co ir mažų  $\text{Co}_3\text{W}$  kiekių, kurių taip pat heksagininė struktūra. Taip pat galima teigti, kad ir „amorfinių“, nanokristalinių lydinių atveju ( $\text{W kiekis} > 23 \text{ at. \%}$ ) susidaro kelių fazių mišinys.

Nors difrakcijos spektrų „amorfinis“ maksimumas gali suteikti mažai informacijos apie fazę, tačiau kai mėginys yra nesudėtingos cheminės sudėties (tik vienas ar du elementai), smailės  $2\Theta$  kampas suteikia informacijos apie mažiausią atstumą  $x_m$  tarp dviejų gretimų atomų

$$x_m = \frac{1.23\lambda}{2 \sin \Theta_m}, \quad (65)$$

čia  $\Theta_m$  – amorfino maksimumo difrakcijos kampas,  $\lambda$  - rentgeno spindulių bangos ilgis (mūsų atveju  $1.54183 \text{ \AA}$ ).

Priimant, kad šios amorfinės ar nanokristalinės dalelės yra tankiausios struktūros, tuomet mažiausias atstumas yra tarp dviejų sudedamųjų dalių (Co ir W)  $x_m$  išreiškiamas [133]:

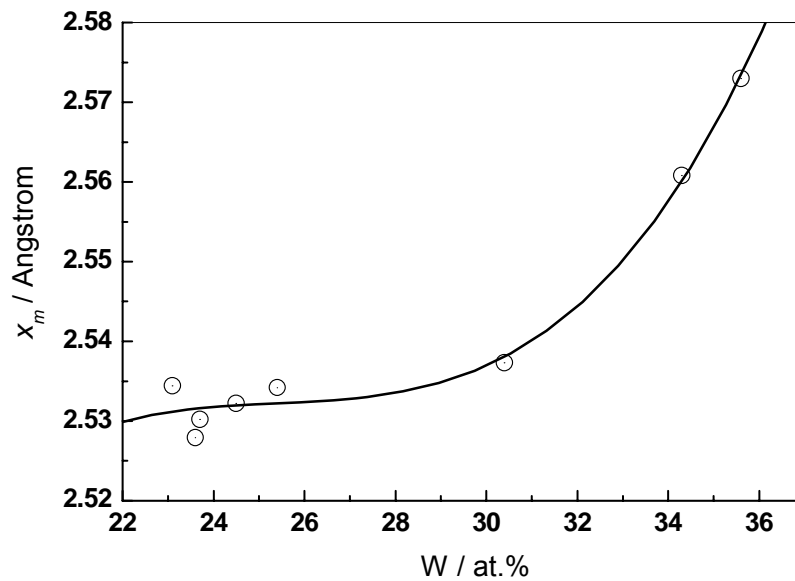
$$x_m = 2[r_{Co} + (r_W - r_{Co}) \cdot X_W], \quad (66)$$

čia  $r_{Co}$  – atominis Co spindulys,  $r_W$  – atominis W spindulys,  $X_W$  – W atominė dalis lydinyje.

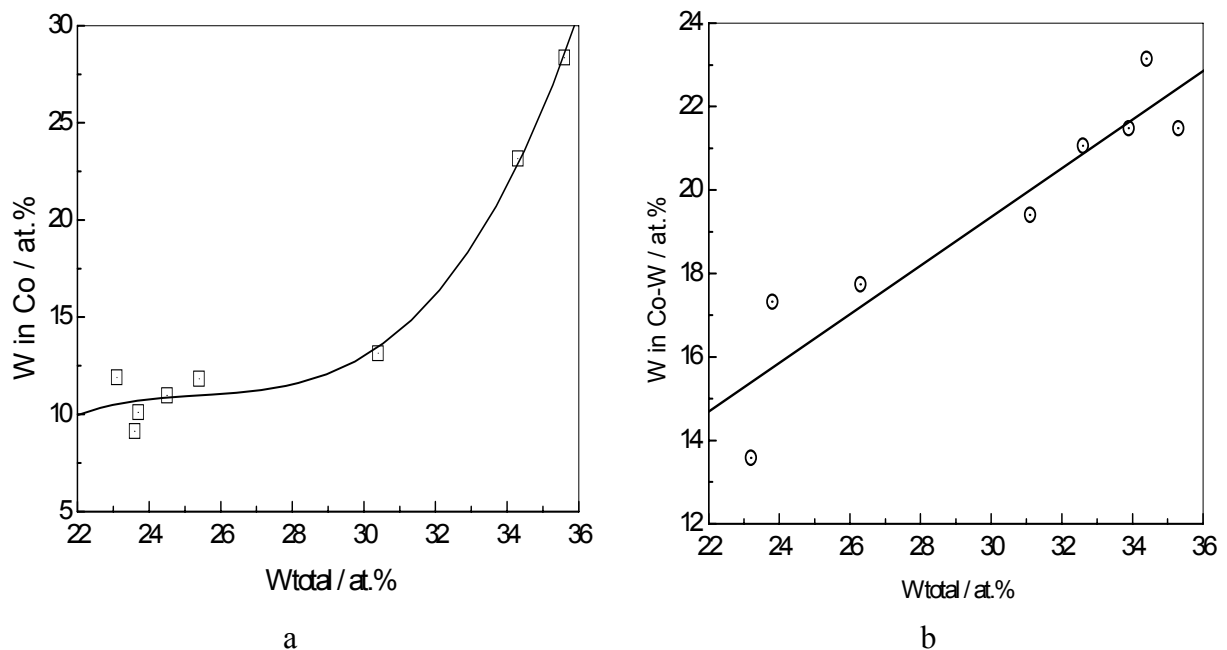
Iš Co-W lydinių difrakcijos spektrų pagal (65) lygtį apskaičiuota  $x_m$  priklausomybė nuo bendro W kiekio dangose yra pavaizduota 48 paveiksle.

Po to W fazės dalis ( $X_W$ ) CoW lydinyje apskaičiuojama iš (66) lygties priimant, kad  $r_{Co} = 1.253 \text{ \AA}$  ir  $r_W = 1.3705 \text{ \AA}$ , ir pateikta 49 pav. Kaip matyti iš šio pav., W dalis CoW lydinyje, apskaičiuota iš (66) lygties, yra maža ir siekia apie  $8 - 12.5 \text{ at. \%}$  palyginus su visu W kiekiu lydinyje  $22 - 28 \text{ at. \%}$ . ir tai nurodo W kieto tirpalo kobalte formavimąsi iki pat W tirpumo ribos kobalte, kuri siekia  $12 - 14 \text{ at. \%}$ . Toliau didėjant bendram W kiekiui, W fazės dalis pradeda didėti iki  $25 - 28 \text{ at. \%}$ . Esant dar didesnėms reikšmėms pradeda formuotis intermetalidas  $\text{Co}_3\text{W}$ . Toks intermetalidas egzistuoja ir impulsine srove gautose dangose iš tirpalo (impulso trukmė  $< 0.5\text{s}$ ), kurio pH 6,7. Gautų dangų  $\text{Co}_3\text{W}$  kristalinės gardelės parametrai ( $a = 5.121$ ;  $c = 4.157 \text{ \AA}$ ) skiriasi

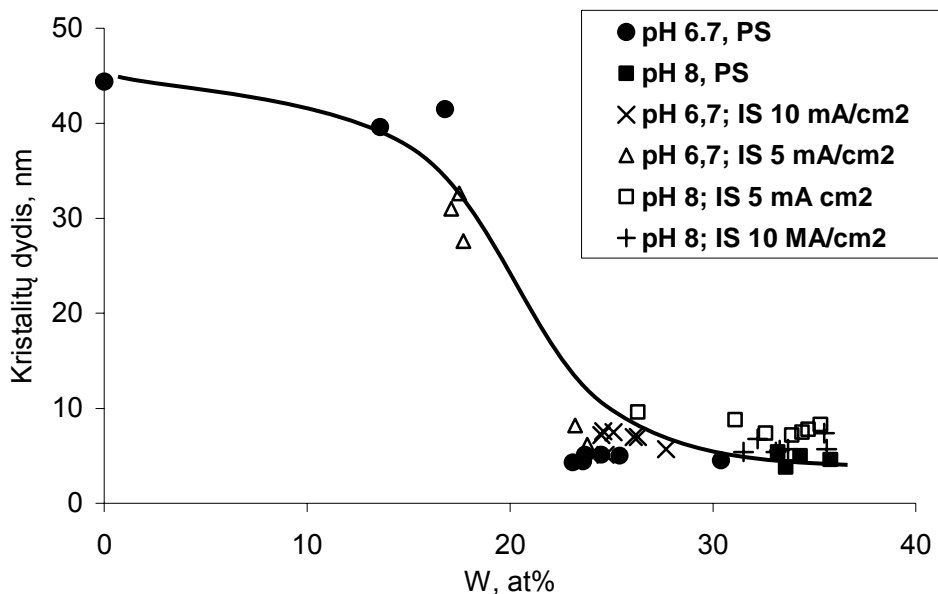
nuo JCPDS standarto (kortelės Nr. 65-3520) gardelės parametru:  $a = 5.130$ ;  $c = 4.128$  Å. Tai gali būti dėl nukrypimų nuo stechiometrinės intermetalido junginio sudėties.



**48 pav.** Vidutinio mažiausio atstumo tarp atomų amorfiniuose CoW lydiniuose priklausomybė nuo bendro W kiekio dangoje.



**49 pav.** W dalis CoW amorfiniuose lydiniuose priklausomybė nuo viso W kiekio lydinyje: **(a)** lydiniams, nusodintiems pastovios srovės režime; **(b)** lydiniams, nusodintiems impulsinės srovės režime.



**50 pav.** Co-W lydinių kristalitų dydžio priklausomybė nuo W kiekio lydinyje esant įvairioms elektronusodininimo sąlygoms. Žymėjimai: „PS“ – pastovi srovė; „IS“ – impulsinė srovė. Skaičiai –  $i_{avf}$ , nurodyta mA/cm<sup>2</sup>.

Rentgeno difrakcijos spektrų smailių plotis susijęs su kristalito dydžiu, ir apskaičiuojamas pagal Šerero formulę (50) – žr. 37 psl. Apskaičiuotieji kristalitų dydžiai pateikiami 50 pav. Kaip matyti, kristalitų dydis nepriklauso nuo lydinio gavimo būdo, bet priklauso nuo lydinio sudėties: didėjant W kiekiui lydinyje kristalito dydis mažėja nuo 45 nm (kristalinės dangos) iki 4-6 nm (nanokristalinės arba „amorfinės“ dangos). Šis mažėjimas yra staigus ir žymus kristalitų dydžio mažėjimas stebimas, kai W kiekis lydinyje yra 20-23 at.%, t.y. kai ima dominuoti Co<sub>3</sub>W intermetalido struktūra.

Gaunamų metalų arba lydinių kristalitų dydžiai yra svarbūs, kai elektrochemiškai šablonuose formuojamos nanostruktūros – nanovielos, nanovamzdeliai, kiti mikroįrenginiai [67, 98], nes šiais atvejais reikia nusodintu metalu pilnai užpildyti šablonuose ertmes, kurių matmenys dažnai yra manometrų eilės. Todėl gauti nanokristaliniai Co-W lydiniai potencialiai gali būti naudojami šiems tikslams.

### 3.3. Co-Mo ir Co-Mo-P elektronusodinimas iš silpnai rūgštinių elektrolitų

Šiame skyriuje toliau aprašytas tyrimas atliktas turint omenyje potencialų Mo lydinių su Co pritaikymą mikrotechnikoje, mikromechanikoje ir nanodarinių elektrocheminiam formavimui. Mikromelektromechaninės sistemos (MEMS) yra mikro įrenginiai ar sistemos, kuriose yra sujungtos elektroniniai ir mechaniniai elementai. Šios sistemos gali būti naudojamos jutikliuose, kontroliuoti ar paleisti mikroįrenginius bei veikti individualiai ar sąveikauti įrenginyje su makro elementais. MEMS technologijos gali būti jungtimi tarp skaitmeninio tinklo ir fizinio pasaulio. Jie gali būti naudojami gaminant „protingus“ jutiklius ir pavaras sujungtas su mikroelektronika.

Iš esmės kiekvienas metalas ar lydinys, kuris gali būti elektrochemiškai nusodinamas, yra potenciali medžiaga trijų dimensijų MEMS elementams gaminti. Kadangi MEMS yra sudėtingi daugiasluoksniai įrenginiai, gaunami per kelias nuoseklias gamybinės operacijas, todėl šablonuose elektrochemiškai formuojamiems dariniams naudojamos medžiagos ir procesai turi būti derinami su kitais technologiniais procesais. Šablonų gamyboje naudojami įvairūs fotorezistai, kurie yra patvarūs tik tam tikromis sąlygomis. Pvz., MEMS sistemoms dažnai naudojamas fotorezistas AZ4562 (Hoechst), kuris stabilus iki 50 °C ir tik neutralioje arba rūgštinėje terpėje.

Todėl tyrimai buvo atliekami esant kambario temperatūroje elektrolituose, kurių pH buvo keičiamas 3÷6 intervale.

Elektronusodinimas buvo vykdomas iš šių elektrolitų:

Tirpalas 1: CoSO<sub>4</sub> (0,3 mol/l) + Na<sub>3</sub>Citr. (0,2 mol/l) + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0,005 mol/l);

Tirpalas 2: CoSO<sub>4</sub> (0,3 mol/l) + Na<sub>3</sub>Citr. (0,2 mol/l) + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0,012 mol/l);

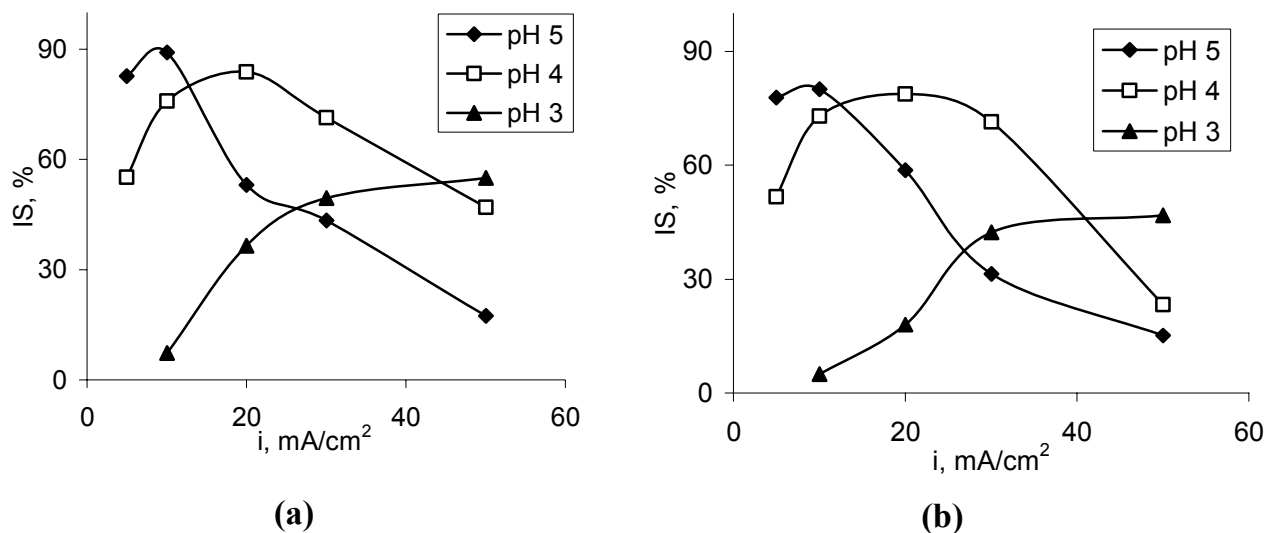
Tirpalas 3: CoSO<sub>4</sub> (0,3 mol/l) + Na<sub>3</sub>Citr. (0,2 mol/l) + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0,012 mol/l)+ NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (0,1 mol/l);

Tirpalas 4: CoSO<sub>4</sub> (0.3 mol/l) + Na<sub>3</sub>Citr (0.2 mol/l).

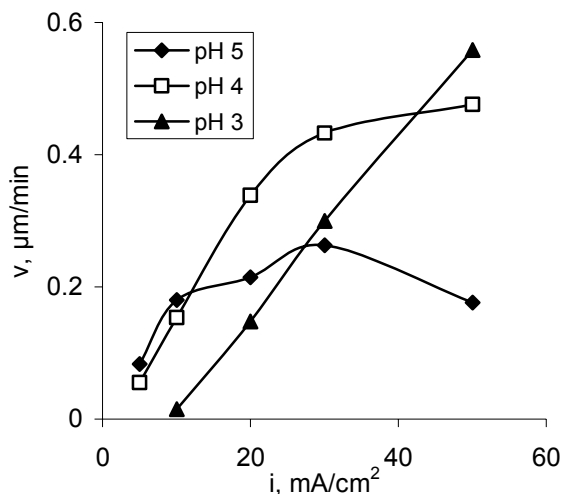
### 3.3.1. Co-Mo lydinio elektronusodinimo tyrimai

Kaip priklauso Co-Mo lydinių išėiga pagal srovę (IS) ir dangos augimo greitis (v) parodyta 51 ir 52 pav., o palyginimui 53 pav. pateikiamos atitinkamos gryno Co dangos elektrocheminio augimo priklausomybės. Kaip matyti, Co-Mo dangų nusėdimo greitis yra žymiai mažesnis, matomai dėl mažesnio vandenilio viršįtampio ant Mo turinčių elektrodų. Taip pat yra akivaizdu, kad tiriamieji tirpalai turės didelę išbarstomąją galią, nes plačiame užduotų srovės tankių intervale išėiga pagal srovę krenta didinant srovės tankį, kai pH 4 ir 5 (51 pav.).

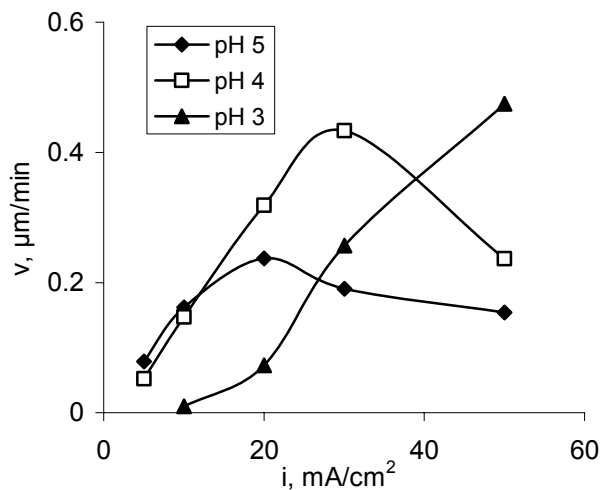
Elektronusodinimo potencialo neigiamėjimas apie 0,1 – 0,15V yra akivaizdus esant didesniems srovės tankiams ir elektronusodinimo pradžioje (žr. 54 pav.). Elektronusodinimo potencialo pakitimo priežastis gali būti Mo kiekio padidėjimas po to, kai vario pagrindas pasidengia pirmaisiais Co-Mo lydinio sluoksniais. Po to elektronusodinimo potencialas tampa pakankamai stabilus, ir tai sąlygoja Co-Mo lydinio sudėties vienodumas per visą lydinio sluoksnio storį.



**51 pav.** Srovės tankio įtaka Co-Mo išėigai pagal srovę (IS) esant skirtingiems pH: **(a)** tirpalas 1; **(b)** tirpalas 2.

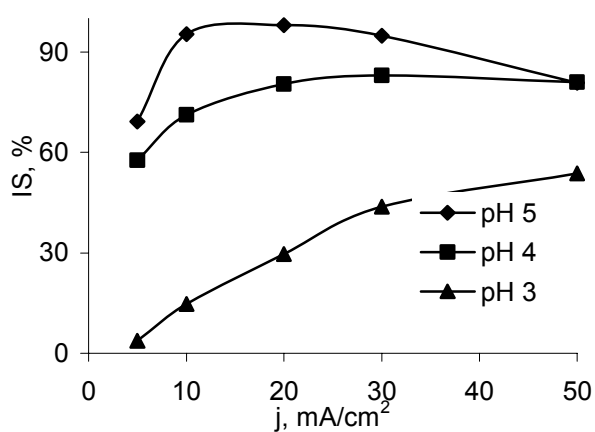


(a)

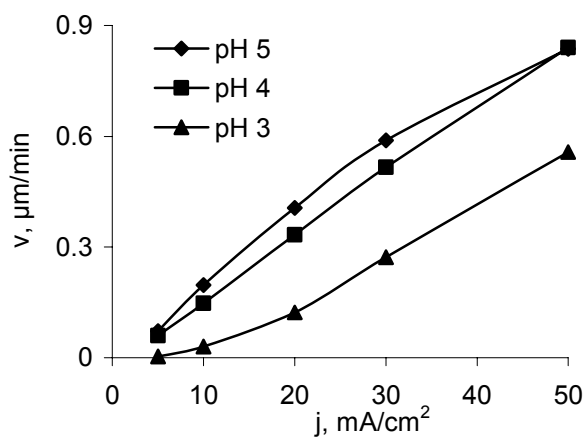


(b)

**52 pav.** Srovės tankio įtaka Co-Mo nusodinimo greičiui ( $v$ ) esant skirtingiems pH: **(a)** tirpalas 1; **(b)** tirpalas 2.

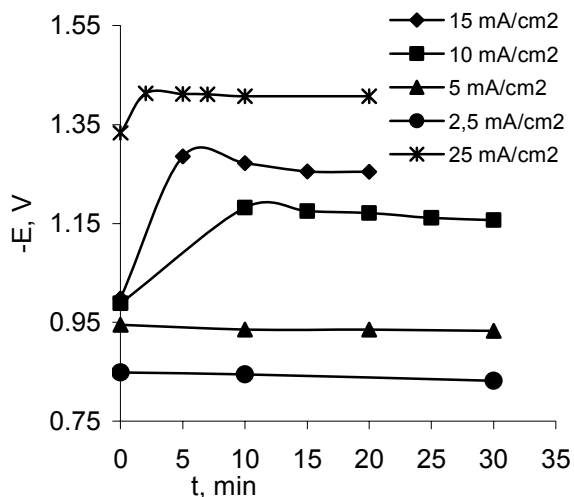


(a)

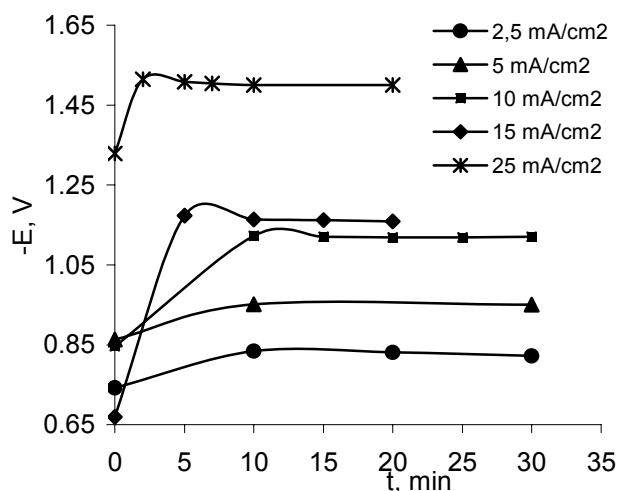


(b)

**53 Pav.** Srovės tankio įtaka gryno Co išėigai pagal srovę (a) ir nusodinimo greičiui (b) esant skirtingiems tirpalo pH.



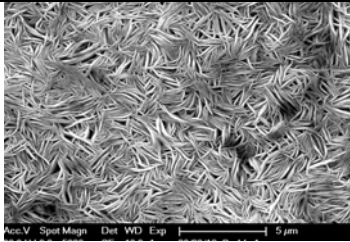
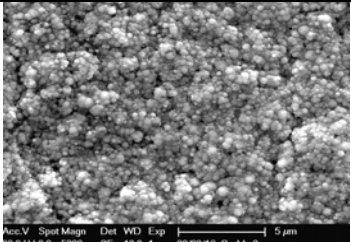
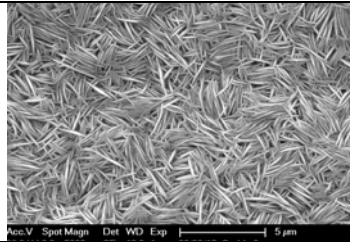
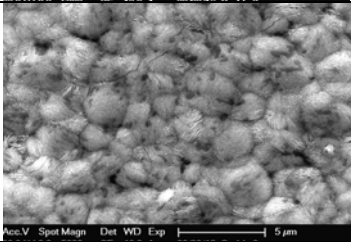
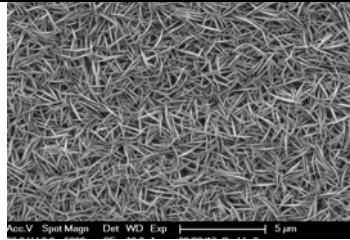
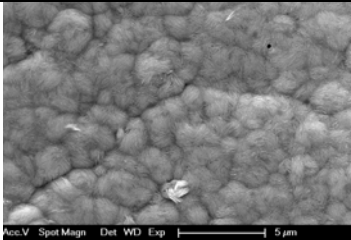
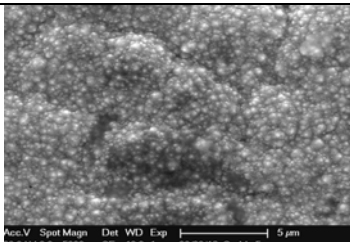
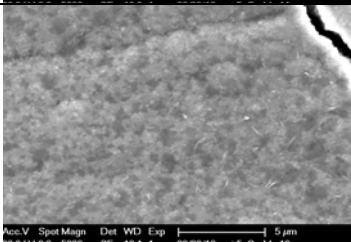
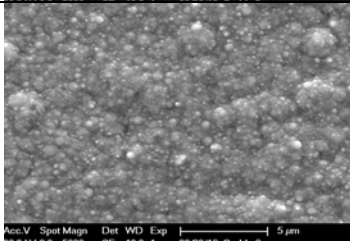
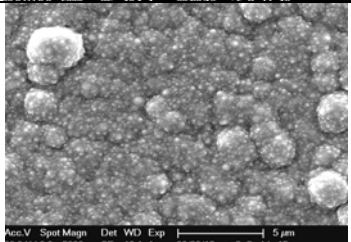
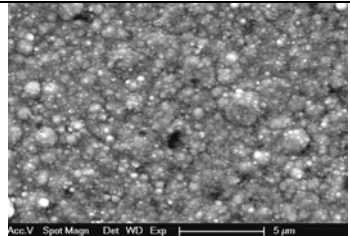
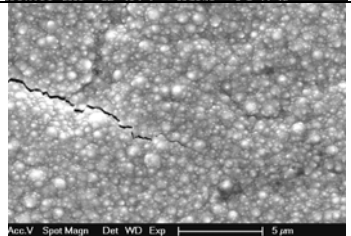
(a)



(b)

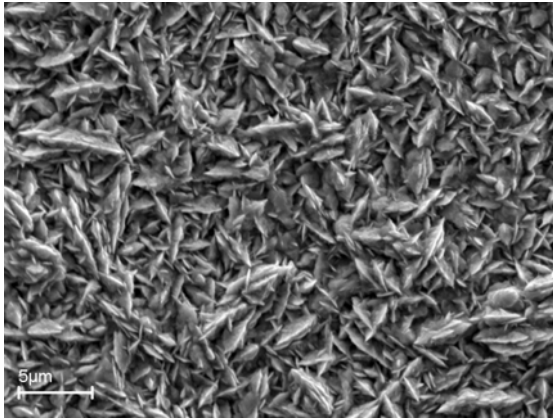
**54 Pav.** Co-Mo lydinio elektronusodiniimo potencialo kitimas elektrolizės metu tirpale 1 (a) ir tirpale 2 (b); elektrolitų pH 4.

Taip pat buvo atliekami dangų morfologijos, sudėties ir struktūros tyrimai. 55 pav. pateikta gautų dangų morfologija, iš kurių Mo kiekio įtaką morfologijai. Padidinus pH nuo 3 iki 5 padidėja ir Mo kiekis nuo 0,4 iki 4,9 at.% (1 tirpalas). Ta pati tendencija yra ir 2 tirpale kuriame natrio molibdato koncentracija yra didesnė, ir tai įtakoja didesnius Mo kiekius lydiniuose. Kai pH 5 ir rovės tankiai maži, Mo kiekiai lydinyje taip pat yra maži, ir gaunamos adatų pavidalo paviršius (55 pav., 1 tirpalas). Tokios morfologijos Co-Mo dangos gali būti naudingos elektrodų vandenilio generatoriams gamyboje. Kai nusodinimas vyksta esant didesniems srovės tankiams, paviršius tampa lygesnis net ir esant mažam Mo kiekiui lydinyje (pH 4, 1 tirpalas). Padidinus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  koncentraciją iki 0,0012 mol/l, lygus paviršius gaunamas ir esant mažiems srovės tankiams, kai susidaro lydiniai, turintys mažai Mo (55 pav. 2 tirpalas). Pažymėtina, kad gautų CoMo lydinių adatinė struktūra yra panaši į gryno Co, nusodinto iš citratinių tirpalų struktūrą (56 pav.).

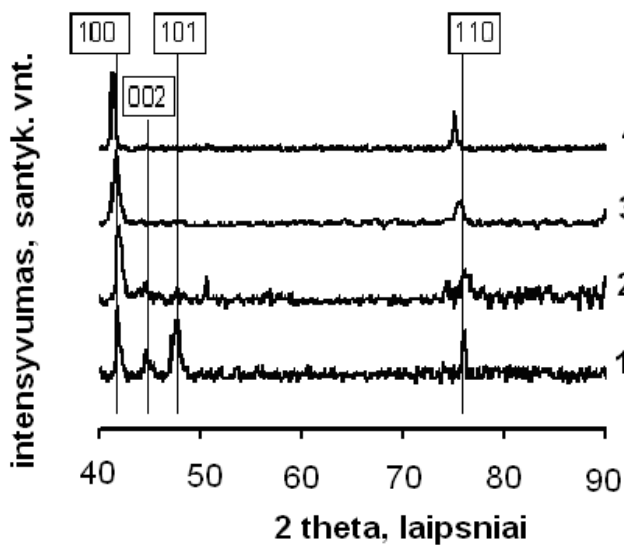
pH	$i$ , mA/cm <sup>2</sup>	Tirpalas 1		Tirpalas 2	
			<i>Mo kiekis,</i> <i>at. %</i>		
5	2,5		4,9	11,4	
5	5		3,6	8,1	
4	2,5		1,6	3,9	
4	5		1,8	5,3	
3	12,5		0,7	0,8	
3	25		0,4	1,0	

**55 pav.** SEM nuotraukos ir Mo kiekis Co-Mo lydinyje nusodintame iš Tirpalų 1 ir 2 esant skirtingiems pH ir srovės tankiams.





**56 pav.** Gryno Co, nusodinto iš citratinio tirpalo, SEM nuotrauka.



**57 pav.** Gryno Co (nusodinto esant 5 mA/cm<sup>2</sup>) ir Co-Mo lydinių nusodintų iš citratinų tirpalų Rentgeno spindulių difrakcijos spektrai. Tiesėmis pažymėtos smailes, atitinkančios heksagonalinio Co struktūrą (pagal JCPDC duomenų bazę). 1 – elektrochemiškai nusodintas Co, 2 – Co-1,8 at.% Mo, 3 – Co-4,9 at.% Mo, 4 – Co-9,8 at.% Mo.

Kaip matyti iš Rentgeno spindulių difrakcijos spektrų, parodytų 57 pav., priešingai nei Co-W lydinių atveju, Co-Mo lydinių struktūra artima heksagoninio Co struktūrai. Gautos Co-Mo XRD smailės gali būti priskiriamos dominuojančiai Co heksagoninei struktūrai {100} bei {110}. Kai Mo kiekiai lydinyje yra didesni (9,8 at%) XRD smailės pasislenka mažesnių kampų pusę, ir tai susiję su padidėjusiu tarplokštuminiu atstumų gardelėje nuo 2,16 Å (grynam Co) iki 2,18 Å (Co-9,8 at.% Mo) {100} struktūrai, bei nuo 1,25 Å (grynam Co) iki 1,26 Å (Co-9,8 at.% Mo) {110} struktūrai (žr. (49) lygtį). Gali būti ir taip, kad gauti CoMo lydiniai sudaro savitą struktūrą, ir pagal JCPDC duomenų bazę tokių lydinių stechiometrija yra Co<sub>3</sub>Mo. Tačiau gautų Co-Mo lydinių difrakcijos smailių padėtis yra pasislinkusi daugiau nei vienu laipsniu nuo padėties, būdingos Co<sub>3</sub>Mo intermetaliniams lydiniams. Tokie Co

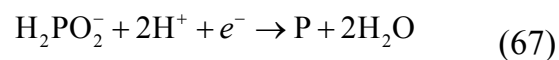
kietieji tirpalai  $\text{Co}_3\text{Mo}$  fazėje nesusidaro kai Mo kiekis lydinyje yra mažiau 10 at. %, ir formuojasi Co ir Mo kietafaziai mišiniai.

Kaip parodyta 57 pav., Co ir elektronusodintų Co-Mo lydinių Rentgeno difrakcijos smailių plotis yra panašus, todėl šių metalų dalelių dydis galėtų būti artimas gautoms gryno Co dalelių dydžio reikšmėms, t.y. apie 40 nm.

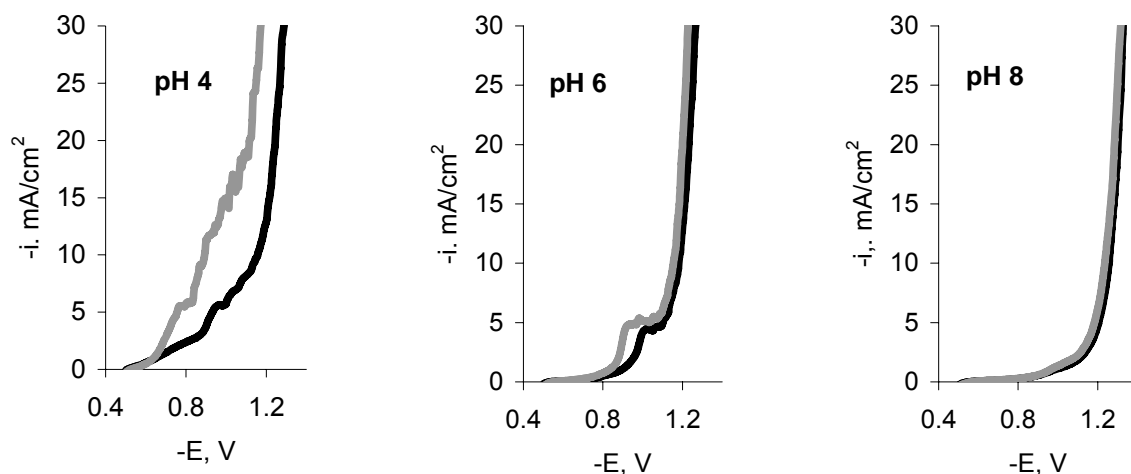
### 3.3.2 Co-Mo-P lydinio elektronusodinimo tyrimas

Vandenilio viršitampis ant Mo ir Mo turinčių lydinių yra mažesnis nei W ar W turinčių lydinių, todėl išeiga pagal srovę ir nusodinimo greitis Mo turintiems lydiniam yra mažesnis nei atitinkamiems W turintiems lydiniam. Todėl, kaip pažymėta literatūrinėje dalyje, kai kuriais atvejais Mo lydinių elektronusodinimui yra naudojamos medžiagos, kurios padidina lydinio nusodinimo greitį. Nusodinimo greičio padidinimas yra svarbus nusodinant šablonuose arba porėtose membranose, kur yra didelis ertmių tankis. Šiam tyrimui kaip pagreitinanti nusodinimą medžiaga buvo pasirinktas natrio hipofosfitas, nes nedidelio fosforo kiekio įsiterpimas į lydinį neturi tokos paviršiaus morfologijai ir korozijos savybėms, net jei fosforo įsiterpimas ir sumažina Mo kiekį lydinyje [126].

$\text{NaH}_2\text{PO}_2$  įtaka poliarizacijai esant skirtingiems pH yra parodyta 58 pav., iš kurio matyti, kad  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  poveikis yra labiau pastebimas esant mažesnėms pH vertėms matomai dėl lengviau vykstančios hipofosfito jono redukcijos rūgštinėje terpėje [134]



Be to, ir P įsiterpimas į lydinį, keičia Co ir Mo sąsėdos kinetiką. Panašus efektas buvo gautas elektronusodinant trinarius ir keturnarius W lydinius su Co, Ni ir P [116].

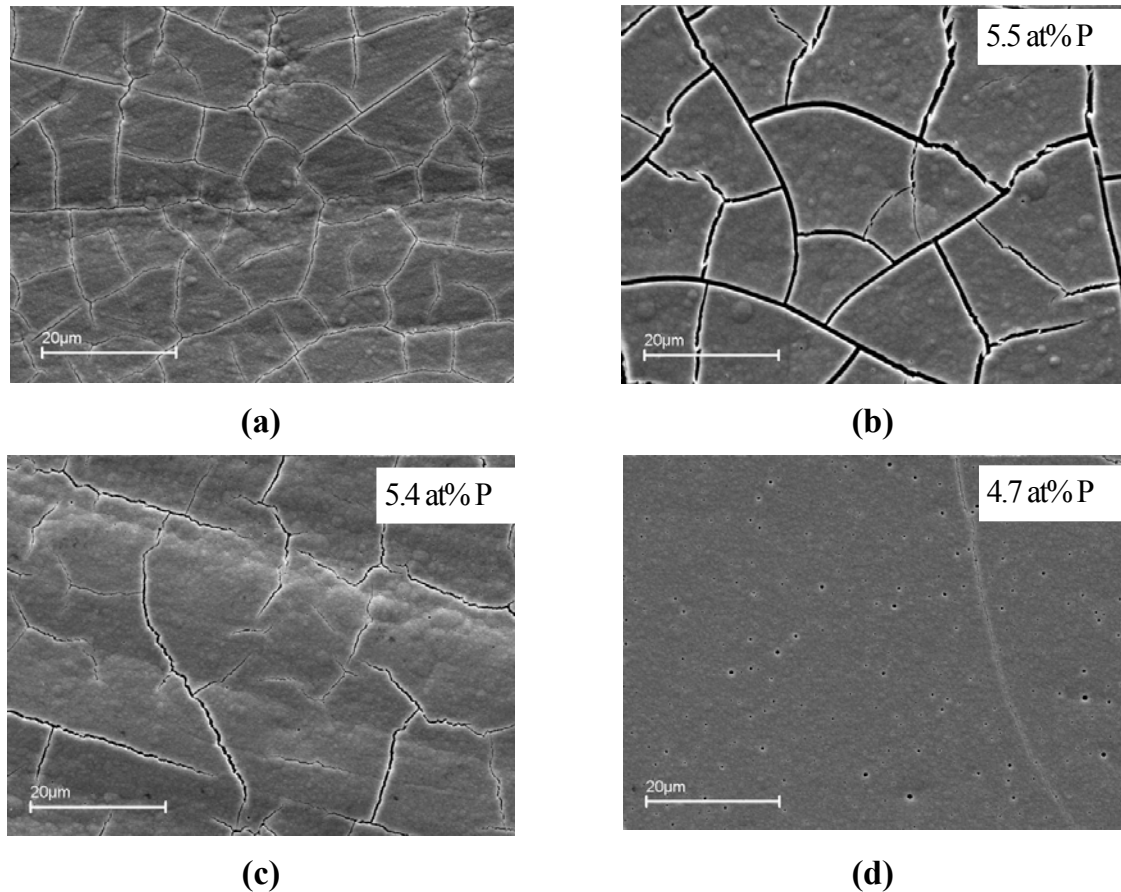


**58 pav.** Tirpalo 2 be  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (juodos kreivės) ir Tirpalo 3 su  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (pilkos kreivės) poliarizacinės kreivės ant Co elektrodo esant skirtingiems pH. Potencialo skleidimo greitis  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Rūgštiniuose tirpaluose esant srovės tankiui  $4\text{-}5 \text{ mA/cm}^2$ , poliarizacinėse kreivėse pastebimas persilenkimas. Šio persilenkimo priežasties nustatymui reikia papildomų tyrimų. Jei šis persilenkimas būtų siejamas su ribine difuzinės srove, tai esant  $\text{Co(II)}$  koncentracijai  $0,3 \text{ mol/l}$ , difuzijos ribinės srovės tankis turėtų būti  $45\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$ , t.y. maždaug 10 kartų didesnis. Preliminarūs elektrocheminio impedanso spektrometrijos tyrimai taip pat nerodo lėtos difuzijos stadijos, nes EI spektruose nėra difuzijos impedanso. Labiausiai tikėtina, kad to priežastimi gali būti besiredukuojančio junginio tarpinio produkto adsorbicija, ir dėl to blokuojama dalis paviršiaus. Visais atvejais srovė yra didesnė esant  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , ir tai palanku nusodinant metalus šablonų ertmėse, kai jų užpildymas trunka ilgai. Reikia pažymėti, kad esant pH 4, gautų dangų kokybė yra blogesnė esant didesnėms pH vertėms. Apibendrinant nusodinimo parametrų ir hipofosfito įtaką dangoms, gautoms esant elektrolito pH 6, galima padaryti tokias išvadas:

- Fosforo buvimas nusodintame lydinyje nedaro įtakos paviršiaus morfologijai (59 a ir b pav.), bet trikomponenčio lydinio nusodinimo greitis yra žymiai didesnis nei binarinio Co-Mo (7 lentelė);
- Trikomponenčiai Co-Mo-P lydiniai nusodinti impulsinės srovės režime turi mažiau įtempimų ir įtrūkimų, ypač jei nusodinama esant mažoms vidutinės srovės tankio

vertėms (žr. 59 c ir d pav.). Iš 7 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad didėjant P kiekiui lydinyje žymiai sumažėja Mo:Co santykis t.y. Mo kiekis lydinyje sumažėja. Toks pat efektas buvo pastebėtas ir nusodinant trikomponenčius W lydinius su P, Co ir Ni, tai yra paaiškinama paviršiaus blokavimu su absorbuotomis  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dalelėmis, kurios blokuoja galimas paviršiaus vietas Mo ar W dalelėms [116].



**59 pav.** Co-Mo (a) ir Co-Mo-P (b-d), gautų iš tirpalo 3 esant pH 6, paviršiaus SEM nuotraukos. Nusodinimo sąlygos ir pilna gautų lydinių sudėtis pateikta 7 lentelėje.

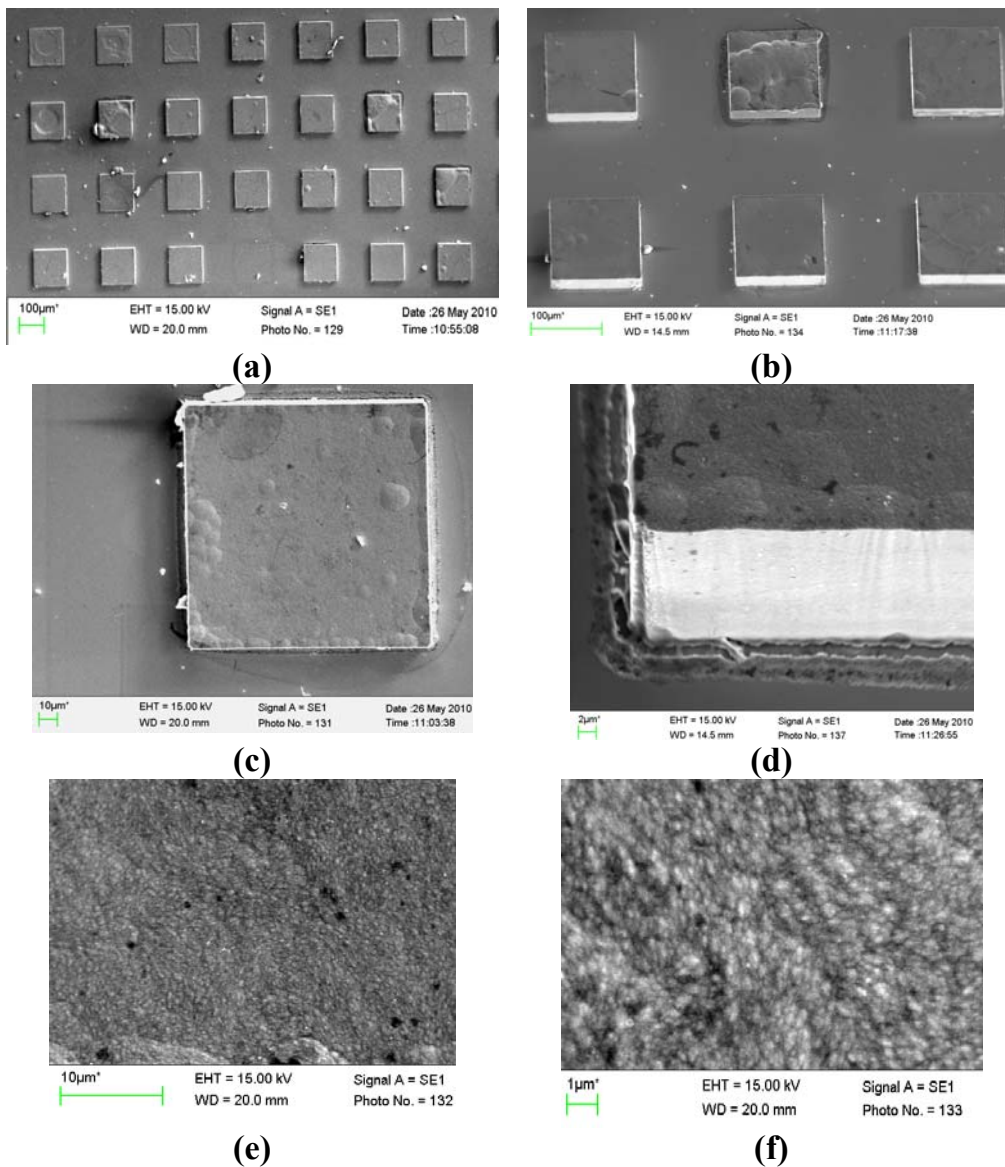
**7 lentelė.** Co-Mo ir Co-Mo-P lydinių nusodinimo iš tirpalo 3 parametrai ir gautų lydinių sudėtys.

Mėginys	pH	$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}$ mol/l	$i_{\text{avg}}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$i_p$ , mA/cm <sup>2</sup>	$t_{\text{ON}}$ , s	$t_{\text{OFF}}$ , s	$v$ , μm/min	Sudėtis at.%		
								Co	Mo	P
a	6	0	4	-	Pastovi srovė	0	0,170	73,9	26,1	-
b		0,1	4	-	Pastovi srovė	0	0,287	81,9	12,6	5,5
c			4	12	5	10	0,226	86,1	8,5	5,4
d			1,3	4	5	10	0,141	87,7	7,6	4,7

### 3.3.3. Co-Mo-P elektrocheminis nusodinimas šablonuose

Šiame tyrime elektrocheminis nusodinimas vyko ant vario pagrindo uždėtame fotorezisto šablone. Šis šablonas turi 100 x 100  $\mu\text{m}$  dydžio ir 20  $\mu\text{m}$  gylio ertmes. Co-Mo-P lydinys buvo dengiamas iš elektrolito, kurio pH 6, žemo dažnio impulsine srove, kad paūžės metu iš kiaurymių pasišalintų besiskiriančio vandenilio burbuliukai; vidutinis srovės tankis  $i_{avg} = 4 \text{ mA/cm}^2$ , impulso srovės tankis  $i_p = 12 \text{ mA/cm}^2$  ir  $t_{ON}/t_{OFF} - 5\text{s}/10\text{s}$ . Šios sąlygos atitinka nusodinimo ant plokščių pavyzdžių gautus rezultatus (59 c pav., ir 7 lentelėje pavyzdys „c“).

Apie šablono užpildymo Co-Mo-P lydinių kokybę buvo sprendžiama iš SEM nuotraukų, gautų po fotorezisto nutirpdyto karštame dimetilforamido tirpale. Jos pateiktos 60 pav., iš kurių matyti, kad užpildymas yra tolygus, gautų dangų storis yra vienodas (60 a ir b pav.); paviršius yra plokščias ir sudarytas iš gražių kristalinių (60 c-f pav.). Lydinio sudėties tolygumas buvo nustatomas matuojant jo sudėtį skirtingose vietose. Duomenys parodo, kad gauto lydinio sudėtis (at. %) yra Co-9,3Mo-3,5P, o duomenų išsibarstymas nuo nustatytų vidutinių verčių neviršija  $\pm 5\%$ .



**60 pav.** Šablono užpildymo elektronusodinamu Co-Mo-P lydiniumi SEM nuotraukos: (a) didelio fragmento, (b, c ir d) detalesnės užpildytų ertmių nuotraukos, (e ir f) paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos. Didinimas didėjo nuo (a) iki (f).. Gauto lydinio sudėtis Co-9,3 at.% Mo-3,5 at.% P.

### 3.4. Vandenilio skyrimasis ir Ni bei Co lydinių su W ir Mo korozija

W ir Mo lydiniai su geležies grupės metalais pasižymi palyginus mažu vandenilio viršįtampiu. Šių lydinių korozija vyksta esant vandenilio depoliarizacijai, ir esant korozijos potencialui tiek vandenilio skyrimosi reakcijos, tiek anodinės reakcijos srovių tankių absoliutinės vertės yra lygios. Tai gali nulemti didelį šių lydinių korozijos greitį, nes W ir Mo lydiniai su geležies grupės metalais praktiškai

nesipasyvuoja vandeniniuose tirpaluose (1.4 skyrius). Todėl šio tyrimo tikslas yra iširti sąryšį tarp Co-W ir Ni-Mo lydinių vandenilio skyrimosi greičio ir korozinių savybių. Tyrimui pasirinkti šie lydiniai dėl to, kad šių lydinių dangos gaunamos labai lygios nenaudojant jokių papildomų priedų, ir jie turi didžiausias potencialias praktinio panaudojimo galimybes.

Co-W lydinių elektronusodinimui buvo naudojamas 0,2 mol/l  $\text{CoSO}_4$ +0,2 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0,04 mol/l  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ +0,25 mol/l  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  +0,65 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  tirpalas, o Ni-Mo elektronusodinimui - 0,14 mol/l  $\text{NiSO}_4$ + 0,004÷0,04 mol/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ + 0,35 mol/l  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 0,4 mol/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tirpalas.

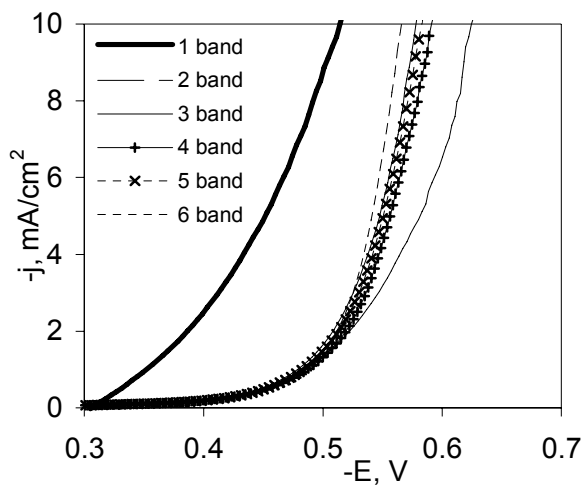
Vandenilio išsiskyrimo ir korozijos tyrimai atlikti 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale. Šiame skyriuje visi potencialai pateikiami standartinio vandenilio elektrodo skalėje.

Tiriamų Co-W lydinių sudėtis ir jų elektronusodinimo sąlygos yra nurodytos 8 lentelėje. Nusodinimo sąlygos buvo parenkamos taip, kad kad W kiekis lydinyje būtų kuo įvairesnis esant panašioms nusodinimo sąlygoms (bandiniai Nr 2 ir 5) arba panašus esant skirtingoms elektronusodinimo sąlygoms (mėginiai Nr. 3 ir 4).

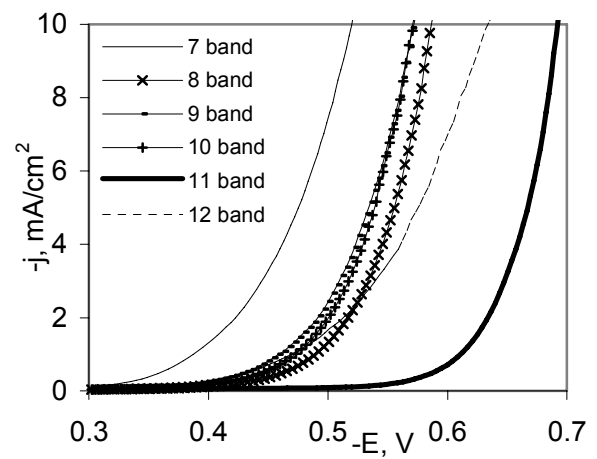
**8 lentelė.** Co-W lydinių elektronusodinimo sąlygos ir sudėtis. “PS” ir “IS” reiškia pastovios srovės ir impulsinės srovės elektronusodinimo režimai atitinkamai.

Bandinio Nr.	Metalas	W kiekis, at%	Elektronusodinimo režimas	Impulso trukmė IS režime, s	Srovės tankis, mA/cm <sup>2</sup>	pH
1	Co (elektrolit.)	0	PS		10	6,7
2	CoW	16,40	PS		3	6,7
3	CoW	17,70	IS	0,01	5	6,7
4	CoW	19,14	IS	0,1	5	6,7
5	CoW	21,20	IS		10	6,7
6	CoW	24,50	IS	0,5	10	6,7
7	CoW	24,56	IS	5	10	6,7
8	CoW	31,09	IS	0,001	5	8,0
9	CoW	33,33	IS	0,5	10	8,0
10	CoW	35,60	IS	0,1	10	8,0
11	W (metalurg.)	100				
12	Co (metalurg.)	0				

Elektrocheminis vandenilio skyrimaši greitis priklauso ir nuo cheminės lydinio sudėties ir nuo elektrodo paviršiaus būsenos. Gautos vandenilio skyrimosi ant Co-W lydinių ir Co bei W poliarizacinės kreivės pateiktos 61 a ir b pav. Kaip matyti, didžiausios vandenilio viršįtampio vertės buvo pasiektos gryniems metalurginiams Co ir W, o mažiausios – Co elektrochemiškai nusodintam iš citratinio – boratinio tirpalo. Vandenilio skyrimosi ant Co-W lydinių poliarizacinės kreivės yra panašios. Tačiau, kaip matyti ir 61 b pav., bandynio Nr. 7, kuris buvo nusodintas žemo dažnio impulsiniu režimu, duomenys yra išsiskiriantys. Tačiau šie rezultatai yra gerai atsikartojantys ir tikėtina, kad tai susiję su struktūriniais gautų lydinių ypatumais, bei reikalauja tolesnių tyrimų.

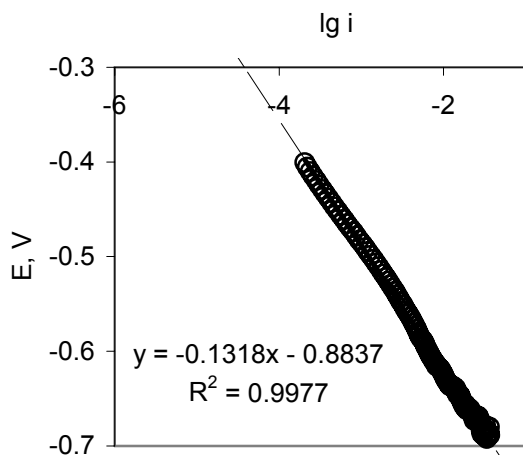


(a)

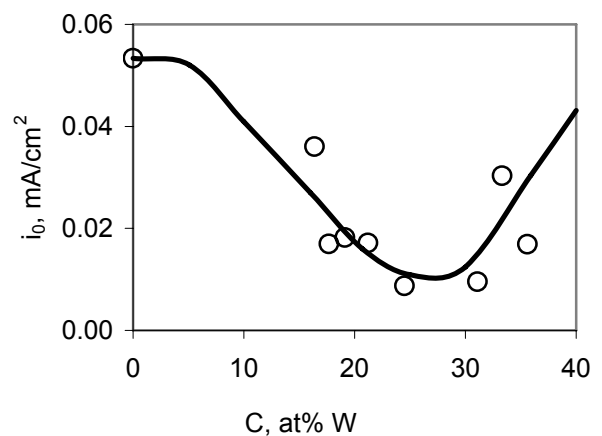


(b)

**61 pav.** Co-W lydinių bei grynų Co ir W katodinės poliarizacinės kreivės 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale: (a) 1-6 mėginams, ir (b) 7-12 mėginams. Mėginių aprašymai pateikti 8 lentelėje.



**62 Pav.** Tafelio koeficientų nustatymo pavyzdys.



**63 pav.** Vandenilio mainų srovės tankio priklausomybė nuo W kiekio Co-W lydinyje.

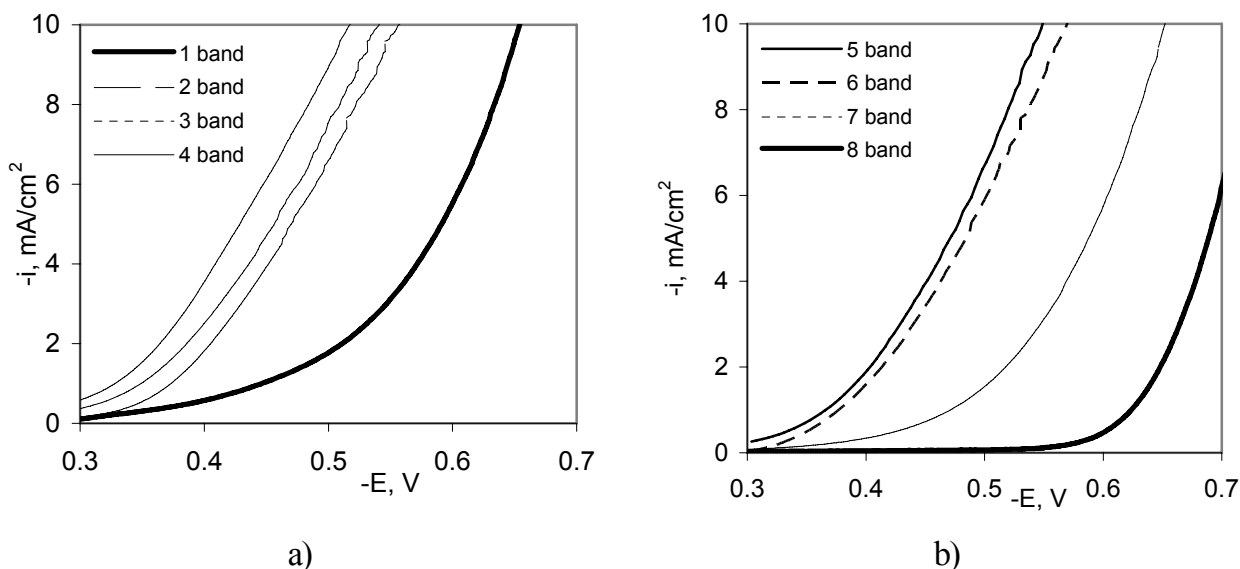


Vandenilio mainų srovės tankių reikšmės buvo nustatytos ekstrapoliuojant Tafelio kreives iki  $H_2/H^+$  sistemos Nernsto potencialo reikšmės, kuri tiriamajame tirpale yra  $-0,298V$ . Grafinio mainų srovės tankio nustatymo pavyzdys pateiktas 62 pav. Gauta, kad Co-W lydiniam Tafelio lygties „b“ koeficiento reikšmės yra  $0,09-0,13V$  srityje. Co-W lydinių mainų srovės tankio reikšmių priklausomybė nuo W kiekio lydinyje pateikta 63 pav. Ši priklausomybė turi minimumą, kai W yra 24-30 at.% W. Ši W kiekio sritis Co-W lydinyje yra pereinamoji nuo polikristalinės struktūros iki nanokristalinės. Jau minėtojo mėginio Nr. 7 duomenys nėra pateikti šiame grafike, vandenilio reakcijos mainų srovės tankis šiam mėginiui žymiai skiriasi nuo kitų ir yra lygus  $0,12 mA cm^{-2}$ .

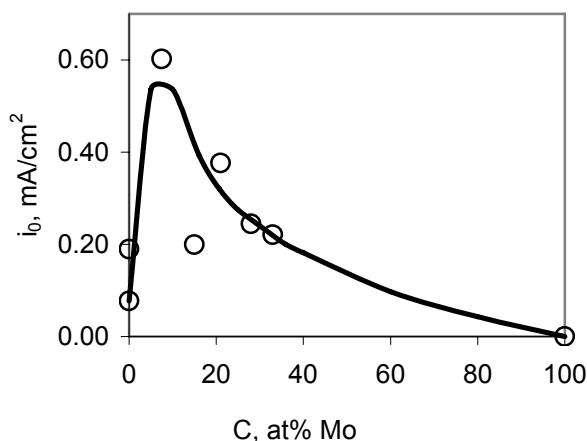
Analogiška tyrimų metodologija buvo pritaikyta ir Ni-Mo lydinių atveju. Tirtų Ni-Mo lydinių sudėtys pateiktos 9 lentelėje. Kaip parodyta 64 a ir b pav., visi gryni nikelio (metalurginio ir elektrolitinio) bei gryno Mo mėginiai turi didesnę vandenilio viršįtampį nei Ni-Mo lydiniai, t.y. šie lydiniai pasižymi katalitiniu poveikiu vandenilio skyrimuisi, priešingai nei Co-W lydiniai.

**9 lentelė.** Tyrimams naudotų Ni-Mo lydinių sudėtys.

Mėginio Nr.	Metalas	Mo at%
1	Ni (elektrolitinis)	0
2	NiMo	7.5
3	NiMo	15
4	NiMo	21
5	NiMo	28
6	NiMo	33
7	Ni (viela)	0
8	Mo (viela)	100



**64 pav.** Ni-Mo lydinų bei gryną Ni ir Mo polarizacinės kreivės 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale: (a) 1-4 mėginiais ir (b) 5-8 mėginiais. Mėginių aprašymai pateikti 9 lentelėje.

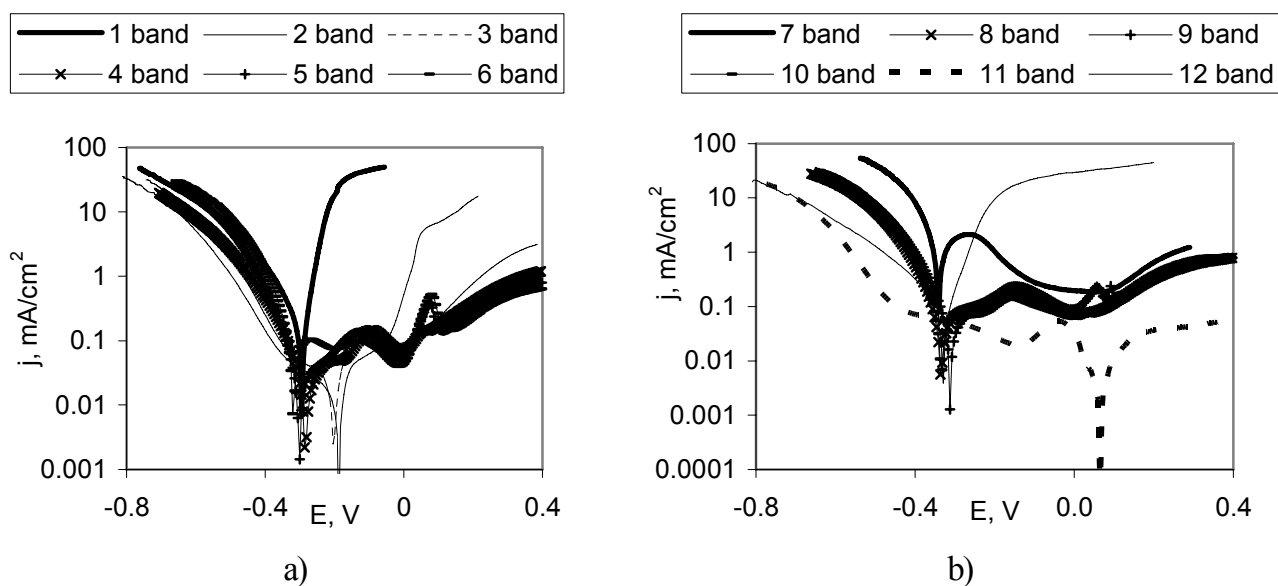


**65 pav.** Vandenilio mainų srovės tankio priklausomybė nuo Mo kiekio Ni-Mo lydinyje.

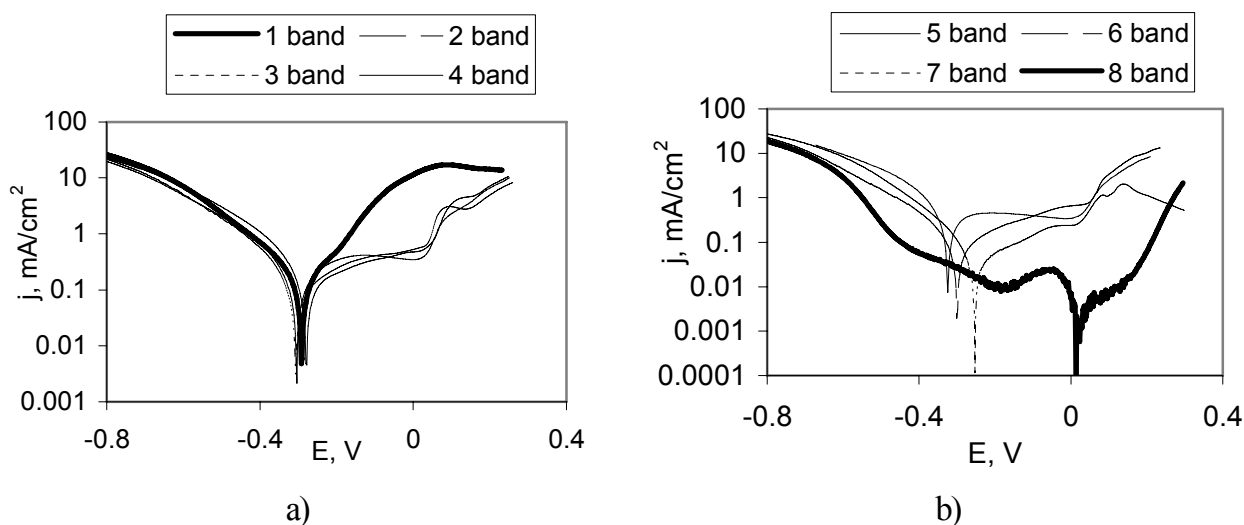
Kaip matyti iš pateiktų 63 ir 65 pav. rezultatų, Ni-Mo lydinų vandenilio mainų srovės tankiai yra žymiai aukštesni nei Co-W lydinų nežiūrint į tai, kad Tafelio lygties „b“ koeficientų reikšmės šiek tiek didesnės - jų vertės yra 0,11-0,15V intervale. Vandenilio mainų srovės priklausomybė nuo Mo kiekio lydinyje turi maksimumą, kai Mo kiekis lydinyje yra 5-8 at.%, t.y. šie lydiniai pasižymi didžiausiu katalitiniu aktyvumu vandenilio išsiskyrimui. Tokios sudėties Ni-Mo lydinys turi polikristalinę struktūrą [79], o vandenilio mainų tankis ant nanokristalinių NiMo lydinų (kai Mo kiekis lydinyje >16-18 at. %) yra mažesnis..

Gautų lydinų korozijos srovė buvo nustatoma iš voltamperometrinių kreivių, ir visos pateiktos 66 ir 67 pav. Kadangi voltamperinės kreivės yra asimetrinės, todėl

nebuvo galima nustatyti atitinkamų lydinų korozijos greičio iš tiesinių kreivių dalių. Šiame tyrime kiekviena poliarizacinės kreivė buvo transformuojama į Allen-Hickling koordinates, ir tai leido nustatyti korozijos greitį naudojant siaurą potencialų sritį. Detaliai šis metodas aprašytas [135]. Įdomu tai, kad abiejų Co-W ir Ni-Mo lydinų korozijos potencialai yra panašūs nepriklausomai nuo lydinio sudėties. Be to, metalurginių metalų korozijos potencialai yra teigiamesni nei elektronusodintų. Korozijos srovių reikšmės pateiktos 10 lentelėje, iš kurios matyti, kad Co-W ir Ni-Mo lydinų korozijos srovės tankiai yra tos pačios eilės.



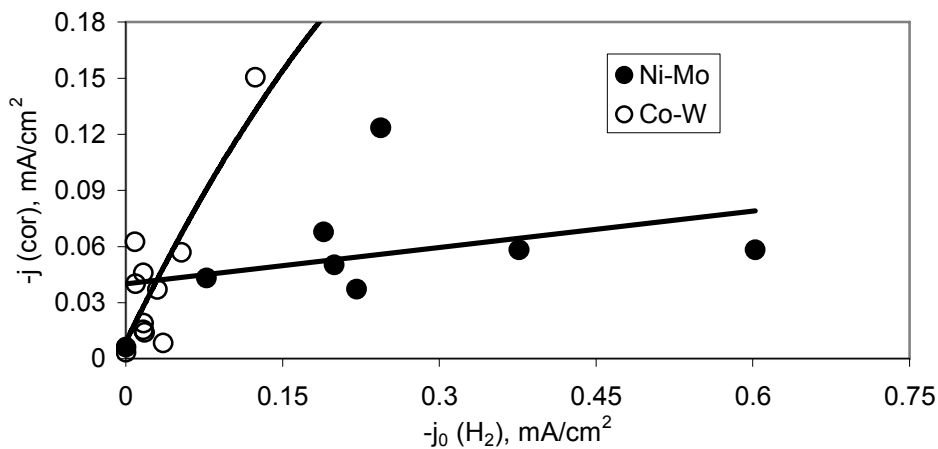
**66 pav.** Co-W, Co ir W poliarizacinės kreivės 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  tirpale: (a) 1-6 mėginams, ir (b) 7-12 mėginams. Mėginių aprašymai pateikti 8 lentelėje.



**67 pav.** Ni-Mo, Ni ir Mo poliarizacinės kreivės poliarizacijos kreivės 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  tirpale: (a) 1-4 mėginams, ir (b) 5-8 mėginams. Mėginių aprašymai pateikti 9 lentelėje.

**10 lentelė.** Elektronusodinimo sąlygos ir Co-W, bei Ni-Mo lydinių sudėtis ir korozijos srovė.

Mėgini o Nr.	Metalas	W kiekis, at%	Korozij os srovė, mA cm <sup>-2</sup>	Mėgini o Nr.	Metalas	Mo kiekis, at%	Korozijos srovė, mA cm <sup>-2</sup>
1	Co (elektrolit.)	0	0,232	1	Ni (elektrolit.)	0	0,068
2	CoW	16,40	0,008	2	NiMo	7,5	0,058
3	CoW	17,70	0,015	3	NiMo	15	0,050
4	CoW	19,14	0,014	4	NiMo	21	0,058
5	CoW	21,20	0,019	5	NiMo	28	0,123
6	CoW	24,50	0,062	6	NiMo	33	0,037
7	CoW	24,56	0,151	7	Ni (metalurg.)	0	0,043
8	CoW	31,09	0,040	8	Mo (metalurg.)	100	0,006
9	CoW	33,33	0,037				
10	CoW	35,60	0,046				
11	W (metalurg.)	100	0,003				
12	Co (metalurg.)	0	0,057				



**68 pav.** Co-W ir Ni-Mo lydinių korozijos srovės tankio priklausomybė nuo mainų srovės tankio.

Koreliacija tarp vandenilio skyrimosi mainų srovės tankių ir korozinės srovės pateikta 68 pav. Kaip matyti iš šio paveikslo, Co-W lydiniams yra ryški koreliacija tarp vandenilio mainų srovės, tuo tarpu Ni-Mo lydiniams ši koreliacija yra silpna. Silpna koreliacija Ni-Mo lydiniams yra apsprendžiama aukštesnėmis Tafelio lygties koeficientų reikšmėmis, kurios nusako greitesnę srovės mažėjimą keičiantis potencialui korozinio potencialo srityje.

## 4. IŠVADOS

1. Tiriant Co(II) ir Ni(II) elektrodukciją nustatyta, kad voltamperinių kreivių forma primena būdingas mišriai kinetikai (lėta krūvio pernaša + difuzija) voltamperines kreives, jose yra ryškus persilenkimas. Tačiau tyrimai Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu parodė, kad šio persilenkimo negalima sieti su difuziniais apribojimais. Gauti EI spektrai aprašomi ekvivalentinėmis elektrinėmis grandinėmis, kurios modeliuoja lėtą krūvio pernašą esant lėtai tarpinio reakcijos produkto adsorbcijos stadijai.
2. Nustatyta, kad Ni elektronusodinimas iš pirofosfatinių tirpalų be amonio jonų praktiškai nevyksta. Pridėjus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ir taip formuojant amoniakinius nikelio kompleksus tirpale, labai pagreitėja Ni elektronusodinimas. Šis efektas labai gerai koreliuoja su didėjančia apskaičiuotų įvairių Ni (II) kompleksų su amoniaku parcialine moline dalimi. Tačiau amonio jonų buvimas praktiškai neturi įtakos Co elektronusodinimo greičiui. Iš gautų duomenų seka, kad elektrochemiškai aktyvus Ni(II) ir Co(II) kompleksai yra skirtingi, būtent  $\text{CoOH}^+$  ir  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{1+6}^{2+}$ .
3. Nustatytos Co-W lydinio sudėties ir struktūros priklausomybės nuo elektronusodinimo sąlygų. Gautų Co-W lydinių kristalitų dydis labiau priklauso nuo volframo kiekio lydinio nei nuo elektronusodinimo sąlygų: kai W kiekis mažesnis nei 20 at.%, tuomet Co-W lydinis laikytinas kristaliniu (kristalitų dydis  $>30$  nm), o kai  $W > 22$  at. %, tuomet Co-W lydiniai yra nanokristaliniai („pseudoamorfiniai“), kurių kristalitų dydis  $<6$  nm, ir perėjimas iš vienos būsenos į kitą yra staigus, jis vyksta W kiekiui lydinyje keičiantis 20-22 at. % ribose. Co-W lydinių, struktūra nepriklausomai nuo W kiekio ( $W > 13$  at.%), yra tokia pati, kaip  $\text{Co}_3\text{W}$ .
4. Tiriant Co-Mo ir Co-Mo-P lydinius nusodintus iš silpnai rūgščių citratinių elektrolitų, buvo nustatyta, kad Co-Mo dangų elektronusodinimo greitis yra daug mažesnis nei gryno Co, o nusodinant Co-Mo-P, naudojant natrio hipofosfitą lydinio nusodinimo greitis žymiai padidėja. Esant  $\text{pH} \sim 5$  buvo gauti lydiniai, turintys mažai Mo; esant mažiems srovės tankiams paviršiuje

formuojasi adatinė struktūra, o esant didesniems – blizgančioms dangoms būdinga sferoidinė struktūra. Padidinus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  koncentraciją iki 0.012 mol/l gaunamos lygios dangos. Co-Mo lydinių (Mo<10 at.%) struktūra artima heksagoninio Co struktūrai.

5. Co-Mo lydinio nusodinimui šablonoje panaudotas žemo dažnio impulsinės srovės režimas. Gautas lydinys, kurio sudėtis Co-9.3Mo-3.5P (at. %), ertmių užpildymo aukštis vienodas, paviršius lygus ir vienalytis;
6. Vandenilio mainų srovės tankio priklausomybė nuo Co-W lydinio sudėties turi minimumą, kuris susijęs su perėjimu iš polikristalinės į nanokristalinę struktūrą. Tuo tarpu Ni-Mo atveju ši priklausomybė turi maksimumą: vandenilio mainų srovės tankis ant Ni-Mo lydinio yra didesnis nei ant grynų metalų atskirai, ir Ni-Mo lydiniai pasižymi katalitiniu veikimu vandenilio skyrimosi reakcijoje. Co-W atveju stebima aiški korozijos srovės priklausomybė nuo vandenilio skyrimosi mainų srovės, tuo tarpu Ni-Mo atveju tokia koreliacija nepastebėta. Co-W ir Ni-Mo lydinių korozijos srovės yra panašios.

## CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. M.I. Jeffrey, W.L. Choo, P.L. Breuer, *Minerals Engineering*, 13 (2000) 1231.
2. K.E. Heusler, *Ber. Bunsen-Ges*, 71 (1967) 620.
3. W.C. Cooper, *Plat. Surf. Finish.* 77 (1990) 68.
4. J. Matulis, R. Slizys, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 1177.
5. J.Scoyer, R. Winand, *Symp. Proceedings, Chloride Hydrometall., Proc., wInt. Symp.x Benelux Metall., Brussels, Belgium, Sept. 26–28, (1977) 294.*
6. E.O. Stensholt, H. Zachariassen, J.H. Lund, *Transaction of the Institute of Mineral Metallurgy*, (1986) C95:C10
7. D.R. Gabe, *Journal of Applied Electrochemisty*, 27 (1997) 908.
8. N. Pradhan, T. Subbaiah, S.C. Das, U.N. Dash, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 713.
9. C. Lupi, M. Pasquali, A.D. Era, *Waste Management* 25 (2005) 215.
10. M.B.J.G. Freitas, E.M. Garcia, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 953.
11. T. Matsushima, F.T. Strixino, E.C. Pereira, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1960.
12. J.S. Santos, R. Matos, F.T. Strixino, E.C. Pereira, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 644.
13. E. Deltombe, N. de Zoubov and M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*. Pergamon Press, 1966.
14. N. Zech, D. Landolt, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3461.
15. J.P. Hoare, *Journal of Electrochemical Society*, 133 (1986) 2491.
16. B.V. Tilak, A.S. Gendron, M.A. Mosoiu, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7 (1977) 495.
17. J. Horkans, *Journal of Electrochemical Society*, 126 (1979) 1861.
18. K.M. Yin, B.T. Lin, *Surface and Coatings Technology*, 78 (1996) 205.
19. E. Gomez, M. Marin, F. Sanz and E. Valles, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 422 (1997) 139.
20. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardave and I. Gonzales, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 2647.

21. N. Myung, K.H. Ryu, P.T.A. Sumodjo and K. Nobe, *Electrochemical Society Proceedings*, PV 97-27 (1998) 270.
22. M. Palomar-Pardave, I. González, A.B. Soto, E.M. Arce, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 443 (1998) 125.
23. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles and M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 521 (2002) 95.
24. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles and M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 545 (2003) 39.
25. C.Q. Cui, S.P. Jiang and A.C.C. Tseung, *Journal of electrochemical Society*, 137 (1990) 3418.
26. S. Floate, M. Hyde and R.G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 523 (2002) 49.
27. S. S. Abd El Rehim, S. M. Abd El Wahaab, M. A. M. Ibrahim, M. A. Dankeria, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73 (1998) 369.
28. O. E. Kongstein, Æ. G. M. Haarberg, Æ. J. Thonstad, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 669.
29. H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama and H. Fukushima, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 43.
30. N. Pradhan, P. Singh, B.C. Tripathi, S.C. Das, *Minerals Engineering*, 14 (2001) 7, 775.
31. M. Fujimori, N. Ono, N. Tamura, T. Kohga, Parker PD (ed) *Chloride Electrometallurgy*. The Metallurgical Society, Warrendale PA, (1982) 155.
32. F. Grøntoft (1980) Canadian Patent no. 1074251.
33. O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 675.
34. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 565.
35. B. Bozzini, L. D'Urzo, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 (2009) 1028.
36. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
37. A. Liebscher, *Galvanotechnik* 88 (1997) 754.



38. US Patents 2 336 615 (1943), 2 658 866 (1953), 3 772 168 (1973), 3 881 919 (1975), 3 914 160 (1975) 3 966 564 (1976), 4 035 249 (1977), 4 428 803 (1984).
39. UK Patent GB 2 094 349 (1982).
40. J. D. C. Hemsley, M. E. Roper, Transaction of the Institute of Metal Finishing, 57 (1979) 77.
41. S. S. Abd El Rehim, S. A. Refaey, G. Schwitzgebel, F. Taha, M. B. Saleh, Journal of Applied Electrochemistry, 26 (1996) 413.
42. С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов Электролитические и химические покрытия. Ленинград «Химия» 1990, 288 с.
43. T.A. Green, A. E. Russel, S. Roy, J. Elektrochem. Soc, 145 (1998) 875.
44. M. Donten, T. Gromulski, Z. Stojek, J. Alloys and comp., 279 (1998) 272.
45. G.A. Croopnick, D.M. Scrugs, US patent 4529668 (1985).
46. E. Beltowka-Lehman, P. Ozga, Elektrochim. Acta, 43 (1998) 617.
47. A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochimica Acta, 43, (1998) 367.
48. A.G. Stromberg, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 85 (1952) 831.
49. H. Gerisher, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 202 (1953).
50. Gomez, Pollina, Valles, Journal Electroanalytical chemistry 386 (1995) 45.
51. B. A. Purin, Electrodeposition of Metals from Pyrophosphate Solutions. Riga, 1975.
52. Pellicer, E. Valles, Surface & Coatings Technology 197 (2005) 238.
53. L. T. Romankiw, Electrochimica Acta, 42 (1997) 2985.
54. M. Palomar-Pardav'e, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Electrochimica Acta 50 (2005) 4736.
55. M. Rojas, C.L. Fan, H.J. Miao, D.L. Piron, Journal of Applied Electrochemistry, 22 (1992) 1135.
56. A.E. Elsherief, Journal of Applied Electrochemistry, 33 (2003) 43.
57. E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten — Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Springer, 1999.
58. E. Beltowska-Lehman, Phys. Stat. Sol. 5 (2008) 3514.
59. M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) 95.

60. A.T. Vas'ko. Tungsten. In "Encyclopedia of Elektrochemistry of Elements. Vol. 5." Eddited by A.J. Bard, N-Y, (1976) 69.
61. Z.J. Niu, S.B. You, S.M. Zhou, Journal of Electroanalytical Chemistry, 455 (1998) 205.
62. Ю.М. Полукаров, К.Н. Горбунова, В.В. Бондарь, Ж.физич.химии, т. 36, вып. 9 (1962) 1870.
63. E.J. Podlaha, D. Landolt, Journal Electrochem, 144 (1997) 1672.
64. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Journal Electroanalytical Chemistry, 556 (2003) 137.
65. L.S. Sanches, S.H. Domingues, A. Carubelli, A. Mascaro, Journal Brazilian Chem. Soc., 14 (2003) 556.
66. L.S. Sanches, S.H. Domingues, C.E.B. Marino, L.H. Mascaro, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 543.
67. H. Cesiulis, X.G. Xie, E. Podlaha-Murphy, Materials Science-Medziagotyra, 15 (2009) 115.
68. L. Tatariškinaitė, N. Dukštienė, M. Andrulevičius, Cheminė technologija. Kauno technologijos universitetas, Lietuvos maisto institutas. ISSN 1392-1231, 2 (2005) 63.
69. N. Dukštienė, K. Kazancev, I. Prosicevas, A. Guobiene, Journal of Solid State Electrochemistry, 8 (2004) 330.
70. N. Nunez, N. Dukštienė, Nova, New-York, (2005) 151.
71. A.W. Hassel, S. Milenkovic, A.J. Smith, Physica Status Solidi Applications And Materials Science, 207 Sp. Iss. SI, 858.
72. M. Gupta, E.J. Podlaha, Journal Of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 1429.
73. A. Haseeb, U. Albers, K. Bade, WEAR, 264 (2008) 106.
74. E. Slavcheva, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Electrochimica Acta, 50 (2005) 5573.
75. W.D. Weston, S.J. Harris , H. Capel, N. Ahmed, P.H. Shipway, J.M. Yellup, Transactions Of The Institute Of Metal Finishing, 88 (2010) 47.
76. N. Tsyntsaru, A. Dikusar, H. Cesiulis, J.-P.Celis, Z. Bobanova, S. Sidel'nikova, S. Belevskii, Y. Yapontseva, O. Bersirova, V. Kublanovskii, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 48 (2009) 419.

77. B. Prakash. Low Friction and Wear resistance of Plasma Immersed Ion Implanted Boron Based Layers under Sliding Conditions: PhD Theses. – Leuven, Belgium, Katholieke Universiteit, 2004
78. A. Krohn, T.M. Brown, Journal of the electrochemical society. 108 (1961) 60.
79. V. A. Gromova, Y. S. Yapontseva, O. L. Bersirova, et al., Metallofizika I noveishie tekhnologii 28 (2006) 83.
80. V. Kublanovskii, O. Bersirova, Yu. Yapontseva, H. Cesiulis, E. Podlaha-Murphy, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 45 (2009) 588.
81. J. Sinkevičiūtė. Elektrochemiškai nusodintų W ir Mo lydinių su geležies grupės metalais korozijos tyrimas. Daktaro disertacija, (2009) 97 psl.
82. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Journal of Electroanalytical Chemistry, 517 (2001) 109.
83. E. Gomez, E. Pellicer, X. Alcobe, E. Valles, Journal Solid State Electrochem, 8 (2004) 497.
84. E. Gomez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Valles, Electrochimica Acta, 51 (2006) 3214.
85. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Journal of Electroanalytical Chemistry, 580 (2005) 222.
86. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, Electrochimica Acta, 50 (2005) 1405.
87. V. D. Jovic, B. M. Jovic, G. R. Stafford, Surface Finishing (2002)
88. Suryanto, T. S. Eagleton, L. G. Earwaker, J. P. G. Farr, I. P. Jones, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 85 (2007) 34.
89. Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко, С.А. Силкин, С.П. Ющенко, Е.А. Яхова, Электронная обработка материалов, 6 (2005) 86.
90. С. А. Силкин, О. В. Тиньков, В. И. Петренко, Н. И. Цынцару, А. И. Дикусар, Лектрические Методы Обработки Поверхности, (2006) 11.
91. N. I. Tsyntsarų, S. S. Belevskii, G. F. Volodina, O. L. Bersirova, Yu. S. Yapontseva, V. S. Kublanovskii, A. I. Dikusar, Surface Engineering and Applied Electrochemistry 43 (2007) 312.
92. V. Vasauskas, J. Padgurskas, R. Rukuiža, H. Cesiulis, J.-P. Celis, D. Milčius, I. Prosyčėvas. ISSN 1392 – 1207. Mechanika, 4 (2008) 21.

93. R.J.K. Wood, *J. Phys. Chem. D.: Appl.Phys.*, 40 (2007) 5502.
94. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3389.
95. A. S. M. A. Haseeb, K. Bade, *Microsyst Technol.* (2008) 379.
96. H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M.L. Donten, Z. Stojek, *Journal Solid State Electrochem*, 6 (2002) 237.
97. N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2893.
98. H. Cesiulis, E. J. Podlaha – Murphy. ISSN 1392–1320 *Materials Science (Medžiagotyra)*, 9 (2003) 329.
99. N. Atanassov, K. Gencheva & M. Bratoeva, *Plating and surface finishing*, (1997) 67.
100. Z. Mısırlıoğlu, S.Uneri. *J. Corr.Sci.Eng*, 3 (2000) 8.
101. W.A. Badaway, F.M. Al-Kharafi, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 693.
102. H. Cesiulis, J. Sinkevičiūtė, O. Bersirova, P. Ponthiaux, *BALTTRIB' 2009: International Conference TB, Proceedings* (2009) 253.
103. M. Donten, Z. Stojek, A. Krolikowski, E. Plonska, *J Solid State Electrochem*, 13 (2009) 263.
104. Z. Galikova, M. Chovancova, V. Danielik, *Chem. Pap.*, 60 (2006) 353.
105. K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Science and Engineering*, A 460–461 (2007) 39.
106. Fengjiao He, Juan Yang, Tongxin Lei, Chunyan Gu, *Surface Science*, 253 (2007) 7591.
107. A.M. Human, B. Roebuck, H.E. Exner. *Materials Science and Engineering A241*. (1998) 202.
108. А. В. Пласкеев, В. М. Княжева, Х. Г. Кучукбаев. *Защита металов*, 34 (1998) 497.
109. H. Cesiulis, G. Baltrunas, *Physicochemical Mechanics of Materials (ISSN 0430-6252)*, 5 (2006) 11.
110. O. Bersirova, H. Cesiulis, M. Donten, A. Królikowski, Z. Stojek, G. Baltrunas, *Physicochemical Mechanics of Materials (ISSN 0430-6252)*, 4 (2004) 620.
111. Е. А. Улъянин, Т. В. Свистунова, Ф. П. Левин, *Металургия*, (1986) 263.
112. R. B. Rebak, S. K. Srivastava, *Corrosion Journal* 55 (1999) 412.

113. V. Kublanovskii, O. Bersirova, Yu. Yapontseva, H. Cesiulis, E. Podlaha-Murphy, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45 (2009) 588.
114. S. Prasad, F.A. Marinho, F.S.M.Santana, *Braz. J. Chem. Eng.*, 17 (2000) 4.
115. U. Malayoglu, A. Neville, *Wear*, 259 (2005) 219.
116. B. M. Grafov, E. A. Ukshe. *Kintamos srovės elektrocheminės grandinės*. Nauka, Maskva, 1973.
117. E. Barsoukov, J. R. McDonald, *Impedance spectroscopy – theory, experiment, and applications*, J. Wiley and Sons, 2005, 595 p.
118. A. Lasia, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, 32 (1999) 143.
119. R. Cahn, *Concise encyclopedia of materials characterization*, Elsevier, (2005), 1120 p.
120. H. Cesiulis, V. Skučas. *Elektrolitų tirpalai*. Enciklopedinis žodynas, VU, 2000, 104 p.
121. S. Kotrly, L. Šucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Ltd., 1985.
122. J. Dainytė. *Co(II) redukcijos tyrimas*. Baigiamasis darbas bakalauro laipsniui įgyti. Vilnius, VU, 2010.
123. K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 189.
124. S.A. Silkin, O.V. Tinkov, V.I. Petrenko, N.I Tsyntsaru, A.I. Dikusar, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 4 (2006) 7.
125. N.I. Tsyntsaru, *Thermokinetic Processes at Electrodeposition of Chromium and Co-W Alloys*, Extended Abstract of Cand. Sci Dissertation, 2007.
126. Wei-Lin Dai, Ming-Hua Qiao, Jing-Fa Deng, *Applied Surface Science*, 120 (1997) 119.
127. M. Donten, Z. Stojek, *Polish Journal of Chemistry* 68 (1994) 1193.
128. <http://srdata.nist.gov/xps/>
129. H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19525.
130. К. Фтгер, *Электрохимическая кинетика*, М., издательство «Химия», (1967) 856с.
131. JCPDS card No. 89-4308.
132. JCPDS cards 02-1298.

133. R. Juškėnas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Stalnionis, A. Survila, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 928.
134. N. V. Sotskaya, O. V. Dolgikh, *Russian Journal of Electrochemistry* 41 (2005) 1336.
135. H. Cesiulis, J. Sinkeviciute, *Physicochemical Mechanics of Materials* (ISSN 0430-6252), 4 (2004) 128.

## AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

### **Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose**

1. H.Cesiulis, **A.Budreika**, Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions// *Materials science - Medziagotyra*, 2010, vol. 16, No. 1, 52-56.
2. H.Cesiulis, **A.Budreika**, Hydrogen evolution and corrosion of W and Mo alloys with Co and Ni // *Physico chemical mechanics of materials* (ISSN 1392-1320), 2010, No. 8, 808-814.
3. H. Cesiulis, N. Tsyntaru, **A. Budreika**, N. Skridaila, Electrodeposition of Co-Mo alloys from the weakly acidic solutions// *Surface engineering and applied electrochemistry* (ISSN 0013-5739), 2010, No. 5, 17-26.

### **Mokslinių konferencijų medžiaga:**

4. H. Cesiulis, A. Budreika, I. Prosyčėvas, N. Tsyntaru, S. Belevsky. Co-W lydinių elektronusodėnimas iš citratinių elektrolitų // Neorganinių junginių chemija ir technologija. Konferencijos pranešimų medžiaga. Kaunas, 2009, p. 13-16.

## **PADĖKOS**

Nuoširdžiai dėkoju darbo moksliniam vadovui doc. dr. Henrikui Cesiuliui už suteiktas žinias, patarimus ir visokeriopą pagalbą studijų doktorantūroje metu.

Taip dėkoju:

Ecole Centrale Paris (Prancūzija) prof. Pierre Ponthiaux už suteiktą galimybę naudotis ZView programine įranga;

Leuveno universiteto (Belgija) prof. Jean-Pierre Celis bei dr. X.Ye už techninę pagalbą atliekant SEM tyrimus;

Leuveno universiteto (Belgija) dr. X.Ye ir Fizikinės elektronikos instituto (KTU) dr. Igoriui Prosyčevui už Rentgeno spindulių difrakcijos spektų užrašymą;

prof. R. Juškėnui (Chemijos institutas) už rentgeno spindulių difrakcijos spektrų aptarimą;

Luizianos universiteto profesoriui Mike Murphy už pateiktus bandymams šablonus;

Dalį darbe atliktų tyrimų buvo įmanoma atlikti gavus finansinę paramą šių projektų rėmuose: Europos Sąjungos programos INTAS projektas „Investigation of electrochemically manufactured materials for micro- and nano- technological products“, 2006-2008, Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo (bei dabar Lietuvos mokslo tarybos remiamas projektas „Magnetinių nanodalelių suspensijų tribosistemoms kūrimas ir tyrimas“ (2008-2010), Lietuvos mokslo tarybos remiamas projektas „Nanostruktūrizuotų darinių sintezės elektrocheminiai aspektai“ (2010-2011).