

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Gintarė Viselgienė

SIDABRO ELEKTRONUSODINIMO IŠ SULFITINIŲ
TIRPALŲ KINETIKOS TYRIMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2010

Disertacija rengta 2005 – 2010 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Gintaras Baltrūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

TURINYS

Įvadas	5
1. Literatūros apžvalga	9
1.1 Kompleksinių junginių elektoredukcija	9
1.2 Izopotencialių tirpalų metodas	14
1.3 Sidabro ir aukso elektrodų paviršiaus sąveika su jų kompleksus sudarančiais anijonais	16
1.4 Metalų elektrokristalizacijos iš sulfitinių tirpalų tyrimo ypatumai	19
1.5 Metalų sulfitinių kompleksų elektoredukcija	23
1.5.1 Aukso (I) sulfitinių kompleksų elektoredukcija	23
1.5.2 Sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcija	29
1.6 Sudėtingų elektrocheminių reakcijų mechanizmų tyrimas chronopotenciometrijos ir chronoamperometrijos metodais	35
1.6.1 Chronoamperometrinis tyrimas	35
1.6.2 Chronopotenciometrinis tyrimas	36
1.7 Sidabro elektronusodinimo iš sulfitinių tirpalų galvanotechnika	39
2. Eksperimento metodika	45
2.1 Reagentai, tirpalai, elektrodai ir poliarizaciniai matavimai	45
3. Rezultatai ir jų aptarimas	47
3.1 Sidabro elektronusodinimo iš sulfitinių kompleksų mechanizmo nustatymas	47
3.1.1 Eksperimentinis elektrocheminės sistemos chronoamperometrinis tyrimas	47
3.1.2 Eksperimentinis elektrocheminės sistemos chronopotenciometrinis tyrimas	50
3.1.3 Difuzijos viršįtampio priklausomybės nuo laiko kompleksinių druskų tirpaluose	53
3.2 Sidabro galvaninių dangų, nusodinimo iš sulfitinių tirpalų perspektyvų tyrimas	69

Išvados	84
Autoriaus mokslinių darbų apibendrintų daktaro disertacijoje sąrašas	86
Literatūros sąrašas	88

ĮVADAS

Vos pradėjus vystyti elektrochemijai, kaip atskirai fizikinės chemijos šakai, mokslininkus pirmiausiai sudomino galvanoteknika. Tai buvo susiję su akivaizdžiomis praktinio pritaikymo perspektyvomis. Ypatingas dėmesys buvo skiriamas taurių metalų galvaninių dangų elektronusodinimui.

Galvaninis sidabro ir aukso elektronusodinimas ilgus metus buvo ir tebėra vykdomas beveik išimtinai tik iš cianidinių elektrolitų. Cianidinių kompleksų patvarumas yra labai didelis, atitinkamai ir kompleksinių tirpalų sudėtis – stabili. Svarbiausia, kad sidabro galvaninės dangos nusodinamos iš kompleksinių cianidinių tirpalų, yra kokybiškos, o pats procesas pasižymi gera sklaidomąja geba. Šie elektrolitai yra labai parankūs praktiniam naudojimui, nes yra atsparūs tiek oro deguonies poveikiui, tiek ir kitiems faktoriams, kurie įtakoja galvanoteknikos procesus. Iš šių tirpalų nusodinamos tiek sidabro, tiek ir aukso galvaninės dangos pasižymi smulkia struktūra, be to, panaudojus atitinkamas paviršiuje aktyvias medžiagas ir, ypač, kitus legiruojančius metalus, gaunamos veidrodžiškai blizgančios dangos. Nežiūrint visų šių puikių savybių, cianidų toksiškumas yra nepageidautinas, todėl Europos Sąjungoje bandoma jų atsisakyti.

Pirmą kartą cianidinius elektrolitus pakeisti sulfitiniais buvo pasiūlyta septintajame praeito amžiaus dešimtmetyje. Galvaninis sidabro ir aukso nusodinimas iš sulfitinių elektrolitų yra perspektyvi alternatyva nuodingam cianidinio metalizavimo procesui. Aukso galvaninių dangų elektronusodinimui gana sėkmingai naudojami procesai, kurie yra paremti Au (I) sulfitinių kompleksų elektroredukcija. Tai pasakytina ir apie Ag elektronusodinimo procesą iš sulfitinių kompleksų tirpalų. Tiesa, šis procesas turi keletą trūkumų – sulfito jonų oksidavimasi oro deguonimi ir santykinai nedidelius nusodinamojo metalo srovės tankius. Reikia paminėti, kad ši sistema kol kas pernelyg mažai ištirta tiek technologiniu, tiek ir teoriniu aspektais. Žymiai daugiau yra ištirta aukso (I) sulfitinių kompleksų elektroredukcija ir tai leido

ją realiai panaudoti masinėse technologijose. Tikėtina, kad sidabro sulfitinių kompleksų elektrolitai gali kada nors sukelti perversmą sidabro galvanoteknikoje.

Vilniaus Universiteto Chemijos fakulteto Fizikinės chemijos katedros darbuotojos Aušra Valiūnienė ir Žana Margarian tyrė ir savo disertacijose aprašė, kad šių sistemų tyrimas komplikuojamas lėta sidabro ad-atomų kristalizacija. Tokių procesų kinetikos tyrimui netinka įprasti metodai, t.y. elektrocheminio impedanso, sukamojo diskinio elektrodo ir pan., kur nepakankamai nutolstama nuo pusiausvyros. Kristalizacijos efektus galima sumažinti tik eksperimentus atliekant maksimaliai toli nuo pusiausvyrinio potencialo. Kadangi pagrindiniu mūsų darbo tikslu buvo sidabro elektronusodinimo iš sulfitinių tirpalų kinetikos tyrimas ir mechanizmo nustatymas, o šiuos reiškinius apsprendžia krūvio pernešimo stadija, tai buvo pasirinktas chronopotenciometrijos metodas, leidžiantis atlikti tyrimus nutolusius nuo pusiausvyros potencialo per 50 – 200 *mV*.

Temos aktualumas

Šis darbas aktualus tuo, jog sidabro sulfitiniai kompleksai yra perspektyvi alternatyva ypatingai nuodingiems cianidiniams junginiams, naudojamiems tauriųjų metalų galvaninio elektronusodinimo procesuose. Metalų kompleksinių junginių elektroredukcijos mechanizmo nustatymas pats savaime yra svarbus rezultatas, ypač, kai tiriama sistema gali ateityje turėti platų praktinį pritaikymą.

Darbo naujumas

Naudojantis šiuolaikine tyrimo technika, buvo nustatytos chronopotenciometrinės priklausomybės, vykstant sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijai. Siekiant palengvinti gautų eksperimentinių duomenų interpretaciją ir matematinę apdorojimą, buvo naudojamos izopotencialių

tirpalų metodu. Šių tyrimų pasekoje, buvo nustatytas sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijos mechanizmas ir nustatyta betarpiškai krūvio pernešimo stadijoje dalyvaujanti dalelė $AgSO_3^-$. Tai yra visiškai naujas mokslinis rezultatas.

Darbo tikslai

1. Nustatyti sidabro jonų išsikrovimo iš sulfitinių kompleksų mechanizmą ir kinetiką.
2. Patikrinti sulfitinio sidabravimo elektrolito praktinio panaudojimo galimybes.

Darbo uždaviniai

1. Nustatyti sidabro elektrodo potencialų kitimą laike, esant skirtingoms galvanostatinio nusodinimo sąlygoms.
2. Patikrinti jų ekstrapoliavimo į $t = 0$ galimybes.
3. Išvesti lygtis, aprašančias elektrodo potencialo kitimo priklausomybes, susijusias su prieelektrodo slauksnio sudėties kitimo priklausomybėmis.
4. Iš eksperimentiškai nustatytų chronopotenciometrinių kreivių išskaičiuoti difuzijos viršįtampio indėlių.
5. Iš nustatytų priklausomybių atskirti lėtos sidabro ad-atomų kristalizacijos bei krūvio pernešimo stadijų indėlius.
6. Nustatyti Ag kompleksų elektrokristalizacijoje dalyvaujančių dalelių mainų srovės tankio priklausomybę nuo tūryje vyraujančių „laisvų“ sulfito jonų koncentracijos.
7. Iš nustatytų priklausomybių apskaičiuoti reakcijos laipsnį „laisvų“ ligandų atžvilgiu ir įvertinti galimą elektrocheminės reakcijos mechanizmą.
8. Nustatyti sidabro galvaninių dangų kokybės priklausomybę nuo išorinių faktorių.

9. Ištirti galimai atsirandančių kitos (ne sidabro) sudėties segmentų elektrodo paviršiuje prigimtį ir cheminę sudėtį.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcija pasižymi lėta metalo ad-atomų kristalizacija, kuri iškraipo tolimesnius tyrimus. Naudojant matematiškai išvestas difuzijos viršįtampio priklausomybes nuo laiko ir atmetus lėtos kristalizacijos įtaką, pavyko nustatyti, kad betarpiškai krūvio perdavimo stadijoje dalyvauja kompleksinis junginys $AgSO_3^-$.

2. Iš sulfitinio sidabravimo elektrolito galima galvaniškai nusodinti aukštos kokybės sidabro dangas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Kompleksinių junginių elektoredukcija

Norint gauti kokybiškas taurių metalų galvanines dangas, paprastai redukuojami jų kompleksiniai junginiai. Tai lemia kompleksinių tirpalų stabilumas, mažos „laisvų“ metalo jonų koncentracijos įtakojamas elektoredukcijos potencialų neigiamėjimas, kuris stabdo cementacijos procesus. Kai kurie ligandai adsorbuodamiesi ant metalų paviršių tampa paviršiuje aktyviomis medžiagomis, įtakoja elektrokristalizacijos procesus ir dėl to galima nusodinti smulkiakristalines matines ar net blizgias galvanines dangas. Elektrodo paviršiuje gali chemisorbuotis ne tik „laisvi“ ligando jonai, bet ir elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujantys metalų kompleksiniai junginiai. Jei šis procesas yra pakankamai lėtas, jis taip pat įtakoja metalo elektrokristalizaciją, o kartu ir galvaninės dangos kokybę.

Kompleksinių junginių elektoredukcijos tyrimui dažnai būna svarbu nustatyti elektrolito kompleksinę – joninę sudėtį. Vykstant pakopiniam kompleksinių junginių susidarymui, vienu metu gali egzistuoti dviejų ar daugiau skirtingų sudėčių kompleksai. Tai priklauso nuo patvarumo konstantų ir atskirų komponentų koncentracijų. Kompleksinių junginių persiskirstymas, keičiant tirpalo sudėtį, nuodugniai nagrinėtas monografijose [1,2]. Kiekybiškai aprašant pusiausvyras kompleksinėse sistemose, naudojama nemažai specialiųjų funkcijų. Susidarymo funkcija (n) – vidutinis prijungtų prie Me^{z+} jono ligandų L skaičius gali būti apskaičiuojamas [2]:

$$n = (C_L - [L]) / C_M = \frac{\sum_{k=0}^N k\beta_k [L]^k}{\sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k} \quad (1),$$

čia β_k – komplekso patvarumo konstanta, N – maksimalus prie Me^{z+} jono prijungtų ligandų L skaičius, C_L – bendra ligandų turinčių dalelių koncentracija, C_M – bendra metalo jonus turinčių dalelių koncentracija, $[L]$ – pusiausvyrinė „laisvo“ ligando koncentracija.

Kompleksinių tirpalų sistemą sudarančių komponentų molines dalis vienareikšmiai apsprendžia „laisvo“ ligando koncentracija ir kompleksinių junginių patvarumo konstantos. Šios priklausomybės tampa ypatingai svarbiomis, jei dalis pridėto į sistemą ligando gali būti sunaudojama kitiems junginiams susidaryti. Esant pakankamam ligando pertekliui tirpale ir išotintai komplekso koordinacinei sferai, sistemoje vyrauja MeL_N dalelės. Tada galima apytiksliai įvertinti „laisvo“ ligando koncentraciją: $[L] \cong C_L - NC_M$. Daugelyje kompleksinių junginių sistemų negalima išskirti tirpale vyraujančios kompleksinės dalelės, todėl kiekvienos sudėties tirpalui tenka spręsti lygčių sistemą, kurioje galioja priklausomybės¹ [3]:

$$\begin{cases} C_M = \sum_{k=0}^N [MeL_k] \\ C_L = \sum_{k=0}^N k [MeL_k] \\ [MeL_k] = \beta_k [Me^{z+}] [L]^k \end{cases} \quad (2).$$

Jei eksperimentiškai nustatomas elektrodo potencialas yra grįžtamas tiriamos elektrocheminės reakcijos atžvilgiu, iš potenciometrinio tyrimo priklausomybių galima rasti pusiausvyros konstantas β_k ir tirpalo kompleksinę sudėtį. Tai gerokai palengvina tyrimus, siekiant nustatyti elektrocheminės reakcijos kinetiką ir mechanizmą.

Kiekviename elektrocheminiame procese krūvio pernešimas per fazių sąlyčio ribą vyksta ploname prieelektrodiniame sluoksnyje. Jo sudėtis dažnai skiriasi nuo tūrinės tirpalo sudėties. Kartais, sprendžiant elektrochemines problemas, prireikia duomenų apie prieelektrodinio sluoksnio sudėtį ir struktūrą. Tokiais atvejais būtina modeliuoti tirpalo komponentų difuziją link elektrodo paviršiaus (ir atvirkščiai), atsižvelgiant į vykstančias chemines reakcijas. Bendru atveju tokio uždavinio sprendimas yra gana sudėtingas, tačiau pastebimai supaprastėja vienmatės stacionarios difuzijos į pusiau

¹ Šiai lygčių sistemai privalo galioti elektroneutralumo sąlyga:

$\sum z_i [Me_j^{z+}] = [L^{z-}] // H. Cesiulis, A. Baltutienė, M. Donten, M. L. Donten, Z. Stojek. Journal Solid State Electrochem, 6 (2002) 237.$

begalinę elektrodo paviršiaus plokštumą atveju. Jei tarsim, kad difuzija y ir z kryptimis nevyksta, tuomet kompleksinių dalelių koncentracija difuziniame sluoksnyje gali būti aprašyta priklausomybe: $C_i = C_i(x)$, kur x – atstumas iki elektrodo paviršiaus. Šio uždavinio sprendimą sudaro lygčių sistema, kurioje elektroaktyvių dalelių difuzinių srautų suma yra proporcinga srovės tankiui (j), o atitinkama neelektroaktyvių dalelių srautų suma yra lygi nuliui. Jei sistemoje yra tik vienos rūšies metalo jonai ir ligandas, difuzinius srautus galima subalansuoti pagal tiesišką Nernsto difuzinio sluoksnio modelį:

$$\begin{cases} \sum_{k=0}^N D_k \partial[MeL_k] / \partial x = -j / zF \\ \sum_{k=0}^N kD_k (\partial[MeL_k] / \partial x) + D_L (\partial[L] / \partial x) = 0 \\ [MeL_k] = \beta_k [Me^{z+}] [L]^k \end{cases} \quad (3),$$

čia D_k – kompleksų, o D_L – „laisvų“ ligandų difuzijos koeficientai.

Šio uždavinio kraštine sąlyga yra kompleksų ir „laisvo“ ligando koncentracijos tirpalo tūryje, kurias galima apskaičiuoti išsprendus (3) lygčių sistemą. Tokiu būdu minėta lygčių sistema leidžia apskaičiuoti atskirų kompleksinės sistemos komponentų priepaviršines koncentracijas bei kompleksų persiskirstymą difuziniame sluoksnyje. Reikia atsižvelgti, kad jos galioja tik tuomet, kai kompleksų patvarumo konstantų dydžiai nepriklauso nuo atstumo iki elektrodo paviršiaus, o kompleksinių junginių koncentracijos visame difuzijos sluoksnyje yra artimos pusiausvyrinėms. Kompleksinių junginių elektrocheminės kinetikos tyrimą dažnai apsunkina tai, kad tirpale yra cheminiai junginiai su skirtingais kompleksinimo laipsniais. Betarpiškai krūvio pernešimo reakcijoje gali dalyvauti kompleksai su mažesniu ligandų skaičiumi negu vyraujantys tirpalo tūryje ar net esantys prie pat elektrodo paviršiaus.

Tokį kompleksą, kuris betarpiškai dalyvauja krūvio pernešimo stadijoje galima atpažinti nustatčius mainų srovės tankio (j_0) priklausomybę nuo „laisvo“ ligando priepaviršinės koncentracijos [3]:

$$\partial \ln j_0 / \partial \ln [L] = R_L + \alpha (zF / RT) (\partial E_0 / \partial \ln [L]) \quad (4),$$

čia R_L – elektrodinės reakcijos laipsnis ligando atžvilgiu (betarpiškai pernešančio krūvį komplekso ligandų skaičius), α – pernašos koeficientas ir E_0 – sistemos pusiausvyrinis potencialas.

Pusiausvyrinio potencialo priklausomybę nuo ligando koncentracijos galima nustatyti tiek eksperimentiškai, tiek ir apskaičiuoti teoriškai. Procesui $Me^{z+} + z\bar{e} = Me$ galioja Nernsto lygtis:

$$E_0 = E_0' + RT / zF \ln[Me^{z+}] \quad (5),$$

čia E_0' – elektrodo pusiausvyrinis potencialas, atsižvelgiantis į Me^{z+} jonų koncentraciją bei aktyvumo koeficientą. Jei pusiausvyrinėje elektrodinėje reakcijoje dalyvaujantys kompleksiniai jonai MeL_k mažai disocijuoja, lygtį galime užrašyti [2]:

$$E_0 = E_0' - RT / zF \ln \sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k + RT / zF \ln C_M \quad (6).$$

Diferencijuojant šią matematinę išraišką „laisvo“ ligando koncentracijos logaritmo atžvilgiu, galima rasti sprendimui reikalingą santykį:

$$\partial E_0 / \partial \ln[L] = -RT / zF (\partial \ln \sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k / \partial \ln[L]) \quad (7).$$

Kompleksinių junginių sistemose visuomet galima parinkti tokią seriją tirpalų, kuriuose „laisvų“ metalo jonų koncentracija yra pastovi, t.y. $[Me^{z+}] = \text{const}$. Kadangi tokioje serijoje E_0 taip pat bus pastovus, tokie tirpalai vadinami izopotencialiais [4] ir bus aptarti 1.2 skyriuje.

Sėkmingas abiejų būdų naudojimas betarpiškai krūvio pernešime dalyvaujančiam kompleksui nustatyti apsprendžiamas tik korektišku mainų srovės tankio nustatymo metodų parinkimu. Dauguma metodų yra teoriškai pagrįsti tik elektrocheminėms sistemoms, turinčioms pakankamą „laisvų“ ligandų perteklių. Šiuo atveju nesunku iš bendros elektrodo poliarizacijos atimti difuzijos viršįtampio vertę. Tačiau, kai tokio pertekliaus nėra, difuziniame sluoksnyje prasidėjęs kompleksinių dalelių persiskirstymas gali sukelti žymius difuzijos viršįtampio pokyčius. Tuomet kiekybinis difuzijos sluoksnio struktūros bei kompleksų koncentracijų įvertinimas tampa sudėtingu.

Vienas iš metodų, kuriuo naudojantis būtų galima išvengti minėtų sunkumų, yra aptartas [5] darbe. Siekiant nustatyti mainų srovės tankį, siūloma naudoti voltamperinių priklausomybių duomenis pusiausvyrinio potencialo srityje, kurioje difuzijos viršįtampio įtakos praktiškai nesijaučia. Labilių kompleksų masės transporto difuziniame sluoksnyje dėsningumą analizė parodė, kad poliarizacinės varžos (R_{pol}) vertė, kuri nustatoma iš voltamperinių priklausomybių nuolinkio pusiausvyrinio potencialo srityje ir yra tiesiškai priklausoma nuo difuzinio sluoksnio storio (δ). Tuomet poliarizacinė varža gali būti išreikšta lygtimi:

$$R_{pol} = RT / zF[1 / j_0 + \delta / zFD(1 / C_M + N^2 / C_L)] \quad (8).$$

Net ir tuomet, kai aukščiau minima lygtis negalioja, poliarizacinės varžos priklausomybė nuo difuzijos sluoksnio storio išlieka tiesine, tačiau šiuo atveju jos kampinį koeficientą panaudoti skaičiavimams yra sudėtingiau. Naudojant priverstinę konvekciją, galima keisti difuzijos sluoksnio storį: sukant diskiniį elektrodą, skysčio srautas yra nukreiptas iš disko centro į jo kraštus. Atitinkamai, link elektrodo centro patenka vis naujas tirpalas. Pagal Levičo hidrodinamikos teoriją [6], tokiomis sąlygomis realizuojamas laminarinio tekėjimo atvejis, o prie sukamojo elektrodo pavšiaus susiformuoja pastovaus storio tirpalo sluoksnis, kuriame skysčio judėjimas elektrodo paviršiaus atžvilgiu nuosekliai mažėja. Tokiu būdu, kuo mažesnis atstumas iki elektrodo paviršiaus, tuo greičiau vyksta difuzija, tiekianti elektroaktyvią medžiagą link fazių sąlyčio ribos. Elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių medžiagų koncentracijų pasiskirstymas prie sukamojo diskinio elektrodo paviršiaus yra apsprendžiamas komponentų difuzija judančiame tirpalo sraute. Reguluojant sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greitį, galima keisti difuzijos sluoksnio storį δ , kuris aprašomas klasikine Levičo išvesta lygtimi [6]:

$$\delta = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (9),$$

čia Ω – sukamojo diskinio elektrodo kampinis sukimosi greitis, ν – tirpalo kinematinis klampis.

Difuzijos koeficientas D gali būti apskaičiuojamas iš ribinės srovės tankio (j_d) verčių, nustatytų naudojant sukamąjį diskinių elektroda [7]:

$$D^{1/2} = 1,43(j_d / zFC_0)^{3/4} \nu^{1/8} \Omega^{-3/8} \quad (10),$$

čia C_0 – išsikraunančios dalelės koncentracija tirpalo tūryje.

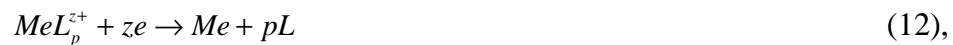
Ekstrapoliuojant priklausomybę R_{pol} nuo $\Omega^{-1/2}$ į begalinį sukimosi greitį, galima rasti krūvio pernešimo varžą, kuri gali būti nusakoma priklausomybe:

$$R_{pol} = RT / zFj_0 \quad (11).$$

Suprantama, kad mainų srovės tankių priklausomybėms analizuoti sukamojo diskinio elektrodo metodas tinka tik tokioms elektrocheminėms sistemoms, kuriose proceso greitis apsprendžiamas krūvio pernešimo stadija ir elektroaktyvių kompleksų difuzija. Jei pusiausvyrinio potencialo aplinkoje elektrocheminės reakcijos greitį įtakoja lėta cheminė reakcija ar kristalizacijos efektai, šio metodo naudojimas tampa daug sudėtingesniu.

1.2 Izopotencialių tirpalų metodas

Izopotencialių tirpalų metodas (IPT) naudojamas elektrocheminių kompleksinių sistemų tyrimui. Metodas remiasi tuo, kad su įvairių sudėčių tirpalais sąlytyje esantis metalinis elektrodas gali įgauti tą pačią pusiausvyrinę potencialo vertę skirtingų sudėčių tirpaluose. Esant pastoviai joninei jėgai pagal Nernsto lygtį nustatoma [Me^{z+}] vertė turėtų būti pastovi. Tai daroma vienu metu didinant metalo jonų ir ligando kiekius, nes kiekvieno šių komponentų padidėjimas stumia pusiausvyrinį potencialą priešingomis kryptimis. Tuomet procesui:



galima tikėtis, kad galios priklausomybė – $C_p / C_L^p = const$ ir gaunama labai supaprastėjusi lygtis [4]:

$$(\partial \ln j_0 / \partial \ln C_L)_{E_0} = R_L \quad (13).$$

Jeigu elektrodo paviršiuje vyksta keletas lygiagrečių krūvio pernešimo reakcijų, srovės tankių suma susideda iš parcialinių srovės tankių j_{0j} , todėl galima užrašyti [2]:

$$j_0 = \sum_{j=p}^q b_j C_L^i \quad (14),$$

t.y. j_0 priklausomybė nuo C_L izopotencialių tirpalų serijoje matematiškai gali būti aprašyta kaip begalinė matematinė polinomo narių eilutė. Tokių priklausomybių analizės būdai yra žinomi ir jie dažniausiai naudojami kompleksų patvarumo konstantoms nustatyti iš potenciometrinio titravimo eksperimentinių duomenų. Kartais, kai proceso mechanizmas esant tam tikram elektrodo potencialui keičiasi, parcialinių procesų kinetiniai parametrai taip pat pasikeičia. Tuomet $\ln j_0 - \ln C_L$ priklausomybių ribose galima išskirti keletą tiesinių atkarpų ir pagal jų nuolinkio kampą įmanoma nustatyti išsikraunančio komplekso sudėtį kiekvienoje potencialų srityje.

Jei eksperimentiniuose duomenyse stebimas $\ln j_0 - \ln C_L$ priklausomybės nuokrypis, o nustatomų srovės tankio verčių, gaunamų ekstrapoliuojant priklausomybes katodinėje ir anodinėje ΔE srityse nesutampa, tai paminėtos lygtys įgyja šiek tiek kitokias matematinės išraiškas (kai $j = 0$, $E = E_p$):

$$\begin{aligned} j_{01} &= k_{a1} C_L^{p-q} c_q \exp(\alpha_{a1} F E_p / RT) = k_{k1} C_p \exp(-\alpha_{k1} F E_p / RT) \\ j_{02} &= k_{a2} C_L^q \exp(\alpha_{a2} F E_p / RT) = k_{k2} C_q \exp(-\alpha_{k2} F E_p / RT) \end{aligned} \quad (15).$$

Kadangi pusiausvyrinio potencialo E_p vertė gali būti apskaičiuota pagal Nernsto lygtį, sidabro (I) kompleksinių junginių elektrocheminėje sistemoje ji gali įgyti vieną ir tą pačią vertę skirtingų sudėčių tirpaluose:

$$E_p = E'_{01} + RTF^{-1} \ln(C_p / C_q C_L^{p-q}) = E'_{02} + RTF^{-1} \ln(C_q / C_L^q) \quad (16).$$

Izopotencialiuose tirpaluose ($E_p = const$) dydžiai esantys po logaritmo ženklų yra pastovūs. Tuomet priklausomybės C_p / C_L^p , C_q / C_L^q , yra

nekintančios, o taip pat ir $C_L^{p-q} \cdot C_q = const \cdot C_p = const \cdot C_L^p$. Analizuojant šias priklausomybes nesunku nustatyti, kad:

$$\partial \ln j_{01} / \partial \ln C_L = p \text{ ir } \partial \ln j_{02} / \partial \ln C_L = q \quad (17).$$

Net ir nežinant tarpinių krūvio pernešimo stadijų, iš eksperimentiškai nustatytų priklausomybių nuokrypio galima rasti elektroaktyvių dalelių sudėtį ir iširti elektrocheminės reakcijos mechanizmą.

Naudojant IPT metodą, nebūtina nustatyti anodinio ir katodinio procesų krūvio pernašos koeficientus. Taip pat nebūtina žinoti bendros elektrocheminės reakcijos stochiometrijos [2].

1.3 Sidabro ir aukso elektrodų paviršiaus sąveika su jų kompleksus sudarančiais anijonais

Kompleksinius jonus sudarančio ligando dalelės beveik visada yra kartu ir paviršiuje aktyvios medžiagos. Praktiniams tikslams sidabro galvaninės dangos dažniausiai yra nusodinamos iš kompleksinių cianidinių elektrolitų. Cianidų adsorbcija ant sidabro paviršiaus yra tirta įvairių autorių ir įvairiais metodais (pvz., elektrocheminio impedanso [8,9], chronopotenciometrijos [10], spektroskopiniais [11] ir kt.). Buvo nustatyta, kad šioje sistemoje cianido jonai negrižtamai adsorbuojasi sidabro paviršiuje ir tai turėtų būti susiję su chemine sąveika tarp atskirų adsorbuotų dalelių. Žinoma, jog [12,13] darbų autoriai pranešė, kad tiriant dujinio HCN adsorbciją ant platinos buvo stebimas dvimačio polimero $(CN)_{2n}$ formavimasis metalo paviršiuje. Panaši išvada gauta ir tiriant HCN adsorbciją ant paladžio paviršiaus [14]. Tokio tipo junginiai gali susidaryti ir ant bet kurio kito metalo elektrodo paviršiaus, vykstant dalinei cianidų oksidacijai:



Duomenys apie tokios reakcijos standartinį potencialą yra gana prieštaringi: 0,373 V [15] ir 0,1 V [16]. Termodinamiškai chemisorbcijos metu įmanoma cianidų oksidacija iki paviršinio $(CN)_{2n}$ tipo polimero, tačiau

šis procesas gali būti apsinkintas steriniais apribojimais. Tačiau jei dalis cianidų adsorbuojasi ant santykinai laisvai judančių paviršiuje sidabro adatomų (pvz., vykstant $Ag(CN)_j^{1-j}$ redukcijai), steriniai apribojimai gali pastebimai sumažėti. Terminiškai skaidant sidabro cianidą susidaro cianido dimeras – dicianas, o esant palankioms sąlygoms ir junginiai su didesne molekuline mase, pvz., triciantriazinas, paracianas ir t. t. [17].

Tiriant adsorbuoto cianido įtaką katodiniam vandenilio skyrimuisi ant sidabro paviršiaus, buvo pastebėta, kad perkėlus elektrodą į cianidų neturintį tirpalą, jo paviršius išlieka žymia dalimi pasyvuotas ir nesiaktyvuoja labai plačioje potencialų srityje [18]. Analizuojant šiuos bei dvigubojo elektrinio sluoksnio talpos matavimo duomenis, [19] darbo autorius daro išvadą, kad cianidų adsorbcija sidabro paviršiuje vyksta keliomis stadijomis. Esant nedidelėms koncentracijoms (atitinkamai mažiems padengimo laipsniams), visi CN^- jonai grįžtamai chemisorbuojasi ir didina dvigubojo elektrinio sluoksnio talpą. Augant absorbuotų cianidų paviršinei koncentracijai, atstumai tarp absorbuotų CN^- jonų sumažėja tiek, kad tarp jų gali susidaryti kovalentinės jungtys ir oksidacija vyks iki kurio nors iš [17] aprašytų polimerinių junginių. Susidaręs paviršinis junginys yra chemiškai bei elektrochemiškai inertiškas ir nuo sidabro paviršiaus gali būti pašalintas tik mechaniškai. Juo pasidengusio elektrodo salelės izoliuoja paviršių nuo tirpalo ir neleidžia vykti nei sidabro tirpimo – nusėdimo reakcijai, nei katodiniam vandenilio skyrimuisi. Likusiose aktyviose vietose gali vykti tiek šie, tiek ir tolesnės cianidų adsorbcijos – desorbcijos ar elektrooksidacijos procesai. Kokybiškai panašūs procesai vyksta adsorbuojantis sulfito jonams aukso elektrodo paviršiuje [20].

Pirmą kartą cianidinius elektrolitus pakeisti sulfitiniais buvo pasiūlyta galvaninio auksavimo procesams, kurie aptarti [20] darbe. Pagrindiniu komponentu rekomenduota naudoti aukso (I) sulfitinį kompleksą. Tiriant sulfito jonų adsorbciją aukso elektrodo paviršiuje radioaktyvių izotopų metodu, buvo nustatyta, kad praskiestuose neutraliuose sulfito tirpaluose HSO_3^- / SO_3^{2-} ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) maksimalus adsorbcijos dydis pasiekiamas, kai

elektrodo potencialas yra +1,2 V, t.y. kai šioje potencialų srityje jau vyksta intensyvi sulfito jonų oksidacija. Kai elektrodo potencialas neigiamėja, paviršiuje esančių žymėtų ^{35}S atomų koncentracija mažėja, tačiau net ir esant $E_H = 0$, ji viršija $10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Tiriant paviršinės ^{35}S koncentracijos kitimą bėgant laikui, nustatyta, kad tai labai lėtas procesas – pusiausvyra nusistovi tik per kelias dešimtis minučių. Remdamiesi voltamperinėmis ir paviršinio radioaktyvumo tyrimo priklausomybėmis, [21] darbo autoriai nusprendė, kad adsorbcijos metu aukso elektrodo paviršiuje susidaro cheminiai junginiai, kurie turi paviršiuje aktyvių medžiagų savybių.

Ramano spektroskopijos metodu yra tirti elektrodo paviršiai [22], kurie buvo gauti galvaninę aukso dangą nusodinus potenciostatinėmis sąlygomis. Norint sulygtinti spektrus, įprasti Ramano spektrai buvo nustatyti kietai kalio sulfito druskai ir iš sulfitinį aukso (I) kompleksą turinčio tirpalo nusodintoms aukso dangoms. Šio darbo autoriai teigia, kad sulfito grupės simetrija priklauso nuo to, ar ji yra sujungta su centriniu metalo jonu per sieros, ar per deguonies atomą. Taip pat buvo stengiamasi užfiksuoti $S-S$ ir $S-H$ jungties ryšius, esančius tiek elementarioje sieroje, tiek ir vandenilio sulfide, nes šios medžiagos gali susiformuoti katodinės reakcijos metu. Ramano spektras tirtame komplekso tirpale parodė vieną gerai išsiskiriantį ryšį, kuris būdingas SO_3^{2-} jonui. Toks pat ryšys buvo nustatytas ir kietoje kalio sulfito druskoje. Tiriant galvaniskai padengtus aukso paviršius, Ramano spektrai buvo nustatyti tose pačiose elektrodo potencialų srityse, kuriose stebimi būdingi šiai sistemai voltamperinių priklausomybių srovės maksimumai: -0,3 V (katodinio pasyvavimo sritis) ir -0,8 V (sritis, kurioje vyksta Au elektronusodininimas, nevaržomas pasyvavimo procesu). Nustatytuose paviršiaus Ramano spektruose buvo pastebėtas SO_3^{2-} jonui būdingas maksimumas, kurį [22] darbo autoriai priskiria elektrocheminės reakcijos metu susidarantiems sulfito jonams. Netikėčiausias Ramano spektroskopinių tyrimų analizės rezultatas buvo nustatytas, esant $E_H = -300 \text{ mV}$. Tai buvo elementariai sieros jungčiai būdingas signalas. Šis elementarinės sieros sluoksnio susidarymas aukso

paviršiuje siejamas su elektrodo pasyvavimu, stebimu voltamperinėse kreivėse būtent šioje potencialų srityje. Autorių nuomone, neigiamesnių potencialų srityse turėtų vykti sieros redukcija iki HS^- jonų, tačiau Ramano spektruose $S-H$ jungčiai būdingo signalo užfiksuoti nepavyko.

Sidabrinio paviršiaus sąveika su sulfito jonais yra dar mažiau tirta nei aukso. Didelės skiriamosios gebos rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos metodu buvo nustatyta [23], kad adsorbuojantis sidabro monokristalo (100) paviršiuje sieros dioksidiui (SO_2), susidaro chemisorbuoto sulfito sluoksnis. Pašiuurkštinto sidabro paviršiaus sužadintas Ramano spektro išbarstymas (SERS) parodė [24], kad pagal savo adsorbcinę elgseną, sierą savo sudėtyje turintys anijonai pasiskirsto į dvi kategorijas: sulfatas ir ditionatas sidabro paviršiuje adsorbuojasi tik elektrostatiškai, duodami silpną SERS spektrą. Akivaizdu, kad sulfitas ir tiosulfatas chemisorbuojasi sidabro paviršiuje, sukeldami esminius pasikeitimus spektruose. Adsorbuotų sulfito jonų SERS spektrų panašumas į normalius Ramano spektrus, nustatytus kietam sidabro sulfitui, leido [24] darbo autoriams nuspręsti, kad sidabro paviršiuje formuojasi Ag_2SO_3 sluoksnis.

1.4 Metalų elektrokristalizacijos iš sulfitinių tirpalų tyrimo ypatumai

Metalų elektronusodinimas yra viena iš klasikinių ir, kol kas, svarbiausių problemų praktinėje elektrochemijoje. Metalų elektrokristalizacijos klausimai yra susiję su naujo kristalo užuomazgos ir jo tolimesnio vystymosi procesais. Pagal šių teorijų sumanymą, užuomazgų susidarymas yra reikalingas ne tik tam, kad susiformuotų naujas išbaigtas metalo kristalas, bet ir tam, kad susidarytų nauji kristalų formavimosi centrai [25].

Vykstant metalų kompleksinių junginių elektoredukcijai, neišvengiamai formuojasi nauja metalinė fazė, tad šių procesų tyrėjams tenka nagrinėti metalų elektrokristalizacijos reiškinius [26]. Priklausomai nuo

elektrocheminės sistemos, metalo ad-atomų kristalizacijos reiškinį įtaka bendram proceso greičiui yra labai nevienoda. Dėl minėtų priežasčių elektrocheminėse sistemose metalas/metalo jonai, kartu su krūvio pernešimo viršįtapiu ir difuzija atsiranda dar vienas kintamasis – naujos fazės kristalizacijos viršįtampis. Kristalizacijos viršįtampis gali atsirasti dėl apsunkinto ad-atomų perėjimo nuo elektrodo paviršiaus į tvarkingą metalinės fazės kristalinę gardelę lėtumo. Šis viršįtampis labiausiai juntamas tada, kai visi kiti procesai, išskyrus kristalizacijos (perėjimo reakcija, difuzija ar cheminė reakcija elektrolite) tekant elektros srovei vyksta santykinai greitai. Kristalizacijos viršįtampio teorijos pagrindą pirmiausiai sudaro kristalų augimas ir tirpimas.

Metalo elektrokristalizacija gali lėtinti bendrą proceso greitį dviem būdais: lėtu dvimačių ir trimačių kristalizacijos centrų formavimusi ir lėta metalo paviršine ad-atomų difuzija. Šios dvi stadijos yra tarpusavyje susijusios – kuo daugiau susidaro kristalizacijos centrų, tuo mažesni yra vidutiniai atstumai, kuriuos paviršiumi turi difunduoti metalo ad-atomai.

Metalų elektrokristalizacijos mechanizmai yra bene labiausiai ginčytina ir diskutuotina elektrocheminės kinetikos sritis. Bandant atsakyti į šiuos klausimus, skiriamas labai didelis dėmesys ir, atitinkamai, daug mokslinių darbų [27–30], tačiau vieningas modelis iki šiol nėra sukurtas. Tai gali būti dėl to, kad tyrimo objektas yra itin sudėtingas, o taip pat ir dėl to, kad eksperimentiniai duomenys prastai atsikartoja dėl sukeliamų paviršinių kristalo defektų, rekristalizacijos reiškinį ir t. t. Elektrokristalizacijos greitis labai priklauso nuo nukrypimo nuo elektrodo pusiausvyrinio potencialo, todėl vienu iš perspektyviausių tyrimo metodų yra elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS). Tiriant elektrocheminę sistemą šiuo metodu, elektrodo potencialas nukrypsta nuo savo pusiausvyrinės vertės vos per kelis milivoltus. Tiek kristalizacijos centrų formavimosi, tiek ir paviršinės ad-atomų difuzijos įtaka bendram elektrodo impedansui iki šiol tebėra modeliavimo stadijoje. Bene tobuliausias adsorbuotų metalo atomų paviršinės difuzijos impedanso

modelis pasiūlytas [31] darbe. Šio darbo autoriai matematiškai analizavo atvejį, kai vyksta elektrocheminė reakcija:

$$A = B_{ads} + ze \quad (19).$$

Jų analizuoto modelio elektrokinio proceso stadija buvo pasirinkta adsorbuotų metalo ad-atomų paviršinė radialinė difuzija. Stacionarios poliarizacijos vertei (η) buvo priskirtas paviršiaus užpildymo ad-atomais laipsnis (θ). Kiekvienos tokios apskritos srities ($x \leq r$) atveju $\theta = f(\eta)$, o jos išorėje ($x > r$) užpildymo laipsnis $\theta = f(\eta, x)$, kur x – atstumas iki apskritos srities elektrodo paviršiuje centro. Per elektroda tekant nedidelio tankio kintamai elektros srovei Δj , elektrodo potencialas ir paviršiaus užpildymo laipsnis nukrypsta nuo pusiausvyrinių verčių atitinkamai per $\Delta\eta$ ir $\Delta\theta$. Visi trys dydžiai: Δj , $\Delta\eta$ ir $\Delta\theta$ laikui bėgant kinta tuo pačiu kintamosios srovės dažniu f arba cikliniu dažniu ω ; čia $\omega = 2\pi f$.

Elektrodo paviršiuje difunduojančių dalelių B_{ads} koncentracija yra proporcinga paviršiaus užpildymo laipsniui. Stacionariose sąlygose paviršiaus užpildymo laipsnis ad-atomais θ nepriklauso nuo laiko ($\partial\theta/\partial t = 0$), todėl aprašant šių atomų paviršinę difuziją buvo panaudota [31] tokia antrojo Fiko dėsnio išraiška :

$$\partial^2\Delta\theta/\partial x^2 + \partial\Delta\theta/\partial x = x/D(\partial\Delta\theta/\partial t) \quad (20),$$

čia D – paviršinės ad-atomų difuzijos koeficientas.

Tuomet elektrodo poliarizacijai turėtų galioti tokia matematinė priklausomybė:

$$\Delta\eta = A \sin(\omega t) \quad (21).$$

Kadangi matuojant elektrocheminį impedansą $\Delta\eta$ kitimo amplitudės nedidelės (3 – 5 mV), elektrodo paviršiaus užpildymo metalo ad-atomais laipsnį galima išreikšti kaip elektrodo poliarizacijos funkciją.

Santykį $\partial \ln p / \partial \eta$ galima prilyginti zF / RT , o išvestinę $\partial\theta/\partial \ln p$, kurią apsprendžia adsorbcijos izotermos tipas – pažymėtas simboliu c ; čia p – pusiausvyrinis adsorbato slėgis.

Tokiu atveju paviršiaus užpildymo laipsnio svyravimas bėgant laikui privalo klausyti priklausomybės:

$$\Delta\theta_{x \leq r} = c(zF / RT)\Delta\eta = c(zF / RT)A \sin(\omega t) \quad (22).$$

Matematinė minėtų lygčių analizė parodė [31], kad nagrinėjamą procesą modeliuoja kintamosios srovės tekėjimas per aktyvią paviršinei difuzijai varžą R_{dif} , kuriai lygiagrečiai paviršinės difuzijos prijungta talpa C_{dif} . Tokiu būdu impedanso reali (Z') ir menama komponentės gali būti išreikštos:

$$(Z')^{-1} = 1 / R_{dif} = 2\pi N(z^2 F^2 / RT) D \Gamma_{\infty} c(bP / H) \quad (23)$$

$$(Z'')^{-1} = \omega C_{dif} = 2\pi N(z^2 F^2 / RT) D \Gamma_{\infty} c(bQ / H) \quad (24),$$

čia Γ_{∞} – maksimali paviršinė adsorbato koncentracija.

Taip buvo nustatyta, kad metalo ad-atomų radialinę paviršinę difuziją modeliuojanti ekvivalentinė schema susideda iš lygiagrečiai sujungtų aktyviosios varžos R_{dif} ir talpos C_{dif} , kurios priklauso ir nuo kintamosios srovės dažnio. Tai gerokai komplikuoja eksperimentinių elektrocheminio impedanso duomenų analizę.

Naudojant pakankamai aukštus kintamosios srovės dažnius, ad-atomų paviršinės difuzijos impedanso matematinė išraiška gerokai supaprastėja:

$$Z' = -Z'' = RT / (2\pi N z^2 F^2 \sqrt{2D\omega\Gamma_{\infty}c}) = B / \sqrt{\omega} \quad (25).$$

Kaip matyti iš gautos priklausomybės, šiuo atveju dažninės priklausomybės sutampa su klasikiniu difuzijos (Varburgo) impedansu, aprašančiu tiesišką dalelių difuziją tirpalo tūryje. Skiriasi tik dydžių, aprašančių narį B , fizikinė prasmė. Tai reiškia, kad paviršinės difuzijos srities spindulys yra žymiai didesnis už vidutinį atstumą, kuriuo sklinda metalo ad-atomų koncentracinė banga, atsirandanti tekant kintamajai srovei. Visa tai įrodo, kad kai kurių autorių [32,33] nagrinėtose elektrocheminėse sistemose tirtas Varburgo impedansas atitinka ne tūrinės, o besikristalizuojančio metalo ad-atomų paviršinės difuzijos apribojimus žemų dažnių srityse, kai $\omega \rightarrow 0$.

1.5 Metalų sulfitinių kompleksų elektoredukcija

1.5.1 Aukso (I) sulfitinių kompleksų elektoredukcija

Nežiūrint to, kad mūsų darbo tema buvo sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijos tyrimas, daug mokslinių tyrimų ir duomenų bus susiję su analogiškų aukso (I) kompleksų elektoredukcija. Tai didžia dalimi susiję su abiejų metalų panašumu, o taip pat ir su tuo faktu, kad Au (I) kompleksų elektoredukcija yra žymiai plačiau nagrinėta.

Tiek aukso, tiek ir sidabro galvaninių dangų elektronusodinimas daug dešimtmečių rėmėsi jų cianidinių kompleksų elektoredukcija. Tai apsprendė tiek cianidinių kompleksų stabilumas, tiek ir gera nusodinamų galvaninių dangų kokybė. Ir tik prieš kelis dešimtmečius buvo pasiūlyta cianidinius auksavimo elektrolitus pakeisti sulfitiniais. Minėtas procesas dėl savo brangumo, taip pat dėl esminio elektoredukcijos proceso trūkumo (elektrolitą būtina naudoti inertinėje atmosferoje, nes sulfito jonai oksiduojasi oro deguonimi) ilgą laiką nesukėlė didesnio praktinės galvanoteknikos specialistų susidomėjimo, todėl tris dešimtmečius beveik nebuvo tiriamas. Tik pradėjus vystyti mikrotechnikai ir su ja susijusiai gilau rentgeno litografijai, taip pat paaiškėjus, jog nusodintų iš cianidinių elektrolitų aukso dangų kokybė dažnai neatitinka mikro- ir nanotechnologijoms keliamų reikalavimų, vėl buvo susidomėta šiuo procesu. Buvo nustatyta, kad į sulfitinį elektrolitą pridėjus net ir nedidelius kiekius (1 – 10 ppm) arseno (III) junginių, gaunamos žymiai kokybiškesnės dangos nei redukuojant aukso (I) cianidinius kompleksus. Aukso (I) sulfitinių kompleksų elektoredukcijos pagrindu buvo sukurtos auksavimo procesų technologijos, tenkinančios gilau rentgeno ir net γ – spindulių litografijos poreikius. Taip pat reikia paminėti, kad per keletą dešimtmečių sulfitiniai kompleksai paplito ir dabar naudojami ne tik galvanoteknikoje ar rentgeno litografijoje: didžiausia dalis pagamintų sulfitų sunaudojama vandens ir medienos pramonėje, fotografijoje, t.p. sulfitai naudojami vandeniui valyti, aliejui rafinuoti, kaip maisto konservantas, be to,

jų dedama į vynus, kad gėrimas būtų apsaugotas nuo oksidacijos ore. Kadangi sulfitiniai kompleksai naudojami maisto pramonėje, reikia pabrėžti, kad jie yra visiškai nekenksmingi žmonėms, ne taip, kaip cianidiniai kompleksai.

Nors ir pastebimai išaugus susidomėjimui aukso sulfitinių kompleksų elektoredukcijos procesu, daugumoje darbų labiausiai buvo nagrinėjami jų elektoredukcijos taikomieji klausimai. Ir tik gerokai mažesniame skaičiuje darbų nagrinėjama aukso sulfitinių kompleksų elektoredukcijos kinetika ir mechanizmas. Pirmajame šiai temai skirtame darbe [34] buvo tirta aukso nusodinimo iš šarminių (pH 8,5–13) aukso (I) sulfitinio komplekso tirpalų elektoredukcijos kinetika, naudojant ciklinės voltamperijos ir chronoamperometrijos metodus. Nustatytose ciklinėse voltamperogramose tirpaluose su skirtingomis pH vertėmis, jose išryškėjo po du srovės tankio maksimumus: pirmasis atitinka aukso elektrodo potencialą $E_H = -0,4 V$, o antrasis $E_H = -0,8 V$. Mokslinio darbo [34] autoriai atkreipė dėmesį į tai, kad maksimumų dydis priklauso nuo potencialo skleidimo greičio. Tuo remdamiesi, jie nusprendė, kad Au (I) sulfitinio komplekso elektoredukcija iki metalinio aukso vyksta dviem skirtingais mechanizmais. Šiuos mechanizmus nustatyti buvo bandoma chronoamperometrijos metodu.

Elektrodo potencialų srityje nuo $E_1 = 0 V$ iki $E_2 = -0,51 V$, chronoamperogramose (koordinatės $j-t^{-1/2}$) išsiskiria dvi tiesiškos atkarpos. Analizuodami nustatytas priklausomybes, autoriai pasinaudojo Gerišerio modeliu, aprašančiu atvejį, kai prieš krūvio pernešimo stadiją vyksta lėta cheminė reakcija [35]. Iš gautų rezultatų buvo nuspręsta, kad nepriklausomai nuo tiriamojo tirpalo pH , esant teigiamesniems nei $-0,8 V$ elektrodo potencialams, katodinis procesas vyksta keliomis stadijomis, įskaitant ir adsorbuotų Au (I) junginių susidarymą:

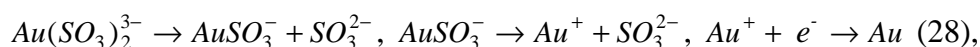


Padaryta prielaida, kad kai elektrodo potencialas yra neigiamesnis nei $-0,8\text{ V}$, gali iš karto vykti aukso sulfitinio komplekso elektoredukcija, apeinant disociacijos ir adsorbcijos stadijas:



Patys [34] darbo autoriai gana kritiškai įvertino savo siūlomą mechanizmą, pripažindami, kad vykstant stipriai tirpalo komponentų chemosorbcijai, visi jų teoriniai samprotavimai gali būti klaidingi.

Tiriant įvairius elektrocheminės reakcijos mechanizmo kelius, [36] darbo autoriai nusprendė, kad aukso galvaninio nusodinimo iš sulfitinių elektrolitų procesas galimai susideda iš trijų stadijų:



o bendrą proceso greitį lemia lėta krūvio pernešimo stadija.

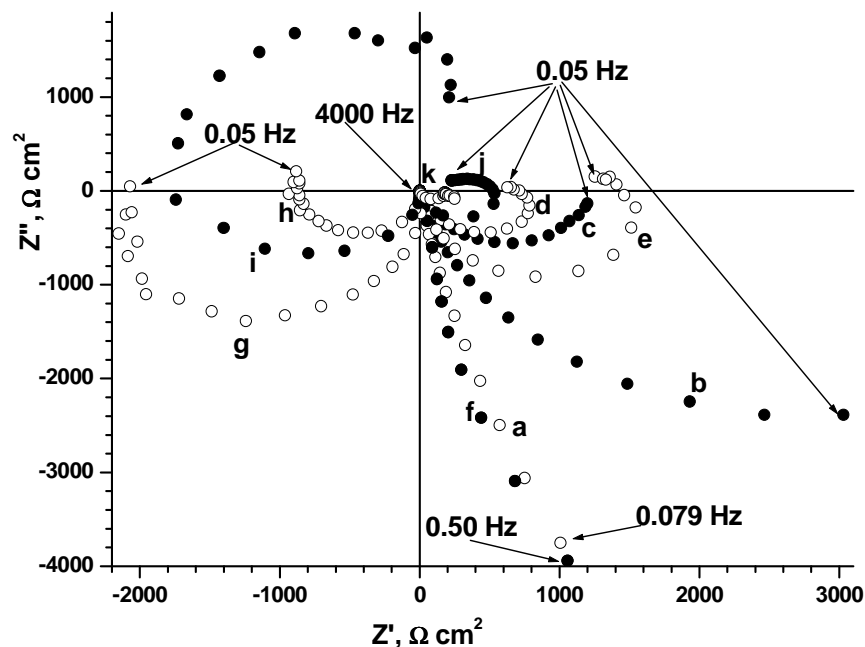
Remdamiesi šiuo mechanizmu ir spektroskopinių tyrimų rezultatais aukštose temperatūrose, kiti mokslininkai [37] padarė išvadą, kad silpnai šarminiuose tirpaluose (kai $pH \leq 8$), vyksta disproporcionavimo reakcija, kurios metu išsiskiria metalinis auksas:



Analizuojant duomenis, gautus tiriant Au (I) sulfitinių kompleksų elektoredukciją ir sulfito oksidaciją ant Pt ir Au paviršių greitų potencialo skleidimo ir sukamojo diskinio elektrodo metodais, buvo pastebėta [38], kad voltamperinės kreivės priklauso nuo laiko, kurį kontakte su sulfitiniu elektrolitu metalo paviršius išbuvo tirpale. Taip pat buvo pastebėta, kad pradinėje voltamperinės kreivės dalyje ($0,1 < E_H < -0,55\text{ V}$) srovių tankiai visiškai nepriklauso nuo sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greičio. Tai rodo, kad difuziniai apribojimai pastebimai įtakoja bendrą proceso greitį tik esant neigiamesniems nei $-0,55\text{ V}$ elektrodo potencialams. Potenciostatiškai perjungus aukso elektrodo potencialą į difuzinės ribinės srovės tankių sritį ($-0,8\text{ V}$), buvo nustatytos chronoamperogramos [39], priklausančios nuo pradinio potencialo: kai $E_H \leq -0,45\text{ V}$, jos nesutampa su apskaičiuotomis

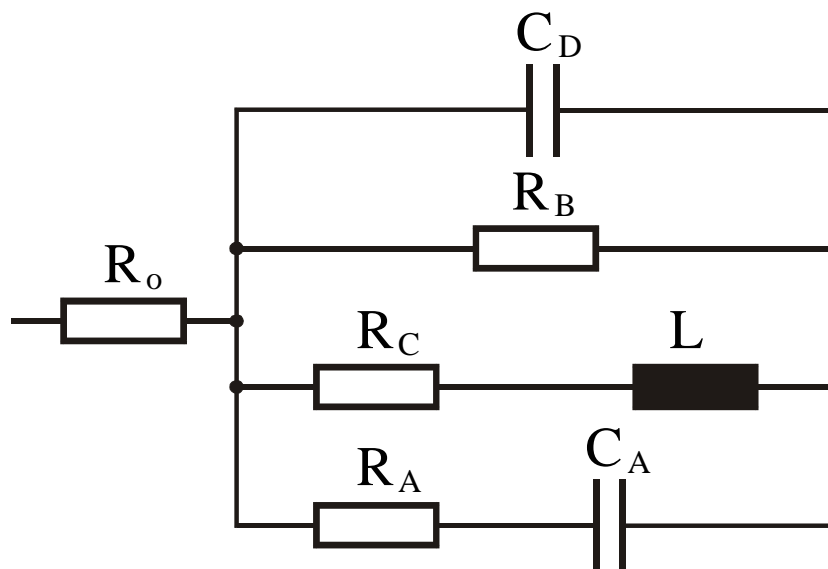
pagal Cotrelio lygtį. Kai $E_H = E_0 = 0,1 \text{ V}$, nesutapimas pradiniais laiko momentais gali siekti net 5 kartus.

Tiriant sistemą elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodu [40], paaiškėjo, kad esant elektrodo potencialui nuo $0,1 \text{ V}$ iki $-0,15 \text{ V}$, realios impedanso komponentės vertės yra teigiamos, o menamos – neigiamos visoje naudotų dažnių srityje. Absoliutūs jų dydžiai kintant srovės dažniui nuosekliai mažėja (1 pav., a – d). Didinant katodinę poliarizaciją ($-0,2 \text{ V} \div -0,25 \text{ V}$), impedanso spektrai ima keisti savo dažnines priklausomybes. Augant menamos komponentės vertėms, t.y. neigiamėjant Au elektrodo potencialams (1 pav., e – f), buvo nustatyta, kad esant neigiamesniems nei $-0,25 \text{ V}$ potencialams, realios komponentės tampa neigiamomis (1 pav., g – i). Toliau katodiškai poliarizuojant elektrodą ($E_H < -0,4 \text{ V}$), realios impedanso dalys vėl įgyja teigiamas vertes (1 pav., j – k), be to, jos parodo labai greitą krūvio pernešimo varžos mažėjimą. Tų pačių autorių darbe [41] pažymėta, kad kartojant eksperimentus, nustatytų duomenų reprodukcija nėra gera ir atskiros priklausomybės skirtingose eksperimentų serijose gali neatsikartoti $\pm 50 \text{ mV}$ ribose.



1 pav. Auksinio elektrodo impedanso spektrai, nustatyti esant skirtingiems elektrodo potencialams : 0,1 V (a), 0,0 V (b), -0,1 V (c), -0,15 V (d), -0,2 V (e), -0,25 V (f), -0,3 V (g), -0,35 V (h), -0,4 V (i), -0,45 V (j), -0,5 V (k). Tirpalo sudėtis, M: Au (I) – 0,05; Na₂SO₃ – 0,5; pH – 9,5 [39].

Be to, buvo pastebėta [40], kad elektrocheminio impedanso spektrai negali būti aprašomi klasikinėmis, procesą modeliuojančiomis ekvivalentinėmis schemomis, nes tam tikrose potencialų ir kintamosios srovės dažnių srityse impedanso realios komponentės tampa neigiamomis, o menamos – teigiamomis. Todėl [40] darbo autoriai savo vėlesniame darbe [42] matematiškai išvedė naują ekvivalentinę schemą (2 pav.), gautą pakeitus krūvio pernešimo varžą tipinėje schemoje į induktyvumą turinčią grandinę. Difuzijos impedansas Z_w nebuvo įskaitomas, nes naudotų dažnių srityje tiriamoje sistemoje jis neturėtų viršyti 1 – 2 Ωcm^2 , tuo tarpu kitų parametru vertės siekė šimtus ar tūkstančius omų.



2 pav. Ekvivalentinė schema, modeliuojanti sulfito jonų chemisorbcijos komplikuojamą Au (I) sulfitinių kompleksų elektoredukcijos procesą: R_0 – nekompensuota elektrolito varža; C_D – dvigubojo elektros sluoksnio talpa; R_A ir C_A – adsorbcijos varža ir talpa; L – induktyvumas; R_C , R_B – krūvio pernešimą per fazių sąlyčio ribą modeliuojančios varžos [42].

Buvo apskaičiuoti 2 paveiksle pateiktos ekvivalentinės schemos parametrų dydžiai [42]. Nustatyta, kad esant kai kuriems potencialams, grandies $R_C L$ impedansas yra toks didelis, lyginant su lygiagrečiai jai įjungtomis grandimis, kad patikimas šių parametrų apskaičiavimas tampa nepatikimu. Nekompensuota tirpalo varža ($0,72 \pm 0,2 \Omega \text{cm}^2$) yra daug mažesnė už likusius parametrus ir gali keisti bendrą impedansą tik pačių aukščiausių dažnių srityje. Kaip ir buvo galima nuspėti iš impedanso spektrų formos (1 pav.), potencialų srityje $-0,3 \div -0,4 \text{ V}$ parametras R_B yra neigiamas dydis. Taip atsitikti gali tik tuomet, kai neigiamėjant elektrodo potencialui, paviršiaus užpildymo laipsnis didėja. Klasikinės anijonų chemisorbcijos atveju turėtų būti priešingai, todėl paaiškinti šį fenomeną nebuvo labai paprasta.

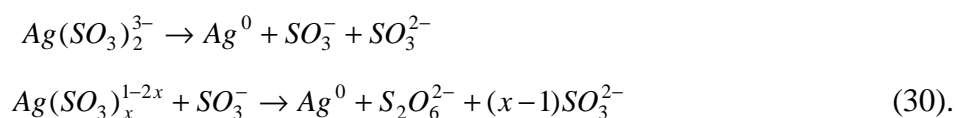
Autoriams [42] pavyko nustatyti, kad redukuojantis aukso (I) sulfitiniams kompleksams, proceso voltamperinėse kreivėse yra potencialų sritis ($-0,25 \div -0,45 \text{ V}$), kurioje katodinės srovės tankis nepriklauso nuo

sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greičio, o potencialo skleidimo greičio didinimas mažina srovės tankius, kurių minimalus dydis pasiekiamas, kai $E_H = -0,35$. Šios srities aplinkoje yra labai didelė srovės tankių histerezė tarp potencialo skleidimo neigiamesnių ir teigiamesnių dydžių link. Keliant temperatūrą, ji nuosekliai didėja. Skleidžiant potencialą katodine kryptimi, srityje $-0,4 > E_H > -0,5$ V temperatūros pakitimas sukelia srovės tankių sumažėjimą.

Žinoma, kad modeliuojant elektrocheminę sistemą krūvio pernešimo greitis priklauso nuo aktyvios paviršiaus ploto dalies. Pastaroji, savo ruožtu, priklauso nuo elektrodo potencialo. Šiuo pagrindu buvo sukurta ekvivalentinė schema, kuri gerai aprašo aukso (I) sulfitinių kompleksų elektoredukcijos impedansą. Ekvivalentinėje schemoje krūvio pernešimo stadija buvo modeliuojama trimis elementais, įskaitant induktyvumą. Naudojantis apskaičiuotais parametru dydžiais, pavyko paaiškinti neįprastas voltamperinių kreivių priklausomybes bei jų reakciją į potencialo skleidimo greičio pakeitimą [42].

1.5.2 Sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcija

Sidabro sulfitinių kompleksų chemija ir elektrochemija yra ištirtos dar mažiau nei Au (I) atveju ir, kaip ir aukso sulfitinių kompleksų elektoredukcijos tyrimų pagrindu, paskelbtose publikacijose daugiausia nagrinėjami taikomieji klausimai. Sulfitinį sidabravimo elektrolitą rekomenduojama gaminti, tirpinant šviežiai nusodintą mažai tirpų sidabro sulfitą Ag_2SO_3 natrio sulfito pertekliuje. Kai kurių autorių nuomone, sulfitiniai sidabro kompleksai yra santykinai nestabilūs ir greitai skyla [43]:



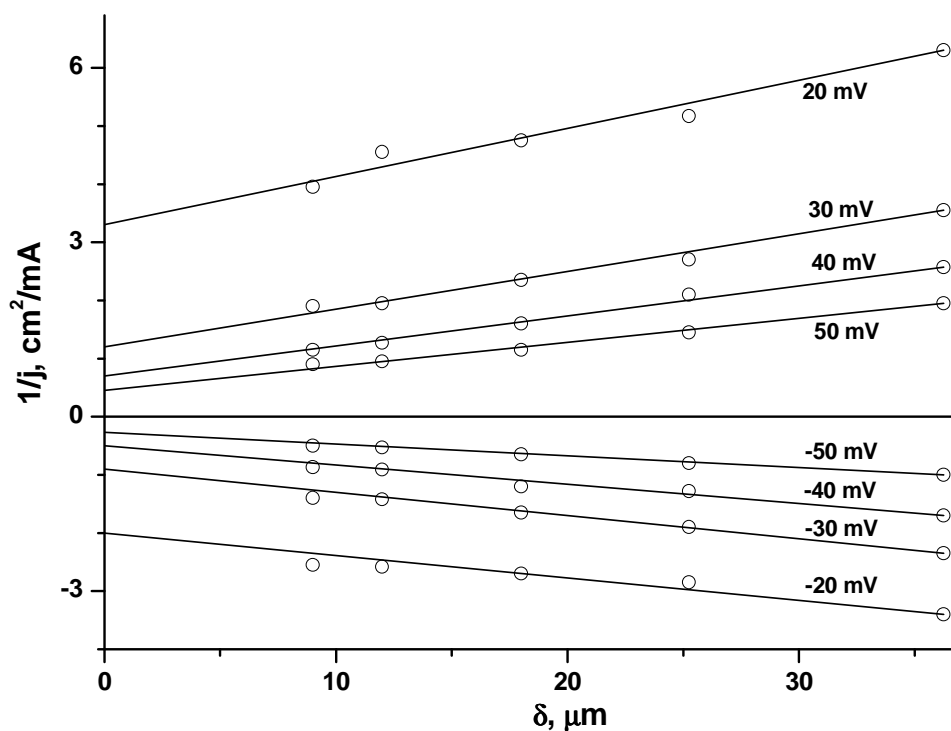
Buvo įvertinta vidutinė šios autoredukcijos reakcijos greičio konstanta 60°C temperatūroje. Tame pačiame darbe pabrėžiama, kad žemesnėse temperatūrose ir esant SO_3^{2-} jonų pertekliui, autoredukcija žymiai sulėtėja.

Kitų autorių nuomone [44,45], silpnai šarminėse terpėse ir kambario temperatūroje sulfitiniai sidabro kompleksai yra visiškai patvarūs, o pats sidabravimo procesas, priklausantis nuo šių kompleksų elektoredukcijos, yra labai perspektyvus, įdiegiant necianidinius procesus sidabro galvanoteknikoje. Darbo [44] autoriai siūlo NaAgSO_3 pagrindu gaminti elektrolitą, kuris savo sudėtyje turi nuo 6 iki 40 g/l sidabro. Kambario temperatūroje, nemaišant tirpalo, jis užtikrina darbinius 2 – 3 mA/cm² katodinės srovės tankius. Intensyvus maišymas gali juos pakelti iki 50 mA/cm². Minėtame darbe pabrėžiama, kad sulfitinis elektrolitas pasižymi puikia sklaidomąja geba, o iš jo nusodintos galvaninės sidabro dangos yra smulkiakristalinės ir lengvai poliruojamos. Panaši išvada daroma ir [45] darbe. Be to, atkreiptas dėmesys į gerą sidabro dangų sukibimą su vario ir skaitstario pagrindais. Tai leidžia atsisakyti parengtinio sidabravimo ar amalgamavimo procedūrų. Ypatingai svarbia charakteristika pastaruoju metu tapo elektrolito sklaidomoji geba, nes būtent ji apsprendžia vienų ar kitų procesų panaudojimą mikro- ir nanoteknikoje. Sklaidomoji geba apsprendė ir sulfitinių auksavimo elektrolitų naudojimą vietoje cianidinių ir būtent ji lėmė sprendimą daugeliu atveju atsisakyti cianidinių tirpalų naudojimo aukso galvanoteknikoje [46].

Vienoje pirmųjų publikacijų, kurioje šiek tiek tiriama sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijos kinetika [47] pranešama, kad naudojant sukamąjį diskinių elektrodą buvo išmatuoti kompleksų elektoredukcijos ribinių srovių tankiai tirpaluose, turinčiuose 0,025 mol/l laisvų sulfito jonų ir 0,925 mol/l NaNO_3 . Sidabro kompleksų koncentracijos tirtuose tirpaluose buvo: 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$ ir $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Darbe buvo nustatyta, kad ribiniai difuzinės srovės tankiai tiesiškai didėja, didinant sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greitį laipsnyje 1/2. Iš gautų eksperimentinių duomenų apskaičiuotas $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ kompleksų difuzijos koeficientas: $D = 5,6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, t.y. beveik tris kartus

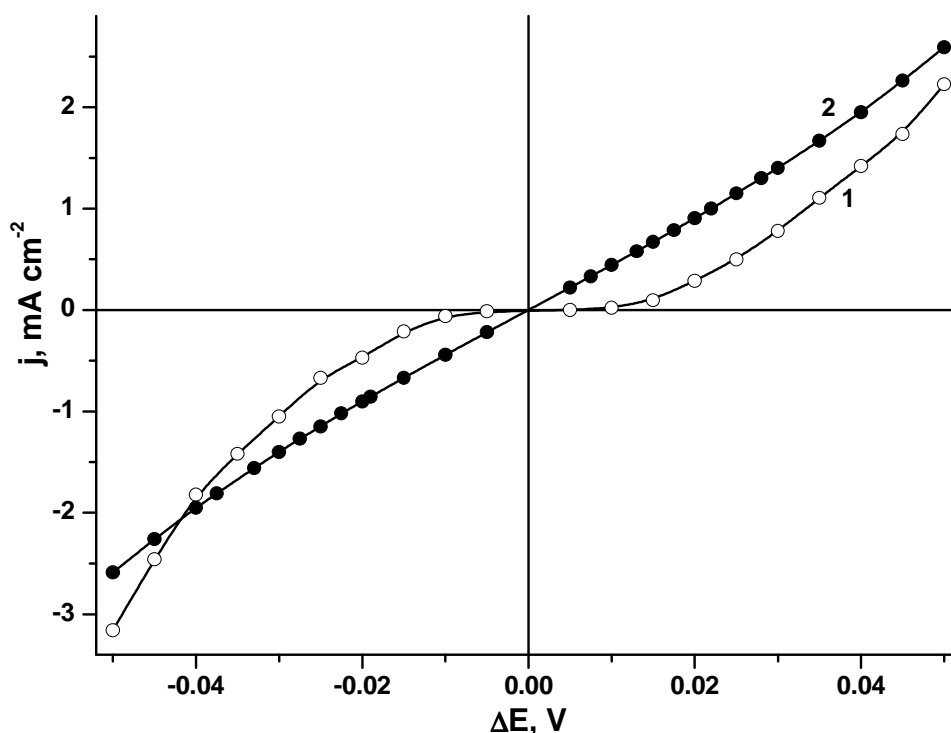
mažesnis nei tame pačiame darbe nustatytas laisvų (hidratuotų) sidabro jonų difuzijos koeficientas $D = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

Vėliau tęsdami tyrimus, [42] mokslinio darbo autoriai sukamojo diskinio elektrodo metodo pagalba nagrinėjo sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukciją, esant nedidelei elektrodo poliarizacijai. Katodiškai poliarizuojant elektrodą iki $E_H = +100 \text{ mV}$, tirpale, turinčiame $0,05 \text{ M Ag (I)}$ sulfitinių kompleksų, ribinės srovės tankis priklauso nuo sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greičio. Buvo nustatytas voltamperinės kreivės pusiausvyrinio potencialo aplinkoje, esant fiksuotam diskinio elektrodo sukimosi greičiui. Paaiškėjo, kad voltamperinės kreivės priklauso nuo laiko, kurį elektrodas išbūna tirpale iki eksperimento: kartojant tą pačią priklausomybę, kiekvieno sekančio matavimo metu buvo nustatomi vis mažesni srovės tankiai. Tai komplikavo ekstrapoliavimą link $\delta = 0$, nes kreivių nuolinkis priklauso nuo elektrodo sukimosi greičių, prie kurių nustatomos voltamperinės kreivės sekos ir dėl to gavosi didelis duomenų išbarstymas. Pakeitus matavimų seką, mechaniškai ir elektrochemiškai paruoštas sukamasis diskinis elektrodas buvo 5 minutes laikomas esant pastoviam pasirinktam potencialui, o po to matuojamas srovės tankis, esant 5 skirtingiems diskinio elektrodo sukimosi greičiams. Paruošus paviršių iš naujo, eksperimentas buvo kartojamas, esant kitam poliarizacijos dydžiui. Difuzijos sluoksnio storiai buvo apskaičiuoti pagal (9) lygtį. Naudojantis tokia tyrimų seka, duomenų išbarstymas gerokai sumažėjo, o priklausomybės $j^{-1} - \delta$ neblogai aproksimavosi tiesėmis. Autorių gauti rezultatai [48,49] pateikti 3 ir 4 pav.



3 pav. Sidabro tirpimo – elektronusodinimo srovių tankių priklausomybės nuo difuzijos sluoksnio storio. Tirpalo sudėtis, M : $\text{Ag(I)} - 0,01$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 1,0$; $\text{pH} - 9,5$. Skaičiai šalia priklausomybių nurodo elektrodo poliarizacijos dydį [48].

Taip galima rasti tiek katodinių, tiek ir anodinių srovių tankius, kai $\delta = 0$, t. y. nustatyti srovės tankio priklausomybes nuo elektrodo potencialo, kai proceso greitis nėra įtakojamas lėtos sidabro sulfitinių kompleksų difuzijos reiškinių. Tokios priklausomybės pavyzdys pateiktas 4 pav. 1 kr.



4 pav. Voltamperinės sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijos priklausomybės, atėmus difuzijos sukeltus apribojimus. **1** – gauta iš 3 pav. pateiktų eksperimentinių duomenų; **2** – teoriškai apskaičiuota krūvio pernešimo stadijos voltamperinė kreivė, kai $j_0 = 1,1 \text{ mA/cm}^2$; $\alpha = \beta = 0,5$ [48].

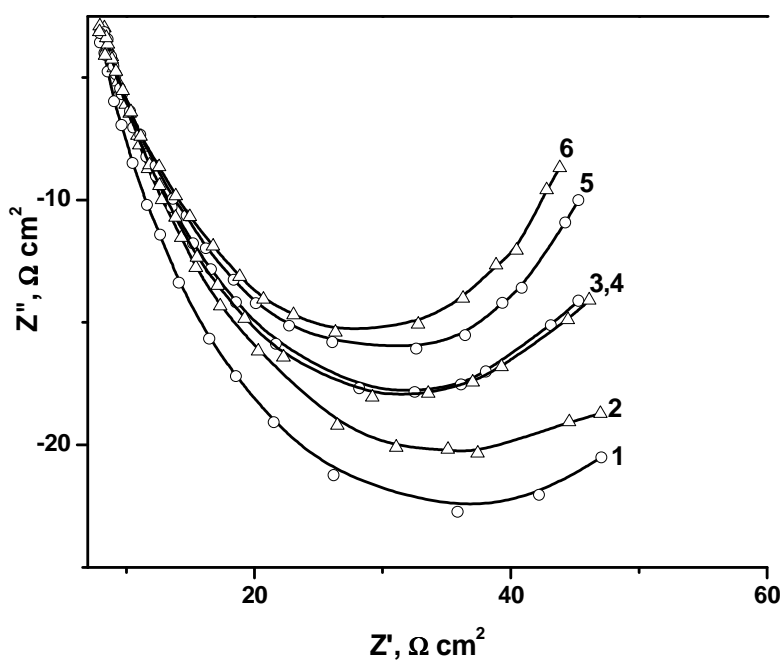
Ši priklausomybė pagal savo eigą tarsi ir charakteringa krūvio pernešimo stadijai – tolstant nuo pusiausvyros, srovė eksponentiškai didėja. Tačiau pagal klasikinę krūvio pernešimo voltamperinės kreivės formulę [50]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta E_{ct}\right) - \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \Delta E_{ct}\right) \right] \quad (31),$$

čia $\alpha + \beta = 1$ yra krūvio pernešimo koeficientai. Pagal šią lygtį, eksponentinė priklausomybė tarp j ir ΔE išryškėja tik esant dideliems nukrypimams nuo pusiausvyros ($|\Delta E| \gg RT/zF$). Tačiau minėtame [48] darbe buvo pastebėta, kad ji pasireiškia jau nuo pat pusiausvyros (4 pav., 1 kr.). Palyginimui pateikiama ir teoriškai pagal (32) lygtį apskaičiuota voltamperinė kreivė

(4 pav., 2 kr.), kuri beveik visame nagrinėjamame intervale yra tiesiška ir tik kraštuose pradeda ryškėti nukrypimai (kai $|\Delta E| > 40 \text{ mV}$). Buvo padaryta išvada, kad pusiausvyrinio potencialo aplinkoje pasireiškia bendrą proceso greitį apsprendžianti lėtos sidabro ad-atomų kristalizacijos stadija [48].

Elektrocheminio impedanso spektrų, nustatytų ant sidabrinio elektrodo sulfitiname sidabravimo elektrolite, matematinė analizė pagal klasikines ekvivalentines schemas buvo visiškai nesėkminga [48].



5 pav. Elektrocheminio FFT impedanso spektrai. Tirpalo sudėtis, M: $\text{Ag(I)} - 0,03$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 0,5$; $\text{pH} - 9,5$. Laikas, praėjęs nuo Ag paviršiaus kontakto su tirpalu pradžios: 1 – 3 s; 2 – 78 s; 3 – 153 s; 4 – 228 s; 5 – 1128 s; 6 – 1353 s [48].

Eksperimentiškai nustatant FFT impedanso spektrus, buvo pastebėta [48], kad laikui bėgant jie kinta. Įmerkus sidabrinį elektrodą į tirpalą, turinti

sidabro sulfitinių kompleksų ir „laisvų“ sulfito jonų, procesas laikui bėgant greitėja, t.y. mažėja elektrocheminio impedanso vertės. Nustatyti impedanso spektrai atspindi greitesnį ar lėtesnį elektrocheminio proceso greičio apribojimų mažėjimą [48]. Tai, greičiausiai, yra susiję su elektrodo metalą sudarančių kristalų paviršine rekristalizacija.

1.6 Sudėtingų elektrocheminių reakcijų mechanizmų tyrimas chronoamperometrijos ir chronopotenciometrijos metodais

1.6.1 Chronoamperometrinis tyrimas

Chronoamperometrijos metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (srovės tankio) į nekintančios bėgant laikui elektrodo poliarizacijos poveikį tyrimas [51]. Staigiai įjungus elektrodo poliarizaciją, vyksta dvigubojų elektros sluoksnio persikrovimas, kurio greitį apsprendžia elektrolito varža. Iš pat pradžių teka beveik tik talpinė srovė. Praėjus kažkuriam laikui ima dominuoti Faradėjaus srovė, kurios tankis priklauso nuo elektrodinės reakcijos kinetinių parametrų ir difuzijos greičio. Praslinkus nuo poliarizacijos pradžios ≥ 10 ms, daugumoje realių sistemų srovės tankis kontroliuojamas difuzine kinetika (ypač jei poliarizacijos vertės yra didelės). Paprastųjų jonų tirpaluose difuzijos srovės tankio kitimas bėgant laikui aprašomas Cotrelio lygtimi:

$$j = zF \sqrt{\frac{D}{\pi}} C_0 \left[\exp\left(\frac{zF}{RT} \eta_d\right) - 1 \right] \quad (32).$$

Kai naudojami kompleksinių junginių tirpalai, srovės tankio išraiška tampa sudėtingesnė ir priklauso ne tik nuo kompleksinio jono koncentracijos bei difuzijos koeficiento, bet ir nuo atitinkamų laisvo ligando difuziją apsprendžiančių parametrų bei koordinacinio skaičiaus. Bet kuriuo atveju, esant didelėms katodinės poliarizacijos vertėms $\exp\left[\frac{zF}{RT} \eta_d\right] \gg 1$, todėl (32)

lygtis tampa daug paprastesnė ir vienodai sėkmingai galioja ir paprastų, ir kompleksinių jonų tirpalams:

$$j = -zFC_0\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (33).$$

Tiriant sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcija, [48] darbo autoriai nustatė, kad proceso mechanizmas visiškai nepanašus į atitinkamų Au(I) sulfitinių kompleksų redukcijos mechanizmą. Buvo nustatyta, kad sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcija nėra komplikuojama pasyvacijos reiškiniais ar lėtomis cheminėmis reakcijomis [39]. Šios sistemos tyrimas yra komplikuojamas labai lėta sidabro ad-atomų kristalizacija. Šių procesų kinetikos tyrimui netinka daugelis įprastų metodų, t.y. elektrocheminio impedanso, sukamojo diskinio elektrodo ir pan., kur nepakankamai nutolstama nuo pusiausvyros. Kristalizacijos efektus galima sumažinti matuojant maksimaliai nutolus nuo elektrocheminės pusiausvyros. Dėl šių priežasčių buvo pasirinktas chronopotenciometrijos metodas, kuris leidžia atlikti tyrimus, maksimaliai (50 – 200 mV) nutolus nuo pusiausvyros potencialo.

1.6.2 Chronopotenciometrinis tyrimas

Lyginant su chronoamperometrija, chronopotenciometrijos metodo privalumas yra tai, kad naudojant tą pačią įrangą tyrimus galima atlikti trumpesnių laikų srityje.

Šio metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (elektrodo poliarizacijos) į pastovios srovės impulso poveikį tyrimas [51 – 53]. Krūvio pernešimo per dvigubąjį elektros sluoksnį viršįtampis (ΔE_{ct}) su srovės tankiu (j) yra susiję minėta matematine priklausomybe (31).

Jei per fazių sąlyčio ribą teka pakankamai stipri elektros srovė, sukianti $\Delta E_{ct} \gg |RT/zF|$, tai (33) priklausomybė supaprastėja:

$$\Delta E_{ct} = (RT/\alpha zF)(\ln j_0 + \ln j) \quad (34).$$

Priešingu ribiniu atveju, kada per sistemą teka pakankamai silpna srovė, sukelianti $\Delta E_{ct} \ll |RT/zF|$, priklausomybė tampa dar paprastesnė:

$$\Delta E_{ct} = (RT/zF)(j/j_0) \quad (35).$$

Remiantis šiais dviem ribiniais atvejais yra skiriama didelių amplitudžių ir mažų amplitudžių chronopotenciometrija. Tekant per fazių sąlyčio ribą pastoviai srovei, kinta priepaviršinės elektroaktyvių medžiagų koncentracijos, t.y. atsiranda difuzijos viršįtampis (ΔE_d), kuris priklauso nuo laiko:

$$\Delta E_d = -(RT/zF) \ln\left(1 - 2j/zFC_0\sqrt{t/\pi D}\right) \quad (36),$$

čia C_0 – tūrinė metalo ar jo kompleksinių jonų koncentracija, D – jų difuzijos koeficientas, t – laikas.

Jei per elektrocheminę sistemą teka pakankamai silpna elektros srovė arba procesas vyksta pakankamai trumpai, t.y. kai $\left(2j/zFC_0\sqrt{t/\pi D}\right) \ll 1$, difuzijos viršįtampio priklausomybę galime užrašyti:

$$\Delta E_d = -(2RTj/z^2 F^2 C_0)\sqrt{t/\pi D} \quad (37).$$

Kadangi elektrolito laidumas nėra begalinis, per sistemą tekant elektros srovei visada atsiranda ominė poliarizacija (ΔE_Ω), kurios vertė lygi srovės ir varžos tarp tiriamojo ir palyginamojo elektrodų sandaugai. Priešingai likusiai poliarizacijai, ominė poliarizacija nėra veikiamą dvigubą elektros slauksnio talpos, todėl pirmu laiko momentu po srovės įjungimo ($t \leq 10^{-6} s$) eksperimentiškai matuojama tik elektrodo ominė poliarizacija. Bendra elektrodo poliarizacija (ΔE), tekant per fazių sąlyčio ribą pastoviai srovei gali būti randama naudojantis šia priklausomybe:

$$\Delta E = jR_\Omega + \Delta E_{ct} + (2RTj/z^2 F^2 C_0)\sqrt{t/\pi D} \quad (38).$$

Iš (38) lygties matome, kad difuzijos viršįtampio įtaka bendrai elektrodo poliarizacijai gali būti eliminuojama radus ΔE vertę, kai eksperimento laikas yra ekstrapoliuojamas į pradinį laiko momentą ($t = 0$). Jei žinoma elektrolito varža, galima nesunkiai surasti krūvio pernašos viršįtampį. Žinant šį dydį, galima suskaičiuoti mainų srovės tankį j_0 .

Chronopotenciometriškai tiriant elektrodo poliarizacijos priklausomybę nuo laiko, reaguojančios medžiagos koncentracija prie katodo paviršiaus nuosekliai mažėja. Jei įjungta pakankamai didelė katodinė srovė, tam tikru laiko momentu priepaviršinė elektroaktyvios medžiagos koncentracija sumažėja iki nulio. Tada elektrodo potencialo vertės ima staigiai neigiamėti, kol prasideda kita elektrocheminė reakcija. Esant galvanostatinėms sąlygoms, prabėgęs laikas nuo elektrolizės pradžios iki potencialo šuolio yra vadinamas perėjimo laiku τ . Jei elektrodo proceso greitį apsprendžia tik reaguojančios medžiagos difuzija link elektrodo paviršiaus, tūrinė elektroaktyviosios medžiagos koncentracija, srovės tankis ir perėjimo laikas tarpusavyje gali būti susieti Sando lygtimi [54]:

$$j\sqrt{\tau} = zFC_0\sqrt{\pi D} / 2 \quad (39).$$

Taigi, konkrečios sudėties tirpale sandauga $j\sqrt{\tau}$ turėtų būti pastovus dydis, apsprendžiamas (39) lygtimi. Akivaizdu, kad mažinant elektroaktyvios medžiagos koncentraciją arba didinant katodinės srovės tankį, perėjimo laikai trumpėja. Dažniausiai chronopotenciometrijoje eksperimentai planuojami taip, kad perėjimo laikas būtų didesnis nei 1 ms, nes priešingu atveju registruojamos priklausomybės yra iškraipomos dėl dvigubojų elektros sluoksnio įkrovimo reiškinių, o perėjimo laikai nesutampa su apskaičiuotais pagal Sando lygtį. Iš kitos pusės, perėjimo laikas neturėtų viršyti 2 – 4 s, nes gali pasireikšti natūrali konvekcija.

Išvedant Sando lygtį buvo priimta išankstinė sąlyga, kad vienintelis medžiagos transporto link elektrodo paviršiaus būdas yra difuzija. Dėl šios priežasties ji gali atitikti eksperimentinius matavimus tik tuose tirpaluose, kuriuose elektroaktyvios medžiagos koncentracija yra daug mažesnė už bendrą foninio elektrolito koncentraciją.

1.7 Sidabro elektronusodinimo iš sulfitinių tirpalų galvanotechnika

Sidabro galvaninės dangos praktiniams tikslams dažniausiai nusodinamos iš kompleksinių cianidinių tirpalų su didesniu ar mažesniu laisvų cianidų kiekiu [55]. Nors šių nuodingų elektrolitų eksploatacija kelia nemažai problemų, lygiavertės alternatyvos jiems kol kas nerasta. Panašią situaciją aukso galvanotechnikos srityje sėkmingai padėjo išspręsti sulfitinių kompleksų elektroredukcijos panaudojimas [38,56,57]. Aukso sulfitinių kompleksų elektroredukcijos procesas pastarąjį dešimtmetį vis plačiau taikomas galvaninių aukso dangų nusodinimui. Tai susiję su ypatingai gera dangų kokybe, labai mažais vidiniais įtempiais, tolygia aukso elektrokristalizacija visame sudėtingos konfigūracijos katodo paviršiuje. Šis procesas sėkmingai naudojamas sparčiai besivystančioje LIGA-technikoje, besiremenčioje rentgeno litografija ir galvanotechnika [58].

Apie sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukciją žinoma beveik tik tiek, kad jos metu gaunamos kompaktiškos baltos dangos [59 – 62]. Šio proceso pritaikymas galvaninių sidabro dangų nusodinimui galėtų pakeisti cianidinius sidabravimo elektrolitus ir išspręstų iki šiol aktualią cianidinių tirpalų toksiškumo problemą, tačiau sulfitinių elektrolitų praktinio panaudojimo galimybės dar nėra visiškai iširtos. Dėl šios priežasties [49] darbe pabandyta nustatyti optimalias sidabro elektrokristalizacijos sąlygas praktiniams tikslams bei iširti veiksnius, lemiančius galvaninės dangos kokybę, ir tokiu būdu įvertinti sulfitinių elektrolitų tinkamumą praktiniam sidabro dangų gavimui.

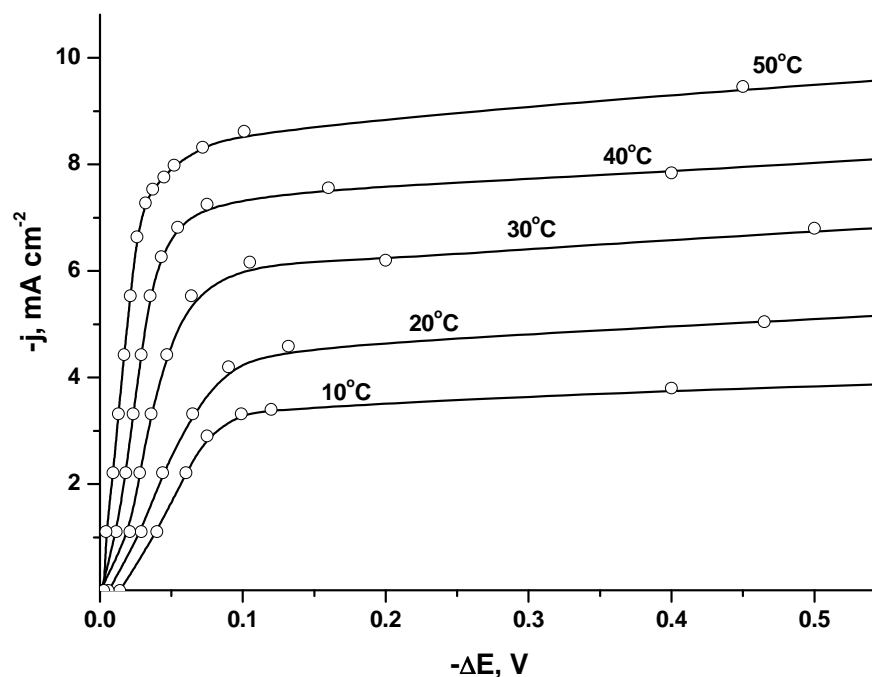
Preliminarūs sidabravimo iš sulfitinio elektrolito tyrimai [39] parodė, kad katodinio ir anodinio procesų našumai yra artimi 100 %. Sidabro dangos gaunamos šviesios, patenkinamai sukibusios su vario pagrindu. Taip pat buvo pastebėtas ir nemažas elektrolito trūkumas: dėl didelio natrio sulfito klampio, tirpaluose net ir su dideliu sidabro kompleksų kiekiu, yra labai maži ribinės srovės dydžiai, todėl kokybiškos dangos gaunamos esant tik nedideliems katodinės srovės tankiams. Dėl minėtų priežasčių buvo bandyta iširti

galimybes padidinti darbinius katodinės srovės tankius, keliant elektrolito temperatūrą ir maišant tirpalą [40].

Naudojant sukamąjį diskinį elektrodą, buvo nustatytos katodinės poliarizacinės kreivės: net ir nedidelis elektrodo sukimosi greitis ($\Omega = 10 \text{ aps/s}$) žymiai padidina sidabro ($0,3 \text{ mol/l}$) elektronusodinimo ribinę srovę, lyginant su nejudančiu katodu. Didinant sukamojo diskinio elektrodo sukimosi greitį, ribinės srovės tankiai nuosekliai auga. Analogiškai matavimai buvo atlikti ir tirpaluose, turinčiuose mažesnius sidabro sulfitinių kompleksų kiekius. Tai darbo autoriams [40] leido teigti, kad sidabravimo ribinės srovės tankis yra apsprendžiamas sulfitinių kompleksų difuzijos greičiu.

Keliant elektrolito temperatūrą (6 pav.), sidabro sulfitinių kompleksų redukcijos proceso poliarizacija mažėja, o ribinės srovės tankis auga. Iš [40] darbe pateiktų poliarizacinių kreivių matyti, kad temperatūros pasikeitimas nuo 10°C iki 50°C , sukelia srovės padidėjimą nuo $3,5 \text{ mA/cm}^2$ iki $9,5 \text{ mA/cm}^2$. Buvo nustatyta, jog ribinės srovės tankis tiesiškai priklauso nuo temperatūros koordinatėse $\lg j_d - 1/T$. Iš priklausomybės nuolinkio apskaičiuota proceso efektyvi aktyvacijos energija yra artima 3 kcal/mol .

Tai dar kartą patvirtino, kad tiriamo proceso ribinės srovės prigimtis yra difuzinė. Tokiu būdu, keliant tirpalo temperatūrą ir naudojant maišymą, galima pasiekti patenkinamo dydžio sidabravimo proceso darbinius srovės tankius [40].



6 pav. Temperatūros įtaka sidabro elektronusodinimo greičiui. Tirpalo sudėtis, M: Ag(I) – 0,3; Na₂SO₃ – 2. Temperatūros nurodytos virš atitinkamų voltamperinių priklausomybių [40].

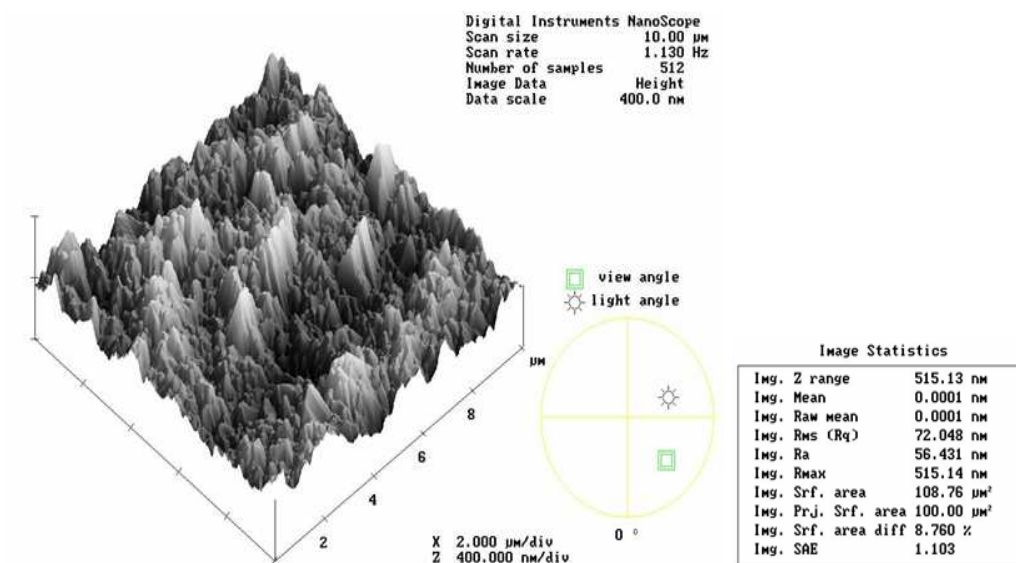
Į daugumą praktikoje naudojamų elektrolitų būna pridedama įvairių paviršiuje aktyvių medžiagų (PAM). Jų pridėjimas gali įtakoti galvaninį procesą dvejopai: a) pagerinti dangų kokybę (blizgesį, kietumą); b) padidinti proceso poliarizaciją (pagerėja sklaidomoji geba, padidėja lydinių nusodinimo galimybės). Tiriant kai kurių PAM įtaką sidabro dangų kokybei ir katodinei poliarizacijai [39], priedais naudojant pirofosfatus, polivinilo alkoholį, natrio ricinolsulfatą, buvo nustatyta, kad sidabro dangos, gautos iš sulfitinių tirpalų, turinčių savo sudėtyje šių medžiagų, beveik visais atvejais gaunasi šviesios – nuo matinių iki pusiau blizgančių, o atskirais atvejais – netgi blizgančios. Tik natrio ricinolsulfatas, sėkmingai naudojamas cianidiniuose elektrolituose,

akivaizdžiai pablogina iš sulfitinio tirpalo gautos sidabro dangos kokybę – paviršius dengiasi pilkos spalvos, smulkių miltelių pavidalo sidabru [39].

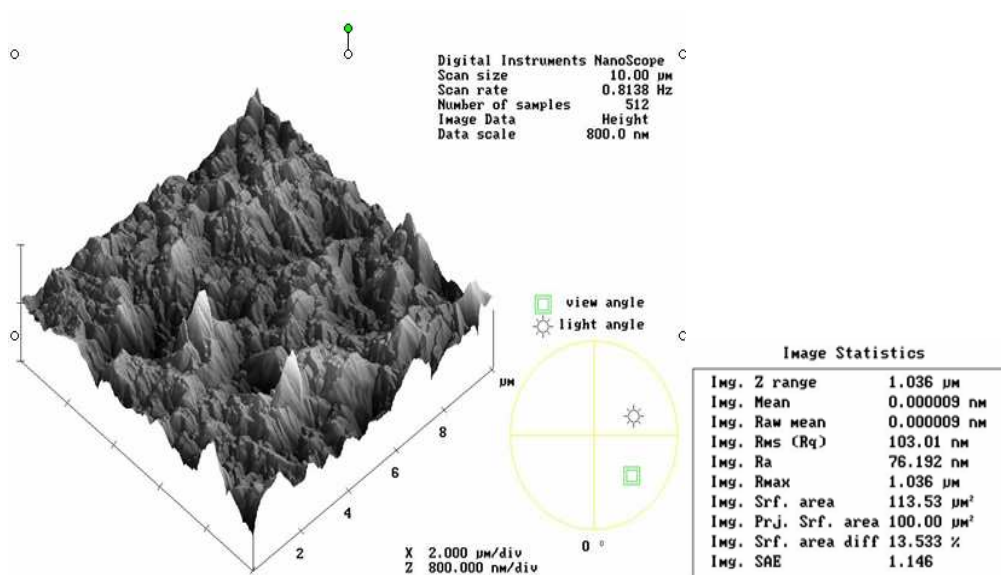
Iš [39] moksliniame darbe nustatytų voltamperogramų matyti, kad naudotos paviršiuje aktyvios medžiagos nežymiai sumažina ribinius sidabro srovės tankius ir praplečia katodinės poliarizacijos intervalą. Pridėjus į elektrolitą 1 g/l natrio ricinolsulfato, poliarizacija padidėja beveik dvigubai, tačiau šios PAM naudojimas sulfitiniuose sidabravimo elektrolituose nėra tikslingas dėl anksčiau minėtos neigiamos įtakos sidabro dangų kokybei.

Detalesniam sidabro galvaninių dangų kokybės tyrimui buvo nustatomas jų paviršiaus reljefas, naudojant skenuojantį atominės sąveikos mikroskopą (SASM) [39]. Šio eksperimento dėka atsiranda galimybė palyginti dangų, nusodintų iš sulfitinio ir cianidinio sidabravimo elektrolitų paviršių šiurkštumus bei naudotų PAM įtaką šiam parametru. Lyginant 7a ir 7b paveikslus, matome, kad iš sulfitinio tirpalo gauti paviršiai yra ne šiurkštesni, o gal net lygesni nei iš cianidinio. Kiekybiškai tai patvirtina SASM metodu išmatuotos šiurkštumo charakteristikos: maksimalaus dangos iškilimo ir įdubimo skirtumas (R_{max}) cianidų atveju lygus 1036 nm, o sulfitų – 515 nm, vidutinis nukrypimas nuo idealios plokštumos (R_{ms}) atitinkamai – 103 nm ir 72 nm. Tikrasis paviršiaus plotas (nm lygmenyje), dengiant iš cianidinio tirpalo, padidėja 13,5 %, o iš sulfitinio – 8,8 % [39].

a)



b)



7 pav. Sidabro galvaninių dangų paviršiaus reljefas, nustatytas SASM metodu. Dangos (10 μm) buvo nusodintos iš elektrolitų: a – sulfitinis; b – cianidinis elektrolitas [39].

Impulsinės srovės metodas dažnai naudojamas tuomet, kai siekiama pagerinti nusodinamos metalinės dangos kokybę. Šiuo metodu gautų galvaninių dangų struktūra smulkėja, lyginant su dangomis, gautomis nusodinant nuolatine srove [63,64]. Pagrindinė elektronusodinimo impulsine elektrolize sąlyga yra didelis kristalų užuomazgų susidarymo greitis ir santykinai mažas kristalų augimo greitis (inhibicija) [65,66]. Keičiant elektrolizės srovės dydį bei impulsų ir pauzės tarp jų trukmę, galima keisti katodinių viršįtampį, įtakojantį kristalizacijos greitį ir kristalizacijos aktyvacijos energiją. Aktyvacijos energija mažėja, esant dideliems katodiniams viršįtampiams, tuomet didėja besiformuojančių kristalitų skaičius. Impulsinės elektrolizės atveju įmanoma naudoti labai didelius srovės tankius ($1 - 2 \text{ A/cm}^2$) ir labai trumpus (mikro- arba milisekundžių) trukmės impulsus, t.y. vykdyti elektronusodinimą tokiomis sąlygomis, kokių neįmanoma realizuoti elektrolizės nuolatine srove atveju. Priklausomai nuo impulsinės elektrolizės sąlygų, autoriams [67] pavyko gauti skirtingų tekstūrų dangas. Impulsinės srovės metodą rekomenduojama naudoti ir sidabro bei jo lydinių elektronusodinimui [67]. Sidabro elektronusodinimo asimetrinė kintamoji arba impulsinė srovės dažnai įgalina pagerinti iš įvairių elektrolitų gautų galvaninių dangų kokybę [68].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

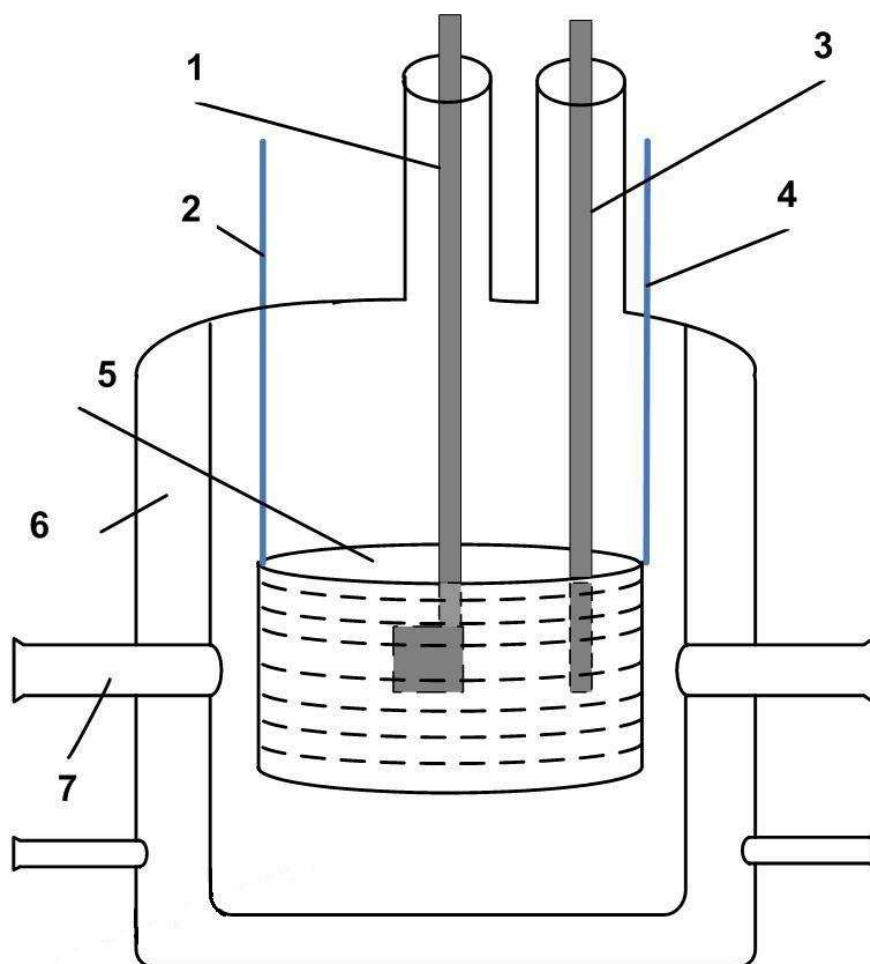
2.1 Reagentai, tirpalai, elektrodai ir poliarizaciniai matavimai

Tirpalai buvo gaminami naudojant Ag_2SO_4 (p.a., "POCh", Lenkija) bei Na_2SO_3 (p.a., "Carl Roth", Vokietija) druskas. Pastovi tirpalo joninė jėga palaikoma $NaClO_4$ (p.a., "Merck", Vokietija). Dėl gana greitos sulfito jonų oksidacijos oro deguonimi, sulfitiniai elektrolitai buvo ruošiami iš naujo prieš kiekvieną eksperimentų seriją. Elektrolitai buvo ruošiami distiliuoto vandens pagrindu. Visi matavimai (jei nenurodyta kitaip) atlikti kambario temperatūroje ($20 \pm 2^\circ C$).

Tirpalų pH matuoti jonometru $OP-211$ („Radelkis“, Vengrija), naudojant stiklo elektrodą $CA 11$ ("Philips"), kurio matavimo diapozonas – $1 \leq pH \leq 14$. Elektrodų potencialai nustatyti voltmetru $B 7 - 23$ (SSSR).

Voltamperiniai, chronoamperometriniai ir chronopotenciometriniai matavimai atlikti μ Autolab (Type III) matavimo sistema su įprastine trijų elektrodų cele ir PowerLab/8sp – duomenų surinkimo sistema. Potencialo matavimams atskirais atvejais buvo naudotas universalus potenciostatas EG&G (modelis 273 A.) Chronopotenciometriniams tyrimams darbinis elektrodu buvo naudojama 0,5 mm skersmens Ag viela ($0,5 \text{ cm}^2$), pagalbinis – 25 cm^2 ploto Ag vielos spiralė. Palyginamuoju elektrodu visuose tyrimuose naudotas standartinis $Ag / AgCl, KCl_{sotus}$ elektrodas, o po to visi potencialai perskaičiuoti į standartinio vandenilio elektrodo skalę. Prieš kiekvieną matavimą tiriamojo elektrodo paviršius buvo mechaniškai poliruojamasis smulkiu švitrinis popieriumi, po to – aliuminio oksido milteliais ir nuriebalinamas Vienos kalkėmis. Prieš pat matavimus tiriamasis elektrodas 30 s pamerkiamas į praskiestos H_2SO_4 tirpalą ir nuplaunamas distiliuotu vandeniu. Galvaninių dangų nusodinimas buvo atliekamas Autolab 302 matavimo sistema bei šiam prietaisui valdyti skirta kompiuterine programa

GPES. Paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiais elektroniniais mikroskopais LEO 435VP ir PHILIPS XL 30 Ft 6.



8 pav. Matavimų celė: 1 – darbinis elektrodas, 2, 4 – pagalbinis elektrodas, 3 – palyginamasis elektrodas, 5 – elektrolito tirpalas, 6 – termostataavimo apvalkalas, 7 – termostataavimo įvadas.

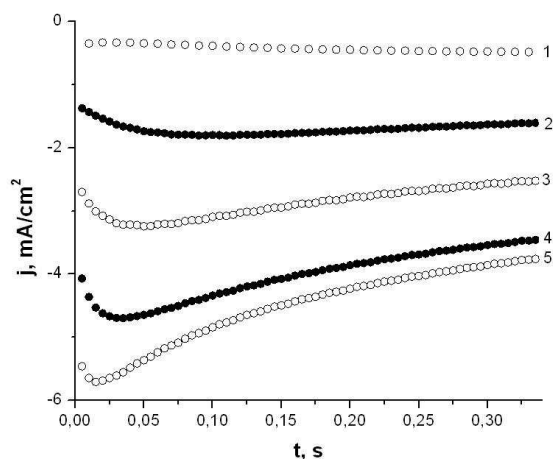
Sidabro elektronusodinimo ir tirpimo išeigos pagal srovę nustatytos, naudojant pastovios srovės integratorių *IPT* (SSSR) ir svarstyklės *SBC-32* (“Scaltec”, Vokietija). Nustatant voltamperogramų temperatūrines priklausomybes, buvo naudojama termostatu *WBU 45* (Vokietija).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

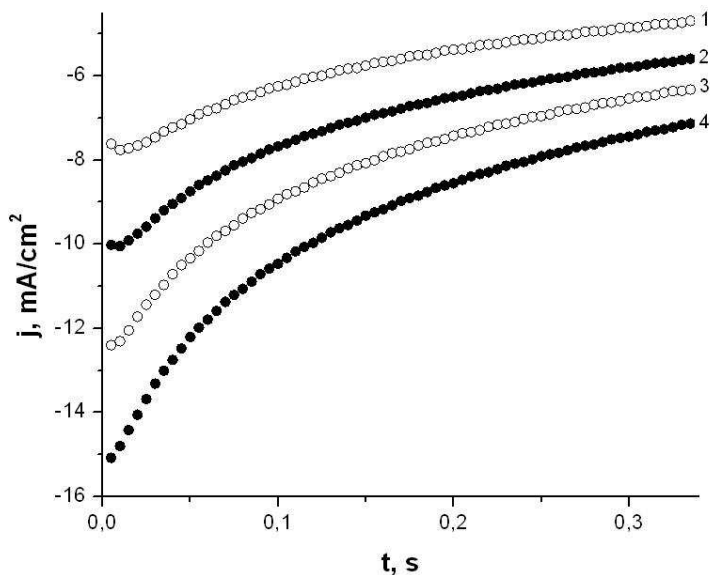
3.1 Sidabro elektronusodinimo iš sulfitinių kompleksų mechanizmo nustatymas

3.1.1 Eksperimentinis elektrocheminės sistemos chronoamperometrinis tyrimas

Iš literatūros apžvalgos yra žinoma, kad tais atvejais, kai bendrą proceso greitį apsprendžia krūvio pernešimo stadija ir lėta elektroaktyvių dalelių difuzija, chronoamperogramų formą charakterizuoja nuosekliai mažėjantis srovės tankis bėgant laikui. Atskirose iš mūsų nustatytų chronoamperogramų atkarpose (9,10 pav.) srovės tankio kitimas yra visiškai priešingas. Esant nedidelėms elektrodo poliarizacijoms (0,02 – 0,08 V), pirmais laiko momentais katodinės srovės tankis didėja laikui bėgant. Ir tik pasiekus 0,1 V katodinę poliarizaciją (9 pav., 4 kr.), chronoamperogramos eiga tampa artima klasikinei, t.y. tai, kurią prognozuoja elektrocheminė kinetika.



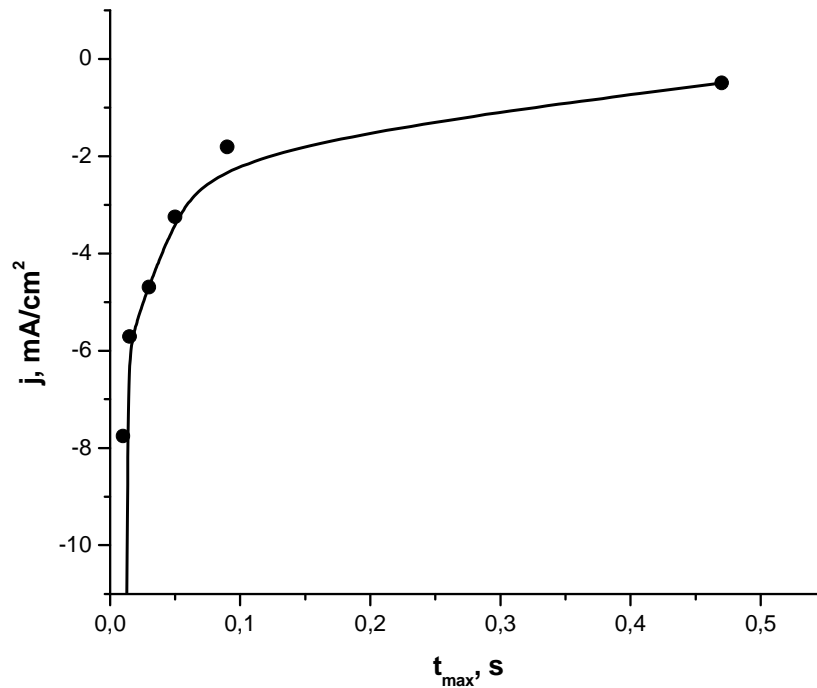
9 pav. Sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijos chronoamperogramos, esant įvairiems elektrocheminės sistemos sužadavimo dydžiams. Tirpalo sudėtis, M: Ag(I) – 0,05; Na₂SO₃ – 0,49. Elektrodo poliarizacija, V: 1 – 0,02, 2 – 0,03, 3 – 0,04, 4 – 0,05, 5 – 0,06.



10 pav. Sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijos chronoamperograma, esant įvairiems elektrocheminės sistemos sužadavimo dydžiams. Tirpalo sudėtis, M : $Ag(I) - 0,05$; $Na_2SO_3 - 0,49$. Elektrodo poliarizacija, V : 1 – 0,07, 2 – 0,08, 3 – 0,09, 4 – 0,1.

Didinant katodinės poliarizacijos vertes, šis nukrypimas nuo klasikinės elektrocheminės kinetikos mažėja (10 pav.).

Toks netipinis srovės kitimas bėgant laikui įmanomas tikrai lėtos metalo ad-atomų kristalizacijos atveju. Pirmu laiko momentu, po poliarizacijos įjungimo, elektrodo paviršiuje yra nedaug kristalizacijos centrų ir todėl ad-atomams tenka difunduoti santykinai didelį atstumą. Po kurio laiko, kristalizacijos centrų elektrodo paviršiuje padaugėja, atitinkamai sutrumpėja vidutinis difundavimo kelias ir, atitinkamai, laikas. Tokiu būdu, bėgant laikui, kristalizacijos stadija vis mažiau įtakoja bendrą proceso greitį. Padidinus poliarizacijos dydį, ši stadija vyksta greičiau, nes kristalizacijos centrų susidarymas priklauso nuo poliarizacijos antrame laipsnyje, todėl įprastinė chronoamperogramos eiga nusistoja, esant trumpesniems laikams.



11 pav. Srovės maksimumą atitinkančių laikų priklausomybė nuo elektrocheminės sistemos sužadavimo dydžio.

Kaip ir reikėjo tikėtis, heterogeninio proceso atveju eksperimentinių rezultatų atsikartojamumas yra labai prastas. 9,10 pav. stebimi srovės maksimumai išryškėja paprastai po kelių poliarizacijos įjungimų. Ant naujai mechaniškai paruošto elektrodo paviršiaus jų pastebėti nepavykdavo. Nežiūrint prasto duomenų atsikartojimo, mes pabandėme bent apytiksliai nustatyti srovės maksimumo laiko priklausomybę nuo katodinės srovės tankio to maksimumo momentu (11 pav.). Kaip matome iš gautų rezultatų, kuo didesnės katodinės poliarizacijos įtampos (atitinkamai katodinės srovės tankiai), tuo trumpesnio laiko pakanka, kad elektrodo paviršiuje pasigamintų pakankamas kristalizacijos centrų skaičius.

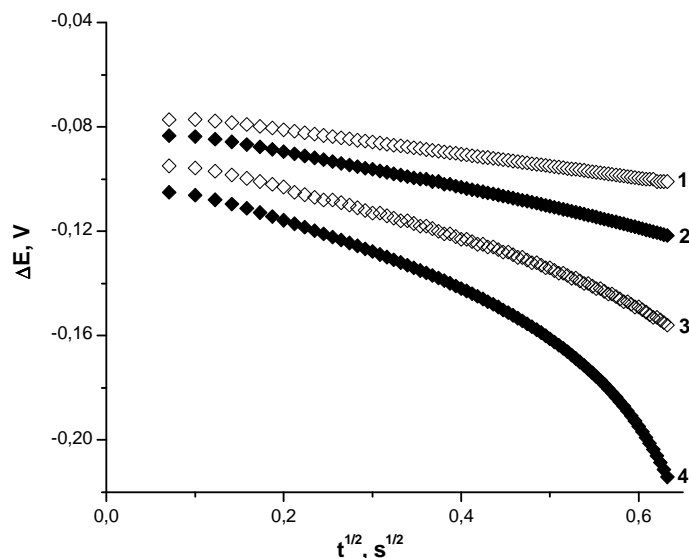
3.1.2 Eksperimentinis elektrocheminės sistemos chronopotenciometrinis tyrimas

Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, katodinio proceso metu sidabro galvaninių dangų formavimosi greitį iš kompleksinių sulfitinių elektrolitų apsprendžia trys pagrindinės stadijos (arba jas atitinkantys viršįtampiai): a) krūvio pernešimo stadija; b) sidabro sulfitinių kompleksų difuzija link elektrodo paviršiaus bei „laisvų“ sulfito jonų difuzija į tirpalo gilumą; c) lėta sidabro ad-atomų įėjimo į kristalinę gardelę stadija. Pastarosios stadijos greitis (kartu ir jos įtaka bendram sidabro elektronusodinimo proceso greičiui) priklauso tiek nuo kristalizacijos centrų paviršinės koncentracijos, tiek ir nuo ad-atomų paviršinės difuzijos greičio [39,48]. Siekiant nustatyti elektrocheminės reakcijos kompleksinių junginių tirpaluose mechanizmą (nustatyti betarpiškai krūvio pernešimo stadijoje dalyvaujančios dalelės kompleksinę sudėtį) ir ištirti reakcijos kinetiką, būtina kuo tiksliau „išgryninti“ krūvio pernešimo stadiją, t.y. iš bendros elektrodo poliarizacijos atimti kompleksų ir „laisvų“ ligando jonų turinės difuzijos bei metalo ad-atomų įsiterpimo į galvaninės dangos kristalinę gardelę viršįtampių indėlius. Kadangi sidabro elektrokristalizacijos tyrimus pusiausvyrinio potencialo aplinkoje iš sulfitinių tirpalų komplikuoja lėta sidabro ad-atomų kristalizacija, bandymai tirti proceso kinetiką pusiausvyrinio potencialo aplinkoje pasirodė gana neperspektyvūs. Atsižvelgiant į visuotinai pripažintas elektrocheminės kinetikos teorijas [4], lėtos metalų ad-atomų kristalizacijos įtaka bendram proceso greičiui eksponentiškai mažėja tostant tiek į anodinę, tiek ir į katodinę pusę nuo pusiausvyrinio potencialo. Krūvio pernešimo stadijos tyrimui iš karto galima atmesti elektrocheminio impedanso, sukamojo diskinio elektrodo ir kitus arti pusiausvyros naudojamus elektrocheminių procesų tyrimo metodus.

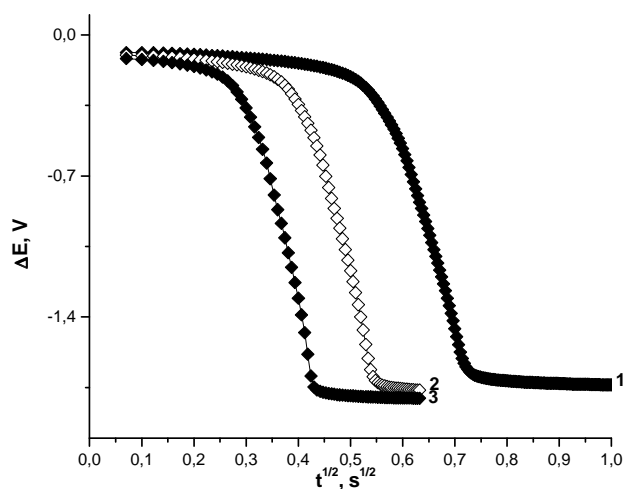
Dėl to mūsų tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas chronopotenciometrijos metodas, leidžiantis atlikti tyrimus tiek dešimčių, tiek ir šimtų milivoltų poliarizacijos srityse, tuo pačiu sumažindamas lėtos ad-atomų paviršinės difuzijos įtaką.

Remiantis literatūriniais duomenimis [39,48] mūsų tirtoje elektrocheminėje sistemoje bendra elektrodo poliarizacija susideda iš difuzijos (ΔE_{dif}), krūvio pernešimo (ΔE_{ct}) ir kristalizacijos (ΔE_{kr}) viršįtampių. Paprastose elektrocheminėse sistemose metalas/metalo jonai viršįtampių kitimas laikui bėgant gali būti aprašomas: $\Delta E_{ct} = const$, $\Delta E_{dif} = f(t^{1/2})$ ir tik ΔE_{kr} priklausomybė nuo laiko yra sunkiau prognozuojama. Žinoma, kad ΔE_{dif} kinta visą laiką, o ΔE_{kr} turi labai greitai mažėti (jei pakankamai didelė bendra elektrodo poliarizacija) [25].

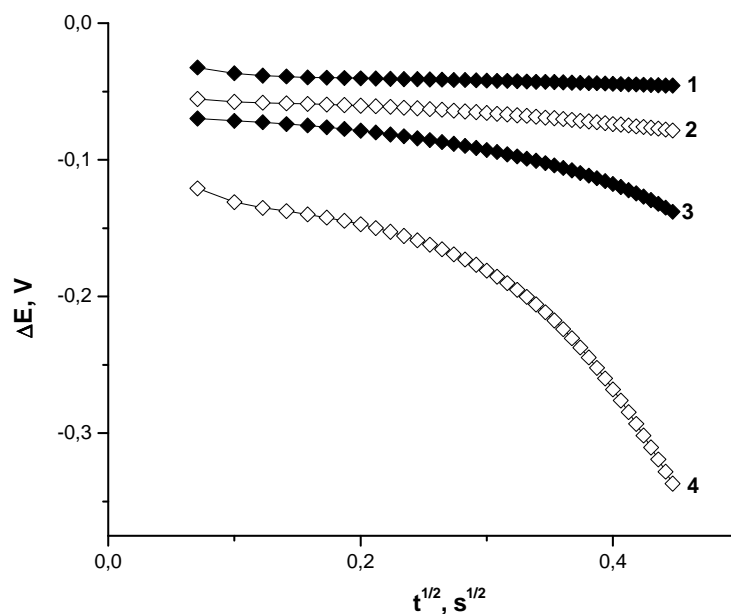
Kadangi difuzijos viršįtampis (priešingai nei krūvio pernašos viršįtampis) priklauso nuo laiko, tai jo indėlių bendroje elektrodo poliarizacijoje įprasta eliminuoti, pasinaudojant koordinatėmis $\Delta E - t^{1/2}$. Tiriant sistemas, kuriose nėra kompleksinių jonų, šiose koordinatėse gaunamų tiesių ekstrapoliacija link $t^{1/2} = 0$, padeda nustatyti tikslias krūvio pernašos ir kristalizacijos viršįtampių sumos vertes.



12 pav. Sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijos chronopotenciogramos. Tirpalo sudėtis, M: $Ag(I) - 0,1$; $Na_2SO_3 - 0,77$. Srovės tankiai, mA/cm^2 : 1 – 10, 2 – 14, 3 – 18, 4 – 22.



13 pav. Sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijos chronopotenciogramos. Tirpalo sudėtis, M: Ag(I) – 0,03; Na₂SO₃ – 0,33. Srovės tankiai, mA/cm²: 1 – 10, 2 – 14, 3 – 18.



14 pav. Sidabro sulfitinių kompleksų elektroredukcijos chronopotenciogramos. Tirpalo sudėtis, M: Ag(I) – 0,01; Na₂SO₃ – 0,2. Srovės tankiai, mA/cm²: 1 – 10, 2 – 14, 3 – 18, 4 – 20.

Eksperimentiškai nustatytos sidabro sulfitinių kompleksų elektrodukcijos bendros poliarizacijos priklausomybės nuo laiko ($\Delta E - t^{1/2}$) atmeta tokios ekstrapoliacijos galimybę. Iš pateiktų duomenų (12,13,14 pav.) matome, kad mūsų tirtoje elektrocheminėje sistemoje eksperimentiškai nustatytos $\Delta E - t^{1/2}$ priklausomybės nėra tiesiškos. Ypač tai pasakytina apie atvejus, kuomet naudojami didesni katodinės srovės tankiai. Esant tokioms poliarizacijos – laiko priklausomybėms, eliminuoti difuzijos įtaką yra gana sudėtinga. Tuo pačiu komplikuojamas ir krūvio pernešimo bei ad-atomų kristalizacijos viršįtampių nustatymas.

3.1.3 Difuzijos viršįtampio priklausomybės nuo laiko kompleksinių druskų tirpaluose²

Kaip žinoma, bet kurioje elektrocheminėje sistemoje, kurios pusiausvyrą apsprendžia „laisvų“ metalo jonų aktyvumas (koncentracija) privalo galioti Nernsto lygtis:

$$E = E_0 + (RT / zF) \ln[Ag^+] \quad (40).$$

Atsižvelgdami į tai, kad $[Ag^+]$ „laisvų“ jonų koncentracija priklauso ne tik nuo kompleksų $Ag(SO_3)_x^{1-2x}$ koncentracijos, bet ir nuo „laisvų“ (nesujungtų į kompleksus su sidabru) sulfito jonų koncentracijos bei pasinaudodami klasikine cheminės pusiausvyros lygtimi, galime $[Ag^+]$ jonų koncentraciją išreikšti priklausomybe, atsižvelgiančia į kompleksinių dalelių disociacijos konstantą (K):

$$[Ag^+] = K([Ag(SO)_x]^{1-2x} / [SO_3^{2-}]^x) \quad (41).$$

² Naudotos lygtys, nors taikytos ir skirtingais tikslais, buvo paskelbtos bendrame straipsnyje su Ž. Margarian (G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, Ž. Margarian, G. Viselgienė, G. Popkirov. The electroreduction kinetics of silver sulfite complexes//Electrochimica Acta, 53 (2008) 6513). Kai kurios jų gali kartotis.

Kadangi šioje elektrocheminėje sistemoje visada Ag^+ atžvilgiu $z=1$, tai ištačius pastarąją išraišką į Nernsto lygtį (40), elektrodo potencialo priklausomybę nuo atskirų komponentų koncentraciją galime užrašyti:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln K + (RT/F) \ln [Ag(SO_3)_x^{1-2x}] - (xRT/F) \ln [SO_3^{2-}] \quad (42).$$

Galvanostatinio impulso metu sidabrinio elektrodo potencialą ($E_{j,t}$) apsprendžia tiek sidabro sulfitinių kompleksų, tiek ir „laisvų“ sulfito jonų momentinės priepaviršinės koncentracijos (pažymėtos indeksu „s“):

$$E_{(j,t)} = E_0 + (RT/F) \ln K + (RT/F) \ln [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^s - (xRT/F) \ln [SO_3^{2-}]^s \quad (43).$$

Šioje priklausomybėje yra įvertinti tik priepaviršiniame sluoksnyje vykstantys elektrocheminės sistemos komponentų koncentracijų pokyčiai. Kadangi ankstesni autoriai [39,48] nustatė, jog lėtos homogeninės reakcijos tikimybė yra menka, visas sidabrinio elektrodo poliarizacijos potencialo pokytis neigiamų verčių kryptimi gali būti priskirtas elektrocheminės reakcijos difuzijos viršįtampiui (ΔE_{dif}). Tokiu būdu, difuzijos viršįtampiui turėtų galioti priklausomybė:

$$\Delta E_{dif} = (RT/F) \ln [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^s - (xRT/F) \ln [SO_3^{2-}]^s - (RT/F) \ln [Ag(SO_3)_x^{1-x}]^o + (xRT/F) \ln [SO_3^{2-}]^o \quad (44).$$

Čia simboliu „s“ pažymėtos priepaviršinės koncentracijos, o simboliu „o“ – tūrinės komponentų koncentracijos.

Matematiškai kiek pertvarkius gautą priklausomybę (44), galime užrašyti, kad ΔE_{dif} priklauso nuo koncentracijų tokiu būdu:

$$\Delta E_{dif} = (RT/F) \ln ([Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^s / [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o) - (xRT/F) \ln ([SO_3^{2-}]^s / [SO_3^{2-}]^o) \quad (45).$$

Jei per elektrocheminę sistemą teka santykinai nedidelė elektros srovė arba tiriamo elektrocheminio proceso analizės trukmės laikai yra santykinai trumpi (galioja supaprastinta Sando lygtis), todėl galime užrašyti:

$$\begin{aligned} [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^s &= [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o - (2j/F) \sqrt{t/\pi D_o} \\ [SO_3^{2-}]^s &= [SO_3^{2-}]^o + (x2j/F) \sqrt{t/\pi D_o} \end{aligned} \quad (46),$$

čia D_o – oksiduotos formos (sidabro sulfitinių kompleksų) difuzijos koeficientas.

Pastarąją (46) lygtį galima pertvarkyti į priepaviršinės ir tūrinės besiredukuojančių medžiagų santykį:

$$\begin{aligned} [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^s / [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o &= 1 - (2j / F[Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o) \\ [SO_3^{2-}]^s / [SO_3^{2-}]^o &= 1 + (x2j / F[SO_3^{2-}]^o) \sqrt{t / \pi D_o} \end{aligned} \quad (47).$$

Elektrodo poliarizacija (difuzijos viršitampis) katodiniam ir anodiniam procesams tampa lygi:

$$\Delta E_{dif} = RT / zF \left[\begin{aligned} &\ln \left(1 \mu (2jF[Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o) \sqrt{t / \pi D_o} \right) - \\ &- x \ln \left(1 \pm (2j / F[SO_3^{2-}]^o) \sqrt{t / \pi D_o} \right) \end{aligned} \right] \quad (48).$$

Jeigu panaudotume žymėjimą $a = 2 / (F \sqrt{\pi D_o})$, potencialo (difuzijos poliarizacijos) kitimą galima užrašyti katodiniam ir anodiniam procesams:

$$\Delta E_{dif} = RT / F \left[\begin{aligned} &\ln \left(1 \mu (aj / [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]^o) \sqrt{t} \right) - \\ &- x \ln \left(1 \pm (axj / [SO_3^{2-}]^o) \sqrt{t} \right) \end{aligned} \right] \quad (49).$$

Šioje išvestoje priklausomybėje, katodiniam procesui rašomas „-“ pirmajame naryje ir „+“ antrajame naryje. Anodiniam procesui ženklai susikeičia vietomis.

Mūsų išvestoje lygtyje lieka neaiškus dydis x , kuris parodo sidabro užkompleksinimo laipsnį, t.y. kiek ligando jonų yra prisijungę prie komplekso branduolio. Jis nėra pastovus ir priklauso nuo „laisvų“ SO_3^{2-} jonų kiekio. Be to, vykstant elektrolizei, jis kinta bėgant laikui. Atitinkamai ir sidabro užkompleksinimo laipsnis nėra pastovus. Yra nustatyta [11], kad sistemoje sidabras/sidabro sulfitiniai kompleksai užkompleksinimo laipsnis gali kisti intervale tarp 2 ir 3. Todėl užkompleksinimo laipsniui nustatyti gali būti naudojama lygtis:

$$x = 2 + [Ag(SO_3)_3^{5-}] / A = 2 + [SO_3^{2-}] / [SO_3^{2-}] + K \quad (50);$$

čia K – reakcijos $Ag(SO_3)_3^{5-} \leftrightarrow Ag(SO_3)_2^{3-} + SO_3^{2-}$ disociacijos konstanta, A – bendra sidabro junginių koncentracija tirpale.

Santykinei „laisvų“ sulfito jonų koncentraciją galima rasti tik išsprendus [39] darbe aprašytas materialinio balanso lygtis:

$$\begin{aligned}
 K \cdot [Ag(SO_3)_3^{5-}] &= [Ag(SO_3)_2^{3-}] \cdot [SO_3^{2-}] \\
 [Ag(SO_3)_3^{5-}] + [Ag(SO_3)_2^{3-}] &= A \\
 [SO_3^{2-}] + 2[Ag(SO_3)_2^{3-}] + 3[Ag(SO_3)_3^{5-}] &= L
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

čia L – pridėto į tirpalą natrio sulfito koncentracija.

Kai komplekso susidarymo konstanta yra pakankamai didelė, tikėtina, kad galioja nelygybė $[Ag^+] \ll [Ag(SO_3)_x^{1-2x}]$, ir skaičiuojant „laisvų“ sulfito jonų koncentraciją, galima pasinaudoti kiek supaprastinta lygtimi:

$$[SO_3^{2-}] = (L - K_1 - 3A) / 2 + \sqrt{(L - K_1 - 3A)^2 / 4 + K_1(L - 2A)} \tag{52}.$$

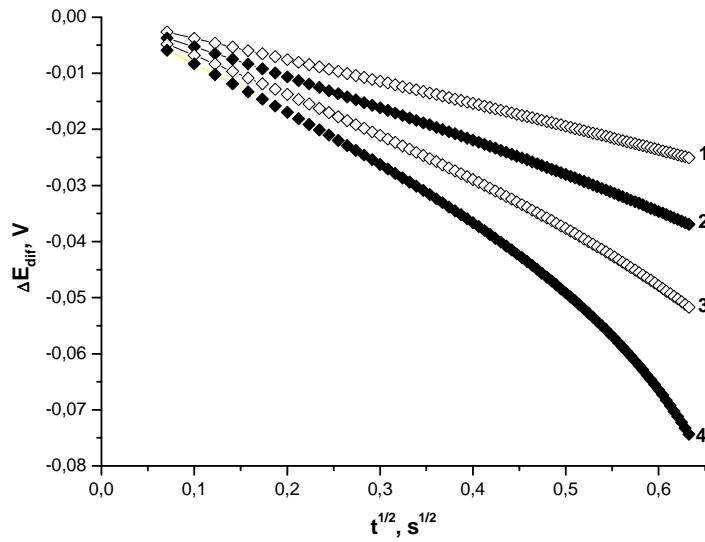
Tokiu atveju „laisvų“ sidabro jonų koncentraciją galima rasti iš šios priklausomybės:

$$[Ag^+] = (AK_1K_2) / K_1[SO_3^{2-}]^2 + [SO_3^{2-}]^3 \tag{53}.$$

Naudojantis (50) lygtimi, galima apskaičiuoti sidabro – sidabro sulfitinių jonų (junginių) užkompleksinimo laipsnius, esant bet kokiai sulfito jonų koncentracijai.

Kaip buvo minėta anksčiau, eksperimento metu priepaviršinio sluoksnio sudėtis bėgant laikui kinta, atitinkamai ir užkompleksinimo laipsnis priklauso nuo laiko. Mes išvedėme šiuos pokyčius aprašančias lygtis, tačiau atlikti skaičiavimai parodė, kad x kitimo laike sukeltas ΔE_{dif} pokytis yra labai mažas. Dėl to šių lygčių nepateikiame ir vėlesniuose skaičiavimuose jų nenaudojome.

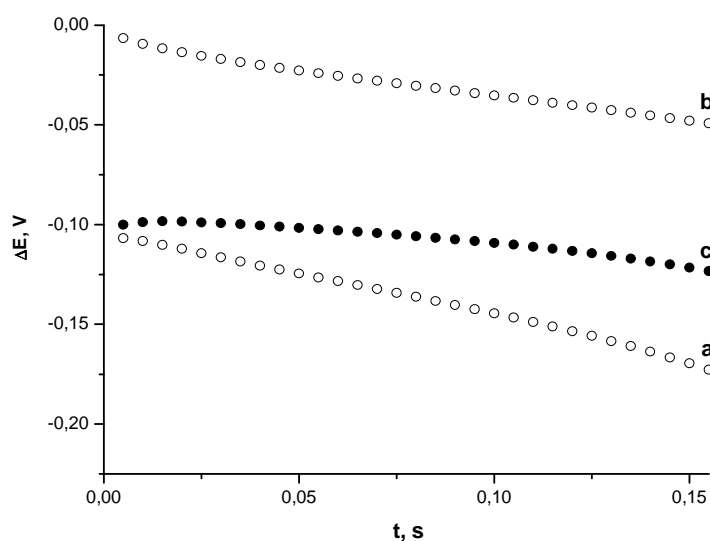
Žinant visus dydžius, įeinančius į (49) ir (52) lygtis, nesunku apskaičiuoti sidabro sulfitinių kompleksų elektrocheminės reakcijos difuzijos viršįtampius. Išvestos lygties išraiška, dar prieš atliekant skaičiavimus, leidžia daryti išvadą, kad kompleksinių tirpalų atveju priklausomybės $\Delta E_{dif} - t^{1/2}$ nebūtinai turi būti tiesiškos. Tai patvirtina rezultatai, pateikti 15 paveiksle.



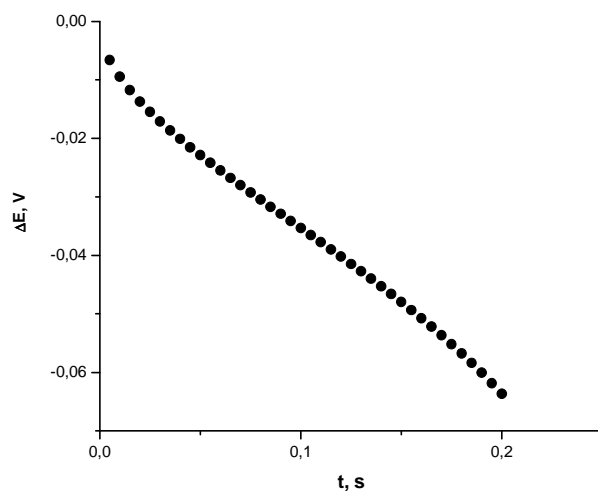
15 pav. Difuzijos viršįtampio ΔE_{dif} priklausomybė nuo laiko, pagal (49) ir (52) lygtis. Kreivių numeracija atitinka 12 pav.

Iš gautų rezultatų matyti, kad tiriamo elektrodo poliarizacijos kitimas laike galėtų būti tiesiškas tik esant nedideliems srovės tankiams ir tik trumpų laikų srityse.

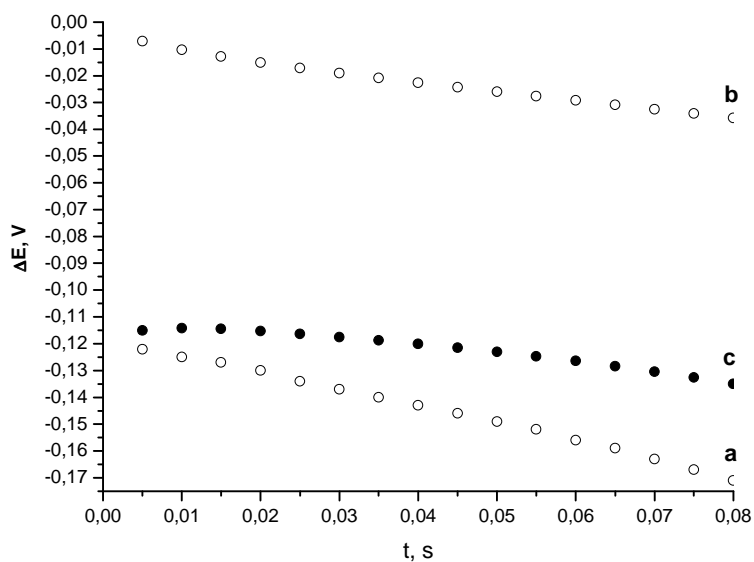
Toliau buvo atliekami eksperimentiniai matavimai skirtingų koncentracijų izopotencialiuose elektrolitų tirpaluose, prie skirtingų katodinių srovės tankių, o gauti rezultatai ir teoriniai skaičiavimai pateikiami 16 – 25 pav.



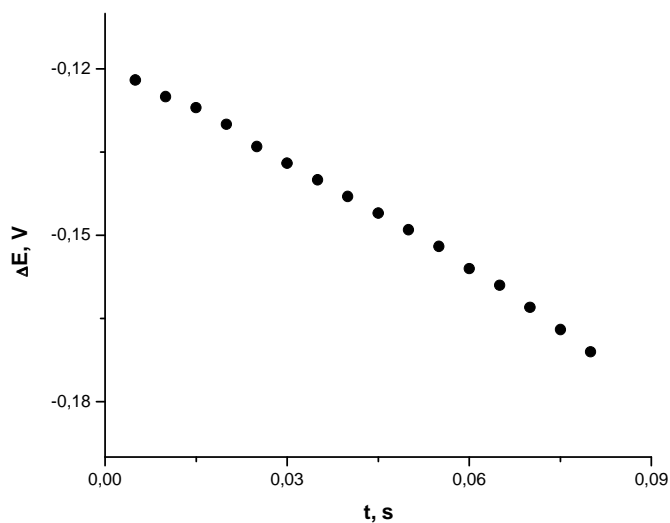
16 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui galvanostatinėse sąlygose: *a* – eksperimentiškai nustatytas; *b* – teoriškai apskaičiuotas ΔE_{dif} ; *c* – elektrodo poliarizacija atskaičiavus ΔE_{dif} . Tirpalo sudėtis, *M*: $Ag(I) - 0,003$; $Na_2SO_3 - 0,115$. Katodinės srovės tankis – 16 mA/cm^2 .



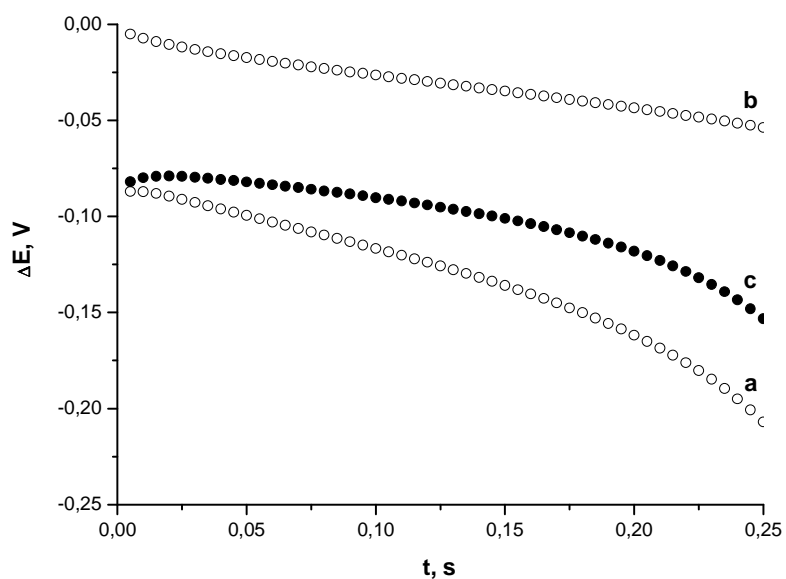
17 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui. Tirpalo sudėtis, *M*: $Ag(I) - 0,003$; $Na_2SO_3 - 0,115$. Katodinės srovės tankis – 16 mA/cm^2 .



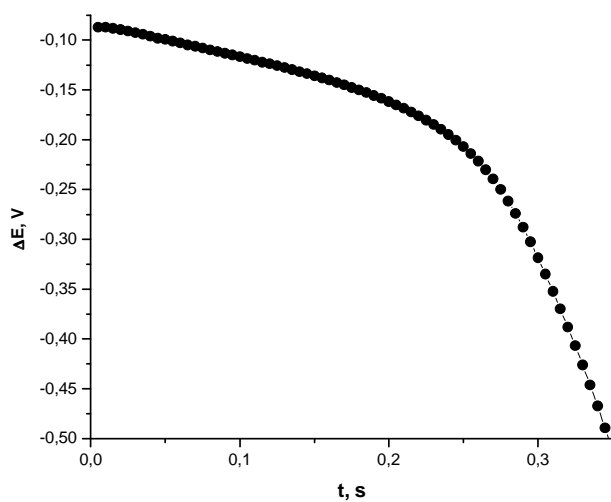
18 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui galvanostatinėse sąlygose: *a* – eksperimentiškai nustatytas; *b* – teoriškai apskaičiuotas ΔE_{dif} ; *c* – elektrodo poliarizacija atskaičiavus ΔE_{dif} . Tirpalo sudėtis, $M: Ag(I) - 0,01; Na_2SO_3 - 0,2$. Katodinės srovės tankis – 8 mA/cm^2 .



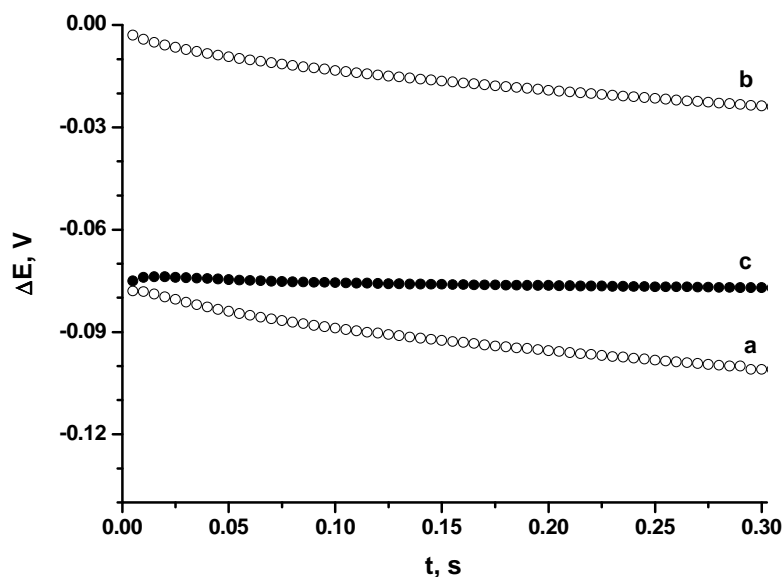
19 pav. Sidabro elektrodo poliarizacijos kitimas laike. Tirpalo sudėtis, $M: Ag(I) - 0,01; Na_2SO_3 - 0,2$. Katodinės srovės tankis – 8 mA/cm^2 .



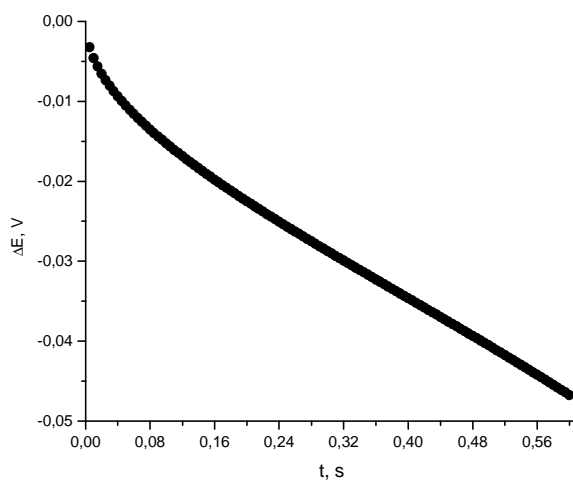
20 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui galvanostatinėse sąlygose: a – eksperimentiškai nustatytas; b – teoriškai apskaičiuotas ΔE_{dif} ; c – elektrodo poliarizacija atskaičiavus ΔE_{dif} . Tirpalo sudėtis, M: Ag(I) – 0,03; Na₂SO₃ – 0,33. Katodinės srovės tankis – 10 mA/cm².



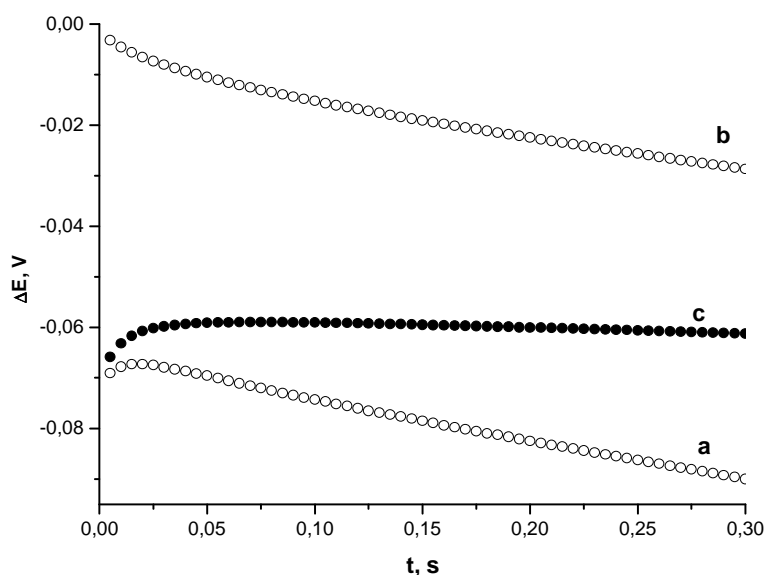
21 pav. Sidabro elektrodo poliarizacijos kitimas laike. Tirpalo sudėtis, M : Ag(I) – 0,03; Na₂SO₃ – 0,33. Katodinės srovės tankis – 10 mA/cm².



22 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui galvanostatinėse sąlygose: *a* – eksperimentiškai nustatytas; *b* – teoriškai apskaičiuotas ΔE_{dif} ; *c* – elektrodo poliarizacija atskaičiavus ΔE_{dif} . Tirpalo sudėtis, *M*: $Ag(I) - 0,1$; $Na_2SO_3 - 0,77$. Katodinės srovės tankis – 16 mA/cm^2 .



23 pav. Sidabro elektrodo poliarizacijos kitimas laike. Tirpalo sudėtis, *M*: $Ag(I) - 0,1$; $Na_2SO_3 - 0,77$. Katodinės srovės tankis – 16 mA/cm^2 .



24 pav. Sidabro elektrodo katodinės poliarizacijos kitimas bėgant laikui galvanostatinėse sąlygose: *a* – eksperimentiškai nustatytas; *b* – teoriškai apskaičiuotas ΔE_{dif} ; *c* – elektrodo poliarizacija atskaičiavus ΔE_{dif} . Tirpalo sudėtis, M : $Ag(I) - 0,05$; $Na_2SO_3 - 0,49$. Katodinės srovės tankis – 8 mA/cm^2 .

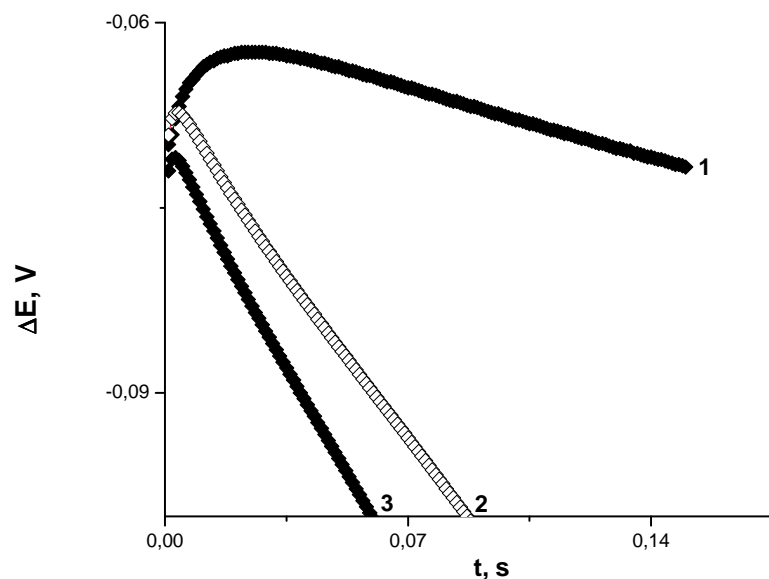
Aprašant atliktus eksperimentus pasirenkame ir išnagrinėjame vieną iš pateiktų chronopotenciogramų, kai tirpalo sudėtis $Ag(I) 0,05 M$, o $Na_2SO_3 - 0,49 M$. Eksperimentiškai nustatyta chronopotenciograma (24 pav., a kr.) tik labai apytiksliai gali būti ekstrapoliuojama į $t = 0$. Apskaičiavus šią konkrečią tirpalo sudėtį ir katodinės srovės tankį atitinkančią difuzijos viršįtampio priklausomybę nuo laiko (24 pav., b kr.), atsirado galimybė žymiai tiksliau įvertinti krūvio pernešimo viršįtampį (ΔE_{ct}). Tuo tikslu iš eksperimentiškai išmatuotos katodinės poliarizacijos kitimo priklausomybės verčių buvo atimamos teoriškai apskaičiuotos difuzijos viršįtampio vertės. Kaip matyti 24 pav. c kreivėje, iš poliarizacijos ir difuzijos viršįtampio skirtumo gaunama nuo laiko praktiškai nepriklausanti sidabrinio elektrodo poliarizacijos vertė, kuri ir atitinka krūvio pernešimo viršįtampį. Tokiu būdu atsirado galimybė išvengti gana problematiškos netiesinės duomenų ekstrapoliacijos. Kaip jau

minėjome, analogiški eksperimentiniai matavimai ir teoriniai skaičiavimai buvo atlikti keičiant tirpalų sudėtis izopotencialių tirpalų serijoje. Tirtų elektrolitų sudėtys pateikiamos 1 lentelėje.

1 lentelė. Izopotencialių elektrolitų sudėtis ir sistemos parametrai

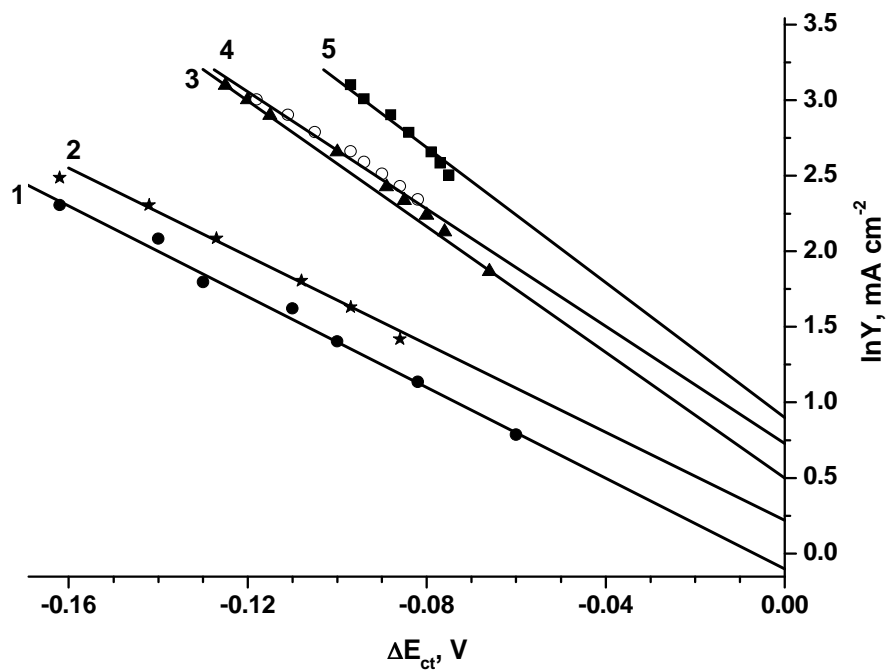
Nr .	Elektrolito sudėtis, M		Elektrocheminės sistemos parametrai				
	$Ag(I)$	Na_2SO_3	$[SO_3^{2-}]$, M	$[Ag(SO_3)_2^{3-}]$, M	$[Ag(SO_3)_3^{5-}]$, M	$D_0 \cdot 10^6$ $(cm^2 s^{-1})$	x
1.	0,003	0,115	0,108	0,002	0,0009	5,54	2,31
2.	0,01	0,2	0,176	0,006	0,004	5,45	2,41
3.	0,03	0,33	0,255	0,015	0,015	4,97	2,51
4.	0,05	0,49	0,359	0,02	0,029	4,33	2,59
5.	0,1	0,77	0,499	0,033	0,067	3,36	2,67

Siekdami „išgryninti“ lėtos sidabro ad-atomų kristalizacijos viršįtampį, pasirinkome tirpalą su santykinai nedideliu Na_2SO_3 kiekiu: $Ag(I) - 0,05 M$, $Na_2SO_3 - 0,49 M$. Katodinės srovės tankis – $8 mA/cm^2$. Šiuo atveju nustatyti nukrypimai nuo $\Delta E_{ct} + \Delta E_{dif}$ buvo didžiausi: pirmąsias $20 ms$ stebimas elektrodo poliarizacijos mažėjimas, vėliau – stabilizavimasis ir tik po $30 ms$ prasideda įprastinis katodinės poliarizacijos augimas. Iš gautų eksperimentinių duomenų atėmus teoriškai apskaičiuotas pagal (49) ir (52) lygtis difuzijos viršįtampio vertes, nustatėme (25 pav.) krūvio pernešimo ir kristalizacijos viršįtampių sumos priklausomybę nuo laiko.



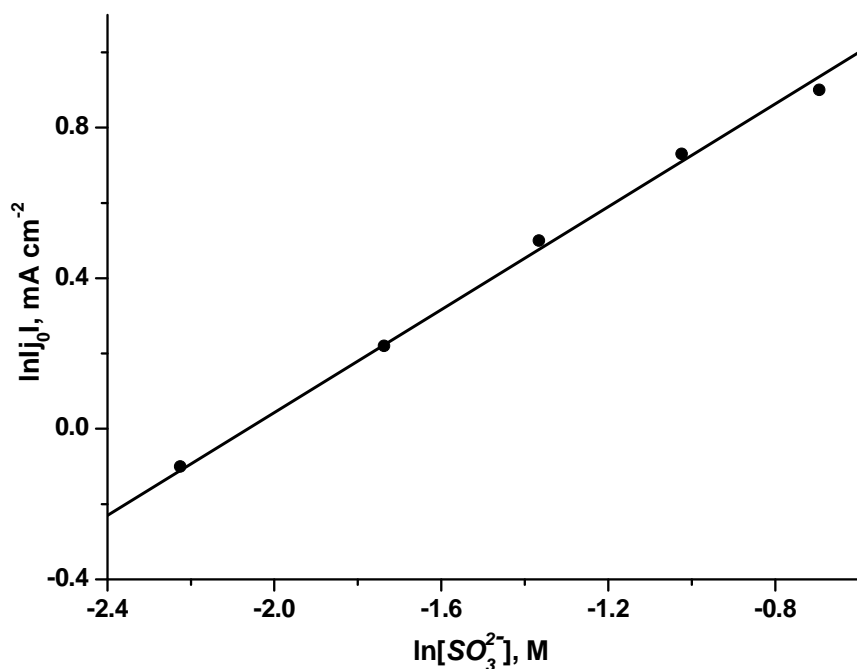
25 pav. Sidabro elektrodo poliarizacijos kitimas laike. Tirpalo sudėtis, M : $Ag(I) - 0,05$; $Na_2SO_3 - 0,49$. Katodinės srovės tankiai, mA/cm^2 : 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12.

Įvairiai varijuojant galvanostatuojančios katodinės srovės tankius, visose izopotencialių tirpalų sistemose buvo eksperimentiškai nustatyti krūvio pernašos viršįtampiai $-60 - -160 \text{ mV}$ intervale. Kadangi gautoje viršįtampių srityje Tafelio priklausomybės dar nevisiškai galioja, tai buvo pasinaudota Alano-Hiklingo [69] koordinatėmis $\ln Y - \Delta E_{ct}$. Iš 26 paveiksle pateiktų rezultatų matome, kad nubrėžtos priklausomybės yra tiesinės, o jų ekstrapoliacija link $\Delta E = 0$ sudaro galimybę apskaičiuoti elektrocheminės reakcijos mainų srovės tankius, kurių vertės kinta nuo $0,9 \text{ mA/cm}^2$ (kai tirpalo sudėtis $0,003 \text{ M Ag (I)}$ ir $0,115 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) iki $2,46 \text{ mA/cm}^2$ (kai tirpalo sudėtis $0,1 \text{ M Ag (I)}$ ir $0,77 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$).



26 pav. Katodinės srovės tankių priklausomybės nuo sidabro elektrodo viršįtampio Alano-Hiklingo koordinatėse. Tiesių numerius atitinka tirpalų sudėtys, pateiktos 1 lentelėje.

Norint identifikuoti betarpiškai krūvio pernašos stadijoje dalyvaujančios dalelės kompleksinę sudėtį, buvo brėžiama eksperimentiškai nustatytų mainų srovės tankių priklausomybė nuo laisvų sulfito jonų koncentracijos koordinatėse $\ln|j_0| - \ln[SO_3^{2-}]$ (27 pav.).



27 pav. Mainų srovės tankių priklausomybė nuo laisvų sulfito jonų koncentracijos, kai sidabro kompleksinių junginių $\text{Ag}(\text{SO}_3)_x^{1-2x}$ koncentracija yra 0,1 M.

Naudojantis gauta tiesė, pagal literatūros apžvalgoje pateiktą (13) lygtį, buvo apskaičiuotas reakcijos laipsnis sulfito jonų atžvilgiu, kuris lygus 0,67.

Gautas rezultatas rodo, kad vienareikšmės išvados apie tiriamos elektrocheminės sistemos mechanizmą daryti negalima. Tikėtina, kad krūvio pernašos stadijoje dalyvauja dalelė AgSO_3^- , o eksperimentiniai duomenys yra šiek tiek iškraipomi sulfito jonų adsorbcijos, arba mūsų netiksliai įvertintos lėtos sidabro ad-atomų kristalizacijos greičio. Bet kuriuo atveju galima teigti, kad elektrodo paviršiuje redukuojasi ne $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ ar $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$ jonai.

Reakcijos mechanizmai daugeliu atveju yra nustatomi labai sudėtingai ir dažniausiai nepasitvirtina. To priežastimi paprasčiausiai būna nelabai korektiškai parinkti tyrimo metodai arba prastas matematinis rezultatų apdorojimas. Mūsų atveju situacija yra kitokia ir atlikus eksperimentinius

matavimus, gauname nors ir ne visai vienareikšmę išvadą, kuri, pagal daugelį kitų autorių tyrimų, greičiausiai yra artima tiesai. Šiuo atveju klasikinės lygties (4) naudojimas, kurioje reikia apskaičiuoti krūvio pernešimo koeficientą α , mūsų tirtoje sistemoje visiškai netinka dėl sulfito oksidavimosi tiek oro deguonimi, tiek ir anodiškai, nes tai žymiai keičia sistemos parametrus, o kartu plačiose ribose kinta ir krūvio pernešimo koeficientas α . Kadangi krūvio pernešimo koeficiento įtaka galutinei matematinei išraiškai yra labai didelė, todėl stebimas didelis duomenų išbarstymas. Dėl šios priežasties buvo pritaikytas literatūros apžvalgoje minėtas izopotencialių tirpalų metodas (IPT), kuris leidžia neatsižvelgti į šį sunkiai nusakomą parametą. Pagal literatūros apžvalgoje minėtą matematinę išraišką: $(\partial \ln j_0 / \partial \ln C_L)_{E_0} = R_L$, tai atlikti žymiai paprasčiau. Todėl mūsų gautieji rezultatai buvo žymiai stabilesni ir nustatyti reakcijos laipsnio sulfito jonų atžvilgiu duomenys yra gana patikimi. Reikia pabrėžti, kad gauta priklausomybė (27 pav.) svarbi tuo, jog buvo nustatytas labai sudėtingos reakcijos mechanizmas. Visi anksčiau mūsų naudoti tyrimo būdai, tokie kaip elektrocheminio impedanso, sukamojo diskinio elektrodo, to padaryti neleido.

Vienu didžiausiu mūsų pristatomo darbo pasiekimu yra tai, kad sėkmingai pasirinkę tyrimo metodą, bent apytiksliai nustatėme mainų srovės tankių priklausomybę nuo „laisvų“ sulfito jonų koncentracijos, įvertinome reakcijos laipsnį ir, tuo pačiu, nustatėme krūvio pernešimo proceso mechanizmą. Labiausiai tikėtina, kad metalinis sidabras atsiranda redukuojantis elektrodo paviršiuje kompleksiniam jonui $Ag(SO_3)^-$, o prieš tai vyksta greitos cheminės disociacijos reakcijos:



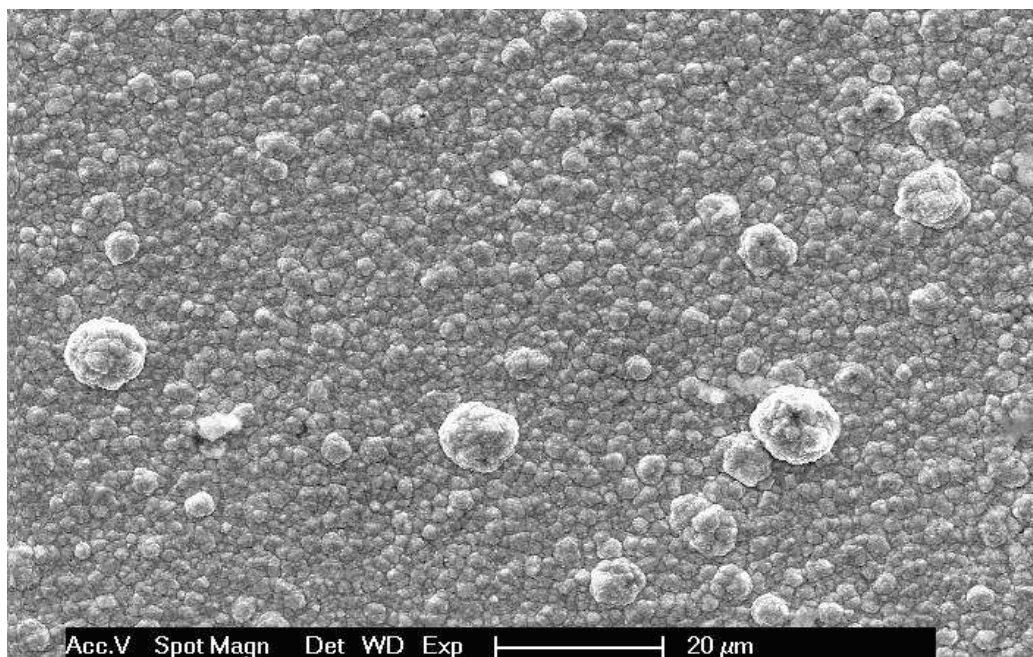
Ir tik po to įvyksta elektrocheminė reakcija, susijusi su krūvio pernešimu per fazių sąlyčio ribą:



Vykstant sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijai, difuziniame sluoksnyje kinta ne tik kompleksų, bet ir „laisvų“ sulfito jonų koncentracijos. Difuzijos viršįtampio vertės priklauso nuo abiejų dydžių. Dėl šios priežasties priklausomybės $\Delta E - t^{1/2}$ nėra tiesiškos, o tai apsunkina duomenų ekstrapoliaciją į $t^{1/2} = 0$. Buvo išvestos matematinės lygtys, aprašančios difuzijos viršįtampio kitimą bėgant laikui kompleksinių junginių tirpaluose. Iš eksperimentiškai nustatytos bendros ΔE vertės atėmus apskaičiuotąją ΔE_{dif} , gaunamos nuo laiko beveik nepriklausančios $\Delta E_{ct} + \Delta E_{kr}$ vertės. Tokie skaičiavimai gerokai palengvina ΔE_{ct} nustatymą įvairių sudėčių tirpaluose. Tai ir buvo atlikta izopotencialių ($E_H = 0,300 V$) tirpalų serijoje. Iš gautų ΔE_{ct} verčių buvo apskaičiuota mainų srovės tankio (j_0) priklausomybė nuo „laisvo“ sulfito jonų koncentracijos ir rastas elektrocheminės reakcijos laipsnis. Šių duomenų pagrindu padaryta išvada, jog betarpiškai krūvio pernešimo stadijoje dalyvauja kompleksinės dalelės $Ag(SO_3)^-$.

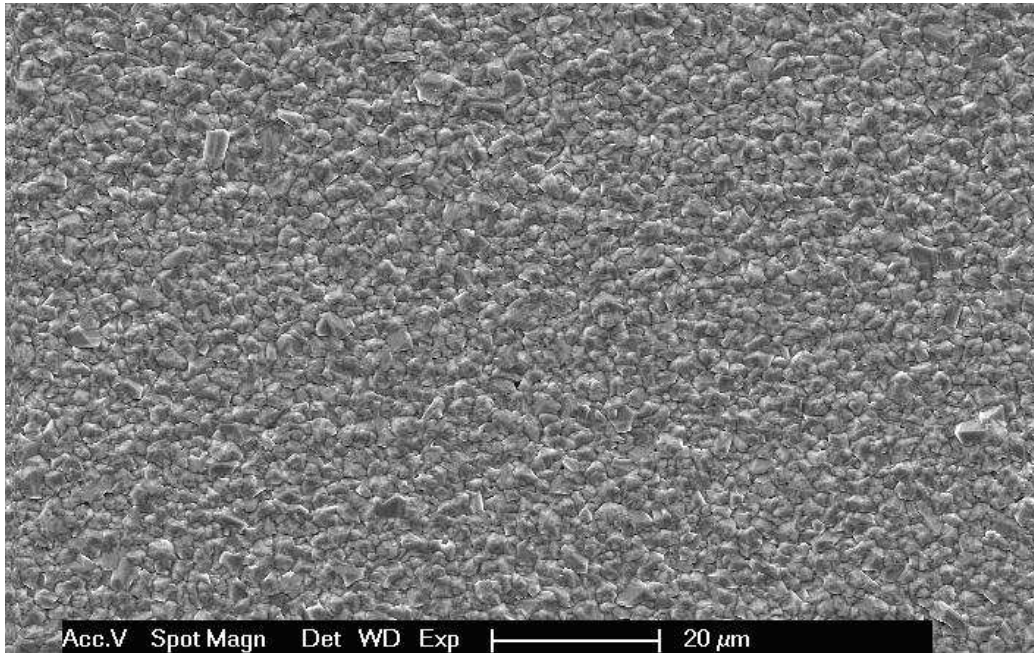
3.2 Sidabro galvaninių dangų, nusodinimo iš sulfitinių tirpalų perspektyvų tyrimas

Siekdami ištirti kokybiškų galvaninių sidabro dangų nusodinimo iš sulfitinių kompleksų tirpalų galimybes, mes naudojome impulsinę padengimo techniką, o gautus pavyzdžius tyrėme elektroniniais skenuojančiais mikroskopais. 28 pav. pateikiama sidabro dangos struktūra, gaunama naudojant nuolatinę elektros srovę. Atskirų sidabro kristalų matmenys svyruoja nuo 0,7 iki 5 μm .



28 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka. Tirpalo sudėtis, M : $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 .

Naudojant impulsinę srovę, 29 pav. pateikiama dangos struktūra yra pastebimai geresnė. Kristalai susmulkėja, o kristalų vidutiniai matmenys sumažėjo intervale nuo 0,1 iki 0,5 μm .

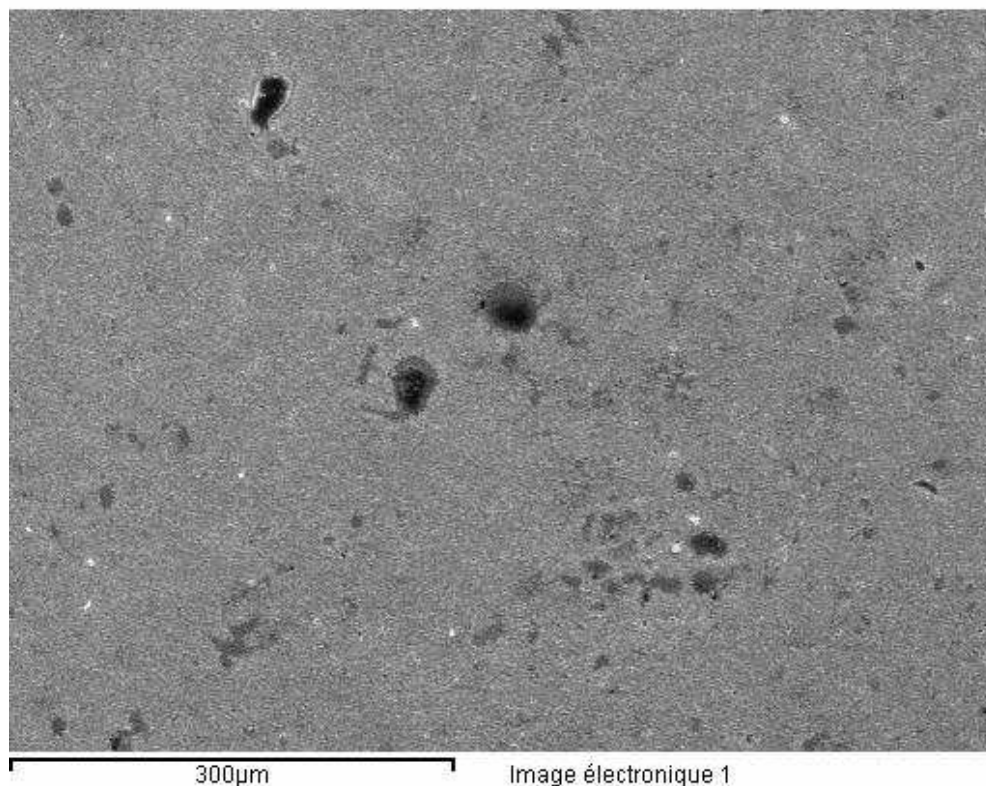


29 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka. Tirpalo sudėtis, M : $Ag_2SO_4 - 0,3$, $Na_2SO_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 .

Kaip matyti iš 29 pav., net ir naudojant impulsinę srovę, paviršiaus struktūra mikro- ir nanometrų lygmenyje yra nevienalytė, todėl buvo atlikti tyrimai, analizuojant atskirų sričių cheminę sudėtį, atkreipiant dėmesį į vizualiai išsiskiriančias paviršiaus saleles (30 – 33 pav.).

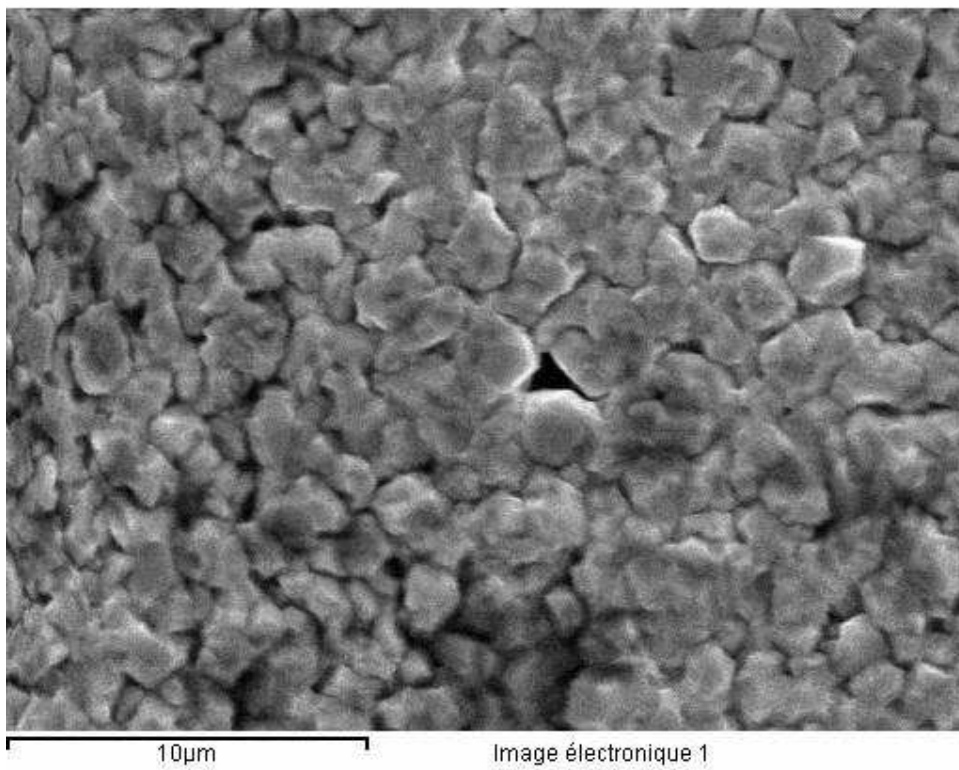
Tam, kad ištirti atskirus dangos segmentus, reikia parinkti tinkamą skenuojančio elektroninio mikroskopo didinimo laipsnį. Tyrimo pradžioje buvo naudojamas santykinai nedidelis didinimo laipsnis, kas ir yra pavaizduota 30 pav.

Kaip matyti, santykinai didelis plotas pasidengia netolygiai. Buvo bandyta nustatyti juodų plotų prigimtį – ar toje vietoje danga yra plonesnė ir todėl dėl mažesnio pagrindo elektrinio laidumo plonesnė danga arba nepasidengęs plotas SEM nuotraukose atrodo tamsus, ar kartu nusėda kokios nors nemetalinės priemaišos.



30 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, M: $Ag_2SO_4 - 0,3$, $Na_2SO_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 .

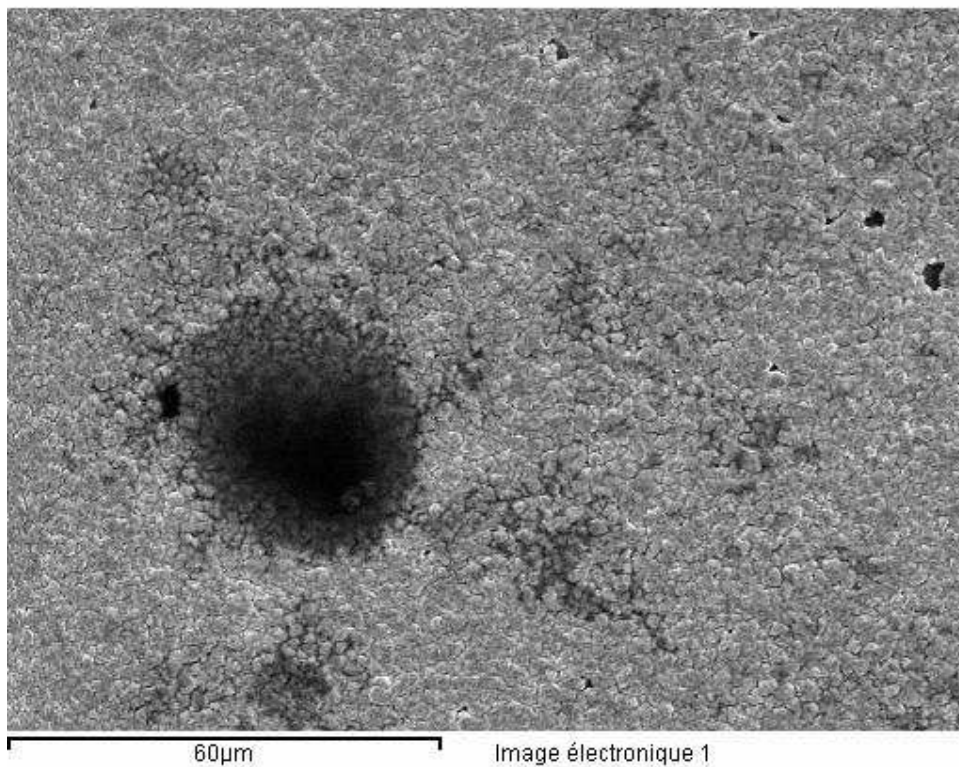
Iš gautų rezultatų matyti, kad sidabro galvaninėje dangoje formuojasi kitos prigimties intarpai. Visai įmanoma, kad tai yra tas pats grynas sidabras, tik jo kristalai orientuoti kita kryptimi. Siekdami išsiaiškinti šį klausimą, mes didinome elektroninio mikroskopo skiriamąją gebą (31 – 33 pav.) ir ieškojome įtartinų intarpų.



31 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, M: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 30 kartų lyginant su 30 pav.

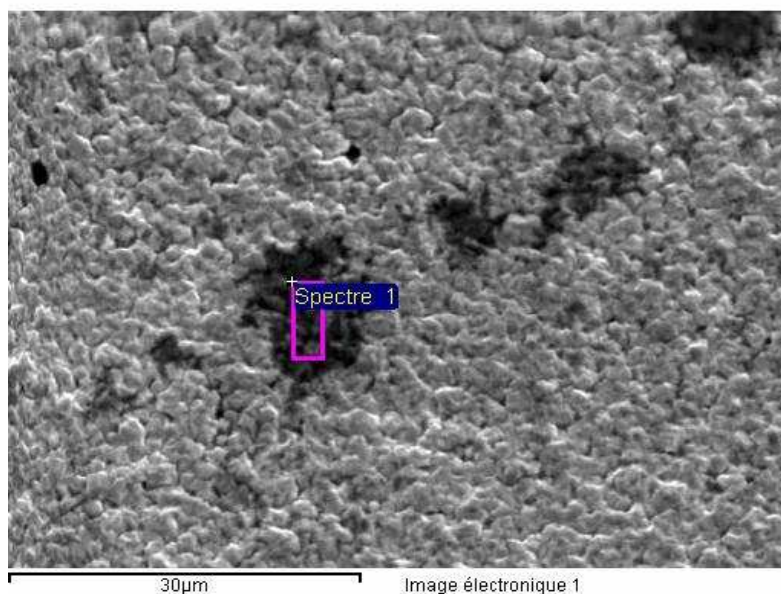
Pakeitus didinimą 5 – 30 kartų, matome (31 – 32 pav.), kad galvaninės sidabro dangos struktūra yra nepriekaištinga: atskirų kristalų matmenys yra mažesni nei $1 \mu\text{m}$. Tai apsprendžia dangos veidrodinį blizgesį matomoje šviesos spektro dalyje.

Kitu mūsų atlikto tyrimo etapu buvo galvaninių dangų paviršiuje besiformuojančių nežinomos prigimties intarpų (32 pav.) elementinės sudėties analizė.

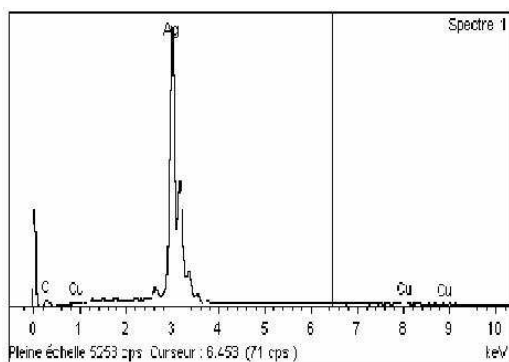


32 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, M: $Ag_2SO_4 - 0,3$, $Na_2SO_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 5 kartus lyginant su 30 pav.

Pasirinkus tipinius nehomogeniško paviršiaus plotelius (33,34 pav.), buvo nustatyta, kad spektruose, gautuose skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriumi, išryškėja metaliniam variui būdingos spektro linijos.



33 pav. Sidabro galvaninės dangos ($10 \mu\text{m}$) struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, $M: \text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3, \text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 10 kartų lyginant su 30 pav. ir atlikta elementinė analizė galvaninės dangos pažymėtame plote (spectre 1).



Elementas	Masės %	Atominiai %
Cu	1,64	3,27
Ag	98,36	96,73
Viso	100,00	

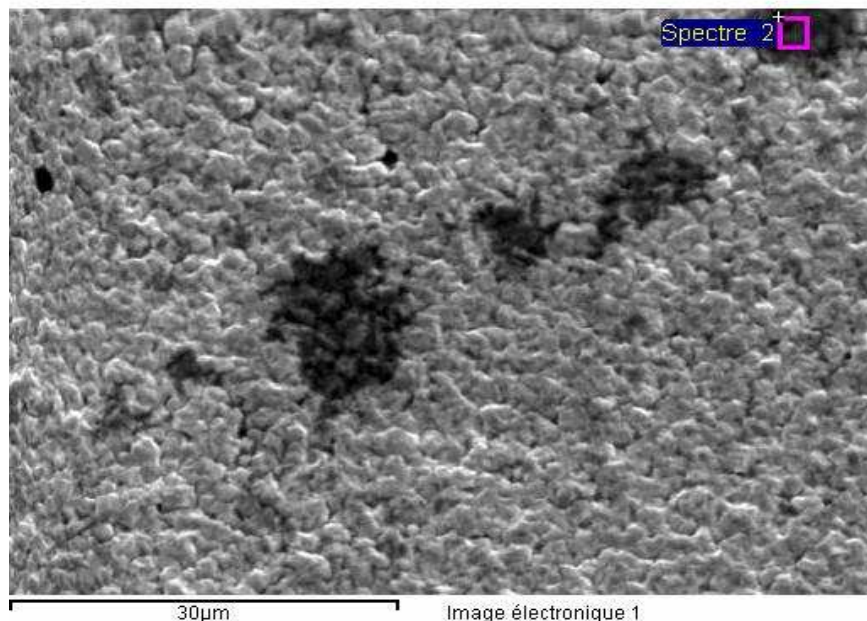
34 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.

Analizės rezultatai parodė, kad šiose salelėse galvaninėje dangoje apart metalinio sidabro (~97 atominiai %) yra fiksuojama metalinio vario fazė (~ 3 atominiai %).

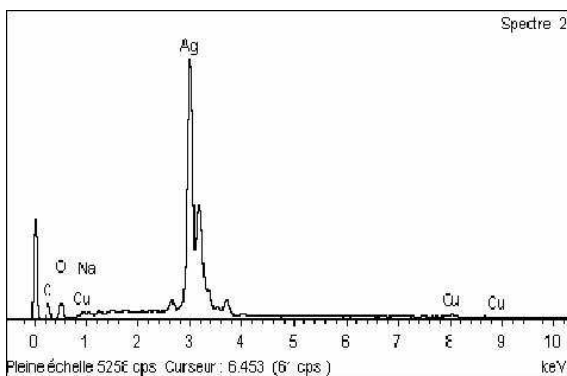
Kadangi mūsų tirtame elektrolite vario junginių nebuvo, o, pagaliau, ir varis gali būti sunkiai elektronusodinamas iš sulfitinių tirpalų, belieka įtarti, kad minėtose srityse sidabro dangos nėra visiškai kompaktiškos ir elementinis analizatorius fiksuoja elektrodo pagrinde esančius vario atomus. Tai, matyt, susiję su santykinai dideliu Ag dangos porėtumu minėtose elektrodo paviršiaus srityse.

Nepadengtų elektrodo paviršiuje esančių porų plotas apytiksliai turėtų sutapti su analizės sudėtimi atominiais procentais santykiu. Belieka pasidžiaugti, kad šios salelės užima palyginti nedidelę sidabro galvaninės dangos paviršiaus dalį.

Toliau pateiktose elektroniniu mikroskopu gautose nuotraukose (35 – 40 pav.) buvo analizuojami atskiri sidabro galvaninės dangos paviršiaus segmentai, kaip ir nagrinėtas 33 pav. Kiekvieną kartą pasirinkus ir pažymėjus atskirą dangos salelę braižomas spektras ir apskaičiuojama dangos elementinė sudėtis. Visuose spektruose išryškėja metaliniam variui būdingos linijos, o 36 pav. atsiranda spektro linijos, kurios priskiriamos natriui. Taip galėjo atsitikti dėl to, kad šioje srityje dėl mums nežinomų priežasčių stipriau adsorbavosi pagrindinis elektrolito komponentas – Na^+ jonai.



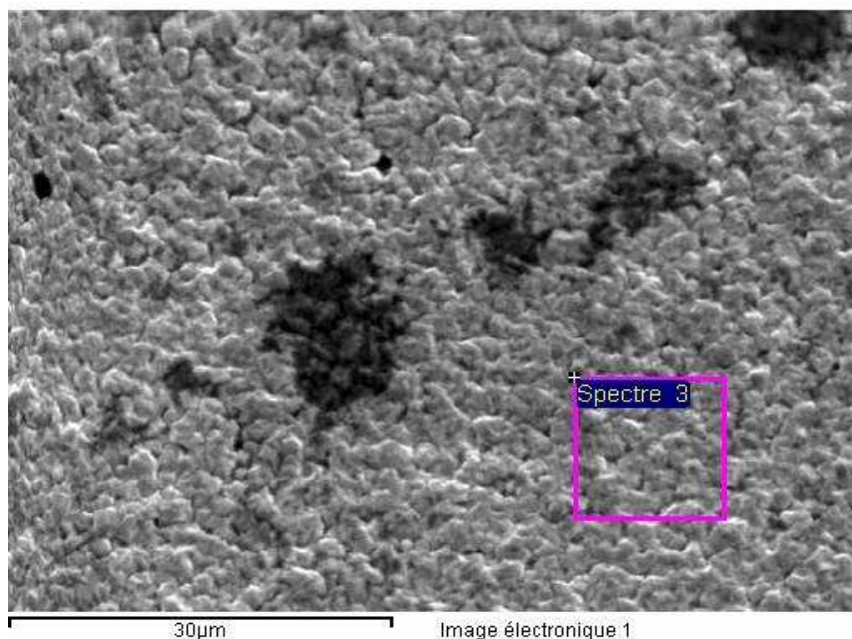
35 pav. Sidabro galvaninės dangos ($10 \mu\text{m}$) struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, M: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 10 kartų lyginant su 30 pav. ir atlikta elementinė analizė galvaninės dangos pažymėtame plote (spectre 2).



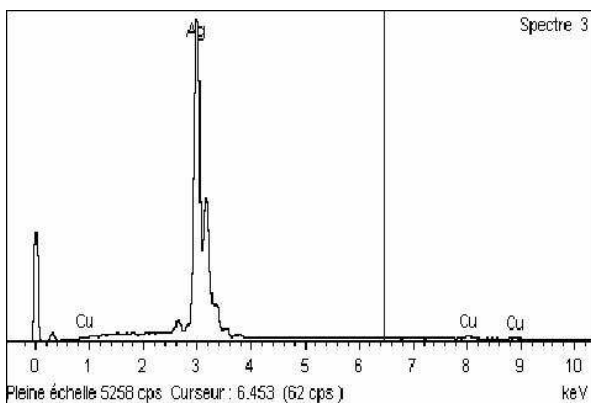
Elementas	Masės %	Atominiai %
Na	1,55	6,8
Cu	1,97	3,1
Ag	96,48	90,1
Viso	100,00	

36 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis. Analizės vieta pažymėta 35 pav.

Ten, kur SEM nuotraukose matosi smulkiakristalinis paviršius (37,39 pav.), elementinės analizės rezultatai rodė grynesnio sidabro galvaninės dangos sudėtį (38,40 pav.), tačiau tam tikras vario kiekis vis tik buvo fiksuojamas. Tokiu būdu galima teigti, kad net smulkiakristaliniai sidabro galvaninių dangų paviršiai nėra visiškai kompaktiški ir varinio pagrindo įtaka yra jaučiama.

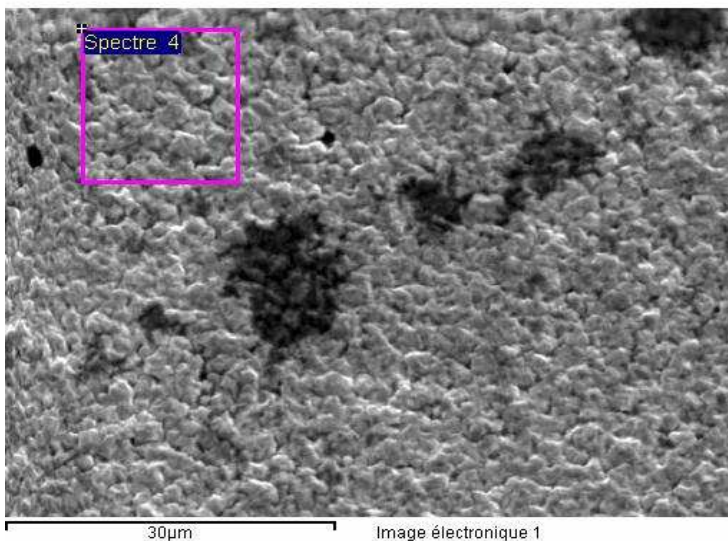


37 pav. Sidabro galvaninės dangos ($10 \mu\text{m}$) struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, $M: \text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3, \text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 10 kartų lyginant su 30 pav. ir atlikta elementinė analizė galvaninės dangos pažymėtame plote (spectre 3).

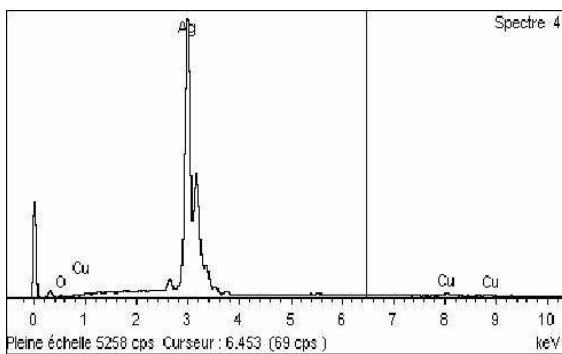


Elementas	Masės %	Atominiai %
Cu	1,25	2,11
Ag	98,75	97,89
Viso	100,00	

38 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.

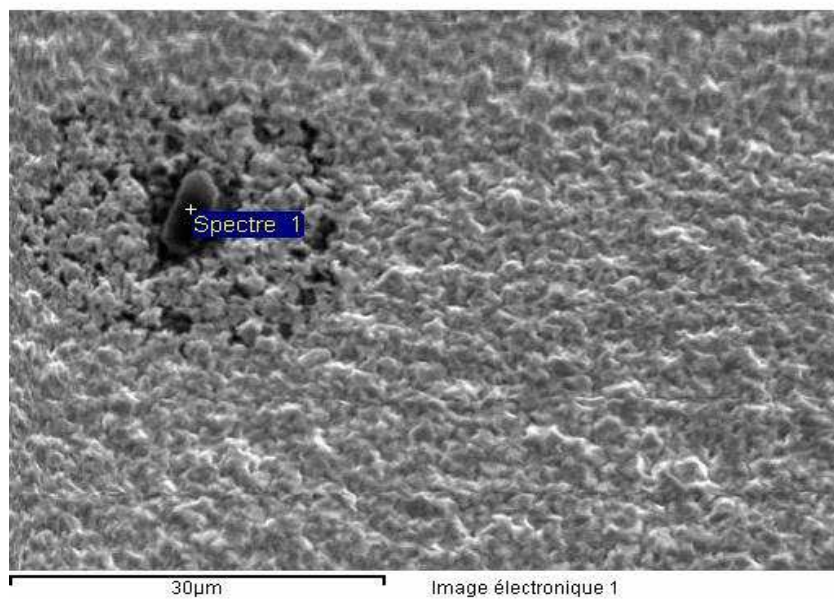


39 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – varis). Tirpalo sudėtis, M: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Elektroninio mikroskopo skiriamoji geba padidinta 10 kartų lyginant su 30 pav. ir atlikta elementinė analizė galvaninės dangos pažymėtame plote (spectre 4).

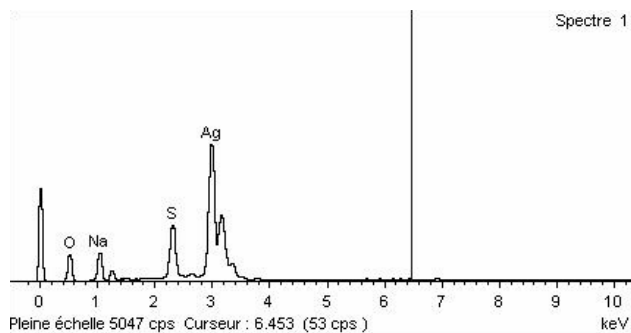


Elementas	Masės %	Atominiai %
Cu	1,47	1,62
Ag	98,53	98,38
Viso	100,00	

40 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.



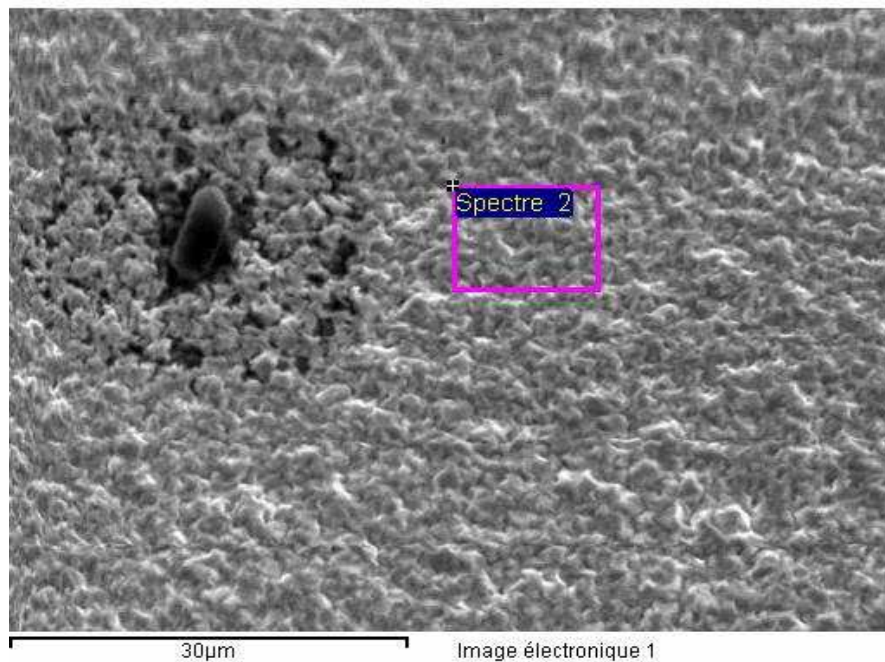
41 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – sidabras). Tirpalo sudėtis, M: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Pažymėtame (spectre 1) galvaninės dangos plote atlikta elementinė analizė.



Elementas	Masės %	Atominiai %
Na	18,19	36,21
S	11,48	19,88
Ag	70,33	43,91
Viso	100,00	

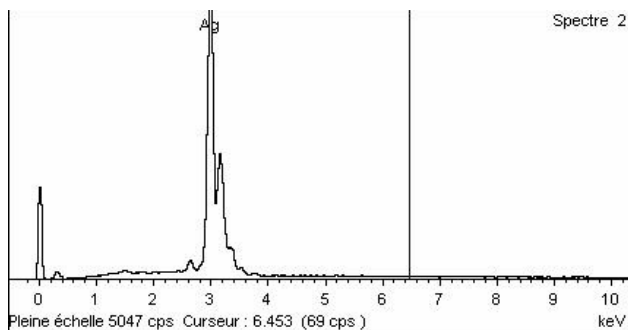
42 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.

Visuose anksčiau mūsų pateiktuose spektruose (34,38,40 pav.) buvo fiksuojamas didesnis ar mažesnis vario kiekis. Norėdami pasitikrinti, ar tai nėra kurio nors iš tirpalo komponentų užteršimo vario junginiais pasekmė, iš to paties elektrolito padengėme galvanines dangas ant gryno sidabro plokštelių (41 – 46 pav.). Kaip matyti, iš nustatytų SEM nuotraukų bei elementinės analizės duomenų, elektrodo paviršiuje ir šiuo atveju stebimi kitokios struktūros intarpai. Tačiau tokio intarpo analizė nerodė net vario pėdsakų (41 – 42 pav.). Mes pabandėme bent orientaciniai nustatyti jų sudėtį. Labiausiai tikėtina, jog tai Na_2SO_3 dariniai. Kadangi naudotas SEM – rentgeno spindulių mikroanalizatorius, rezultatai negali būti taikomi lengvųjų elementų (S, Na, O) griežtai kiekybinei analizei; 42 pav. pateiktus duomenis reikėtų vertinti tik kokybiškai, nekreipiant dėmesio į absoliučias elementinės sudėties vertes. Tačiau pats faktas, jog buvo nustatyti sieros, natrio ir deguonies maksimumai, rodo, kad minėtose paviršiaus vietose yra Na_2SO_3 ar jo skilimo darinių.



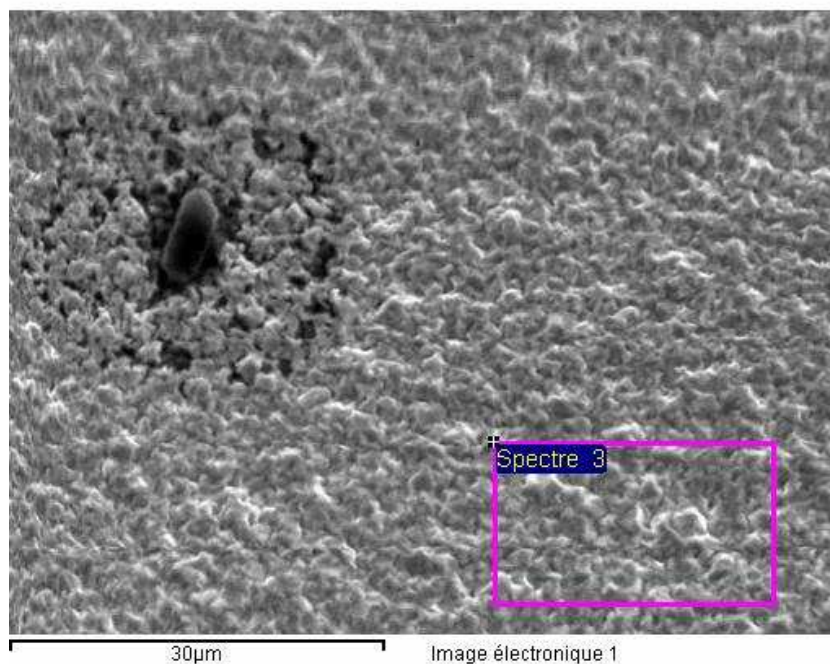
43 pav. *Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – sidabras). Tirpalo sudėtis, M: Ag_2SO_4 – 0,3, Na_2SO_3 – 2. Katodinės impulsinės srovės tankis – 5 mA/cm^2 . Pažymėtame (spectre 2) galvaninės dangos plote atlikta elementinė analizė.*

Analizuojant galvaninės dangos elementinę sudėtį santykinai homogeniškoje elektrodo paviršiaus vietoje (43,45 pav.), buvo nustatyta, kad jos sudarytos 100 % iš sidabro atomų (44,46 pav.).

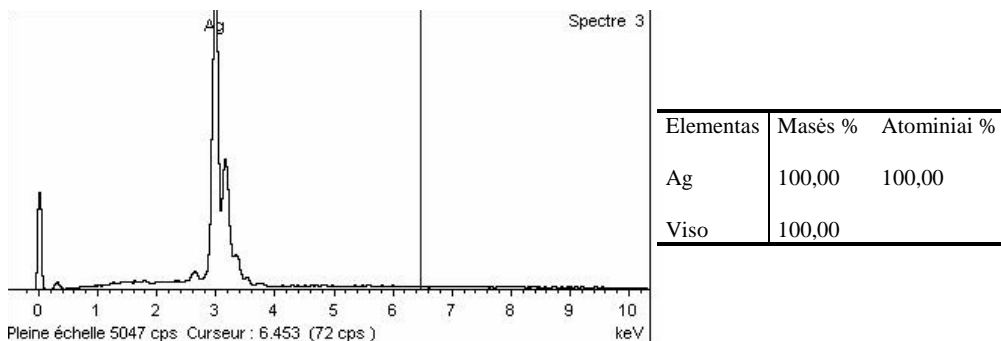


Elementas	Masės %	Atominiai %
Ag	100,00	100,00
Viso	100,00	

44 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.



45 pav. Sidabro galvaninės dangos struktūros SEM nuotrauka (pagrindas – sidabras). Tirpalo sudėtis, $M: Ag_2SO_4 - 0,3, Na_2SO_3 - 2$. Katodinės impulsinės srovės tankis – $5 mA/cm^2$. Pažymėtame (spectre 3) galvaninės dangos plote atlikta elementinė analizė.



46 pav. Sidabro galvaninės dangos spektras, gautas skenuojančio elektroninio mikroskopo – rentgeno spindulių mikroanalizatoriaus pagalba, ir jos elementinė sudėtis.

Redukuojant sidabro sulfitinius kompleksus, katodo paviršiuje formuojasi gana kokybiška sidabro galvaninė danga. Panaudojus impulsinę srovę, sidabro dangos kokybė (smulkiakristališkumas) žymiai pagerėja. Tai padidina galimybes panaudoti tirtą procesą praktinėje galvanoteknikoje. Naudojant impulsinę srovę, sidabro kristalų matmenys sumažėja beveik 10 kartų ($0,1 \div 0,5 \mu m$). Nežiūrint minėtų privalumų, sidabro galvaninių dangų SEM nuotraukose išryškėja kiek kitos elementinės sudėties salelės. Be to, net ir santykinai homogeniškose dangos srityse buvo fiksuojamas vario atomams būdingas spektro maksimumas. Tai susiję su dangų poringumu, kuris, esant $\sim 10 \mu m$ sidabro sluoksniui svyruoja nuo 1 iki 3 % paviršiaus ploto.

IŠVADOS

1. Eksperimentiniai tyrimai patvirtino negausius žinomus literatūrinius duomenis, kad sidabro elektrokristalizacija iš sulfitinių elektrolitų gana žymia dalimi yra apsprendžiama lėta sidabro ad-atomų kristalizacija galvaninės dangos paviršiuje. Tai ypač akivaizdu pusiausvyrinio potencialo srityje.

2. Elektrocheminės sistemos tyrimai buvo atlikti naudojant chronoamperometrijos ir chronopotenciometrijos metodus.

3. Nustatyta, kad patikimiausi rezultatai, tiriant krūvio pernešimo stadiją, gaunami maksimaliai nutolus nuo pusiausvyros potencialo. Tai lengviausia realizuoti chronopotenciometrijos sąlygomis, o nustatytas mainų srovės tankis svyruoja tarp $0,9 \text{ mA/cm}^2$ (kai tirpalo sudėtis $0,003 \text{ M Ag (I)}$ ir $0,115 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) iki $2,46 \text{ mA/cm}^2$ (kai tirpalo sudėtis $0,1 \text{ M Ag (I)}$ ir $0,77 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$).

4. Tiriant sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcijos mechanizmą, geriausiai atsikartojantys rezultatai buvo gauti matuojant mainų srovės tankių priklausomybes nuo laisvų sulfito jonų koncentracijos izopotencialių ($E_H = 0,300 \text{ V}$) tirpalų serijoje. Sidabro kompleksų ir sulfito jonų koncentracijos kito ribose: $0,03 < \text{Ag (I)} < 0,1$, o $0,108 < [\text{SO}_3^{2-}] < 0,499$.

5. Visuose izopotencialiuose tirpaluose buvo nustatyti krūvio pernašos viršįtampiai $-60 - -160 \text{ mV}$ intervale. Naudojantis $(\partial \ln j_0 / \partial \ln C_L)_{E_0} = R_L$ lygtimi ir mainų srovės tankio priklausomybės nuo laisvų sulfito jonų koncentracijos grafiku (27 pav.), iš eksperimentinių duomenų nuolinkio kampo apskaičiuotas reakcijos laipsnis $R_L = 0,67$. Atsižvelgiant į galimas paklaidas, tikėtina, kad jis yra lygus 1.

6. Gauti rezultatai rodo, kad artimas vienetui reakcijos laipsnis sulfito jonų atžvilgiu atitinka teiginį, jog betarpiškai fazių sąlyčio riboje redukuojasi kompleksinė dalelė AgSO_3^- . Atsiradusios paklaidos greičiausiai yra susiję su

tirpalo komponentų adsorbcijos bei sidabro paviršiaus rekristalizacijos reiškiniais.

7. Redukuojant sidabro sulfitinius kompleksus pavyko gauti smulkiakristalines galvanines dangas. Naudojant impulsinę srovę, jų kokybė gerėja.

8. Nežiūrint geros sidabro dangų kokybės, net ir naudojant impulsinę srovę, išlieka tam tikras jų poringumas, skirtingose paviršiaus vietose svyruojantis 1 – 3 % ribose.

Autoriaus mokslinių darbų apibendrintų daktaro disertacijoje sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. **G. Viselgienė**, G. Baltrūnas, H. Cesiulis, D. Šimkūnaitė. Structural study of Ag layers deposited from the solution of silver sulphite complexes//*Chemija*, **1** (2010) 13 – 16.
2. G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, Ž. Margarian, **G. Viselgienė**, G. Popkurov. The electroreduction kinetics of silver sulfite complexes//*Electrochimica Acta*, **53** (2008) 6513 – 6520.
3. G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, **G. Viselgienė**, Ž. Margarian. Lėta sidabro elektrokristalizacija iš sulfitinių tirpalų//*Cheminė technologija*, **2** (2007) 29 – 34.
4. G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, A. Andruškevič, **G. Viselgienė**. Electroreduction of silver sulphite complexes//*Chemija*, **18** (2007) 7 – 11.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, G. Viselgienė. *Sidabro elektrokristalizacija iš sulfitinių tirpalų*//Neorganinių junginių chemija ir technologija – Kaunas: Technologija, 2007, 61 – 65.
2. G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, G. Viselgienė. *Electroreduction of silver sulfite complexes*//Lietuvos 8-oji chemikų konferencija – Vilnius: Chemija, 2007, 61.

Padėkos

Nuoširdžiai dėkoju darbo moksliniam vadovui prof. habil. dr. Gintarui Baltrūnui už suteiktas žinias ir visokeriopą paramą studijų doktorantūroje metu.

ERASMUS praktika programai už suteiktą galimybę atlikti mokslinius tyrimus *Ecole Centrale Paris* Paryžiuje, Prancūzijoje.

Literatūros sąrašas

1. Kravcov V. I., Elektrodniye procesy v rastvorach kompleksov metalov. Leningradas, Izdatelstvo Leningradskovo universiteta (1969) (rusų k.).
2. Survila A. A., Elektrodniye procesy v sistemach labilnych kompleksov metalov. Vilnius, Mokslas (1989) (rusų k.).
3. Vetter K. J., Electrochemical Kinetics. New York, Academic Press (1967).
4. Survila A. A., Elektrochimija, **17** (1981) 1235 (rusų k.).
5. Survila A. A., LTSR MA Darbai, **4** (1983) 35 (rusų k.).
6. Levič V. G., Fizikochimičeskaja hidrodinamika. Maskva, Izdatelstvo AN SSRS (1952) (rusų k.).
7. Damaskin B. B., Petrii O. A., Elektrochimija. Maskva, Visšaja škola (1987) (rusų k.).
8. Baltrūnas G., Chemija, **10** (1999) 112.
9. Baltrūnas G., Russ. J. Electrochemistry, **35** (1999) 1022.
10. Brett A. M. O., Electrochemistry. Great Britain, Oxford university press (2005).
11. Yeager E., Salkind A. J., Techniques of electrochemistry. (1973).
12. Kingsley J. R., Hemminger J. C., Langmuir, **2** (1966) 460.
13. Kingsley J. R., Hemminger J. C., Surface Science, **181** (1987), 156.
14. Guo X., Hoffman A., Yatas T. J., J. Phys. Chemistry, **39** (1989) 4253.
15. Mebrahtu T., Ph. D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, (1989).
16. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Auflage 8. Kohlenstoff. Teil D1. Verbindungen. System-Nummer **14**, Weinheim (1971).
17. Peška J., Beneš M. J., Wichterle O., Collect. Czechosl. Chem. Comm., **31** (1966) 243.

18. Baltrūnas G., Morkevičius E., Jankauskas T., *Elektrochimija*, **34** (1998) 645 (rusų k.).
19. Morkevičius E., Sidabro cianidinių kompleksų elektoredukcijos ypatumai. Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (1998).
20. Smith P. T., US patent **3**, (1962) 059, 789.
21. Varga K., Baradlai P., Vertes A., *Electrochimica Acta*, **42**, (1997) 1143.
22. Fanigliulo A., Bozzini B., *Trans IMF*, **80** (2002) 132.
23. Santra A. K., Bird D. P. C., Sykes E. C. H., Williams F. J., Goldoni A., Baraldi A., Lambert R. M., *J. Phys. Chemistry B*, **105** (2001) 10062.
24. Rintoul L., Crawford K., Shurvell H. F., Fredericks P. M., *Vibrational Spectroscopy*, **15** (1997) 171.
25. Damaskin B. B., Petrii O. A., *Vvedeniye v elektrochimičeskuyu kinetiku*. Maskva, Visšaja škola (1983) (rusų k.).
26. Kravcov V. I., *Elektrochimičeskyje ravnoviesija i kinetika elektrodnich reakciev metaličeskich kompleksov*. Leningradas, Chimija (1985) (rusų k.).
27. Lorenz W., *Z. Phys. Chemistry*, **202** (1953) 275.
28. Bockris J. O., Enyo M., *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 48.
29. Sližys R. P., *LTSR MA darbai B*, **1** (1986) 23.
30. Erlebacher J., Sieradzki K., *Scripta Materialia*, **49** (2003) 991.
31. Sotnikov A. J., Dobina N. D., Vatolin A. N., *Russ. J. Electrochem.*, **35** (1999) 59.
32. Goldenberg G. L., Grudzinskij A. O., Borisenko A. A., Tiurin J. M., *Fizika i chimija stekla*, **7** (1981) 433 (rusų k.).
33. Tiurin J. M., Goldenberg G. L., Naumov V. I., Borisenko A. A., *Rasplavy*, **2** (1988) 95 (rusų k.).
34. Harkans J., Romankiw L. T., *J. Elctrochem. Soc.*, **124** (1977) 1499.
35. Gerischer H., *Z. Electrochem.*, **64** (1960) 29.
36. Shirai N., Yoshimura S., Sato E., Kubota N., *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989) 543.

37. Honma H., Hagiwara K., J. Electrochem. Soc., **143** (1995) 81.
38. Baltrūnas G., Küpper M., Löwe H., Galvanotechnik, **88** (1997) 2906.
39. Valiūnienė A., Aukso ir sidabro sulfitinių kompleksų elektoredukcija. Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (2003).
40. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Valiūnas R., Environmental and chemical Physics, **25** (2003) 51.
41. Baltrūnas G., Chemija, **10** (1999) 112.
42. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Valiūnas R., Polish J. Chem., **77** (2003) 1819.
43. Danilczuk E., Roczniki Chem., **44** (1970) 1657.
44. Sysoev L. M., Bezcianidnyj elektrolit serebrijnyja. Trudy Kazanskovo instituto chimičeskoj technologiji, **30** (1962) (rusų k.).
45. Kakovkina V. G., Gabidulina V. K., Levina V. K., Zaščyta metalov ot korozii. Maskva, Chimija (1965) (rusų k.).
46. Baker B. C., Freeman M., Melnick B., Wheeler D., Josell D., Moffat T. P., J. Electrochem. Soc., **150** (2003) C 61.
47. Johnston R. R. M., Spiro M., J. Phys. Chem., **71** (1967) 3784.
48. Margarian Ž., Sidabro ir aukso elektrokristalizacijos stadijos iš sulfitinių tirpalų ypatumai. Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (2008).
49. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Cicėnaitė A., Cheminė technologija, **2** (2004) 54.
50. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsyrlina G. A., Electrochimija. Maskva, Chimija (2001) (rusų k.).
51. Mortimer R. J., Spectroelectrochemistry. Methods and Instrumentation Encyclopedia of Spectroscopy and spectrometry. Great Britain, Loughborough university press (2009).
52. Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W., Electrochemistry. New York, Weinheim (1998).
53. Wang J., Analytical Electrochemistry. New York, Wiley-VCH (2006).

54. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York, Wiley (2001).
55. Löwe H., Mesinger H., Ehrfeld W., *Oberflächentechnik*, **50** (1994) 77.
56. Okinaka Y., Hoshino M., *Gold Bull.*, **31** (1998) 3.
57. Ehrfeld W., Lehr H., *Radiat. Phys. Chem.*, **45** (1995) 349.
58. Ehrfeld W., *Electrochem. Acta*, **48** (2003) 2857.
59. Ji Y., Oki T., *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **45** (1994) 1029.
60. Cojocara P., Vicebzo A., Cavallotti P. L., *ECS Transcriptions*, **2** (2007) 67.
61. Cesiulis H., Bersirova O., Valiūnienė A., Prosyčėvas I., Baltrūnas G., *Materials Science (Medžiagotyra)*, **10** (2004) 142.
62. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Cesiulis H., *Materials Science*, **7** (2001) 230.
63. Arango L., Carmona J., Vallejo E., Hoyos B., *Dyna rev. fac. nac. minas*, **73** (2006) 150.
64. Devaraj G., Guruviah S., Seshadri S. K., *Materials Chemistry and Physics*, **25** (1990) 439.
65. Natter H., Hempelmann R., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19525.
66. Tang C. C., Wan C. C., *Materials Chemistry and Physics*, **24** (1990) 503.
67. Shanthi C., Barathan S., Jaiswal R., Arunachalam R. M., Mohan S., *Materials Letters*, **62** (2008) 4519.
68. Gomez E., Garcia-Torres J., Valles E., *J. Electroanal. Chem.*, **615** (2008) 213.
69. Allen P. A., Hickling A., *Trans. Faraday Soc.*, **53** (1957) 1626.