

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
FTMC CHEMIJOS INSTITUTAS**

ZITA SUKACKIENĖ

**KOBALTO IR JO LYDINIŲ CHEMINIO NUSODINIMO YPATUMŲ
TYRIMAS**

**Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)**

Vilnius 2014

Disertacija rengta 2006 - 2014 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute.

Mokslinis vadovas:

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

Mokslinė konsultantė:

Dr. Rima Tarozaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija - 03P)

TURINYS

SANTRUMPOS.....	5
1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	9
2.1. Kobalto dangos, nusodinamos reduktoriumi hipofosfitu.....	9
2.1.1. Kobalto dangų susidarymo dėsninymai	9
2.1.2. CoP dangų struktūra, fizikinės ir magnetinės savybės	13
2.1.3. Požiūrio į dangų nusodinimo hipofosfitu reakcijas kitimas	16
2.2. Daugiakomponentės kobalto dangos	19
2.2.1. CoWPdangos	22
2.3. Kobalto dangos, nusodintos reduktoriais turinčiais boro.....	26
2.4. Kuro elementai.....	29
2.4.1. Tiesioginiai borhidrido kuro elementai	30
3. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	36
3.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai	36
3.2. Eksperimentinės procedūros.....	37
3.2.1. Tirpalų ruošimas	37
3.2.2. Cheminis kobalto dangų nusodinimas	37
3.2.3. Dangų sudėties tyrimai bei paviršių charakterizavimas	38
3.2.3.1. Kolorimetrinis P kiekio nustatymas	38
3.2.3.2. Dangų sudėties analizė XPS metodu	39
3.2.3.3. Dangų sudėties, struktūros ir morfologijos tyrimai SEM metodu	39
3.2.3.4. Dangų morfologijos ir paviršiaus šiurkštumo tyrimas AFM metodu	40
3.2.3.5. Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai	40
3.2.4. Potenciometrinis titravimas.....	40
3.2.5. Elektrocheminiai matavimai	41
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	42

4.1. Cheminis kobalto dangų nusodinimas glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi hipofosfitą	42
4.1.1. Daugiakomponenčių CoWP dangų gavimas bei dikarboninių rūgščių priedų įtaka kobaltavimo procesams.....	43
4.1.2. CoP ir CoWP dangų struktūros tyrimai	50
4.1.3. CoP ir CoWP barjerinių savybių tyrimai	52
4.2. Cheminis kobalto dangų nusodinimas glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi morfolino boraną	56
4.2.1. Boro atmainų nustatymas kobalto dangose.....	65
4.2.2. Glicino įtaka boro atmainų pasiskirstymui dangose.....	66
4.2.3. Neproduktyvaus morfolino borano sunaudojimo tyrimas	68
4.3. Nanostruktūrizuotų Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių tyrimai borhidrido oksidacijos reakcijai	70
4.3.1. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių formavimas.....	70
4.3.2. Suformuotų katalizatorių katalizinių savybių borhidrido oksidacijos reakcijai tyrimas taikant ciklinę voltamperometriją.....	78
4.3.3. Katalizinių savybių borhidrido oksidacijos reakcijai tyrimas taikant chronoamperometrijos metodą	86
IŠVADOS	90
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	92
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA.....	101
PADĖKA.....	104

SANTRUMPOS

MB - morfolino boranas

DMAB - dimetilamino boranas

SEM - skenuojančioji elektronų mikroskopija

EDS - Rentgeno fotoelektronų spektroskopija

XRD - Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai

XPS - Rentgeno spindulių fotoelektronų mikroskopija

AFM - atomo jėgos mikroskopija

TEM - peršviečiamoji mikroskopija

CV - ciklinė voltamperometrija

CA - chronoamperometrija

Co/Cu - kobalto danga ant vario paviršius

CoB/Cu - kobalto - boro danga ant vario paviršius

Au/Co/Cu - aukso dalelėmis modifikuotas Co/Cu paviršius

Au/CoB/Cu – aukso dalelėmis modifikuotas CoB/Cu paviršius

SHE - standartinis vandenilio elektrodas

TBKE - tiesioginis borhidrido kuro elementas

Gly - glicinas (aminoetano rūgštis)

Au chloridinis tirpalas - HAuCl_4

Au citratinis kompleksas ($\text{Au}(\text{citr}^-)$) - $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ištirpintas $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ tirpale

borhidridas - natrio tetrahydroboratas (NaBH_4)

1. ĮVADAS

Šiuolaikinės technikos lygis kelia aukštus reikalavimus sudėtingų prietaisų ir mechanizmų gamybos medžiagoms. Viena iš galimybių patenkinti šiuos reikalavimus yra naudojamų medžiagų padengimas plonais kitų medžiagų paviršiniaisiais sluoksniais, suteikiant gaminiams naujas pageidaujamas savybes. Maži tokių medžiagų kiekiai, paviršiuje sudarantys naujus lydinius, įgalina gauti platų nusodinamų medžiagų spektrą, atitinkantį pageidaujamas ekonomines sąlygas. Tokie ploni sluoksniai gali būti padengti vakuuminio užgarinimo, elektronusodinimo ir kitais būdais. Cheminis (besrovis) metalų nusodinimas (angl. - electroless plating), pradėtas naudoti XX amžiaus viduryje, įgyja vis didesnę reikšmę - tai metalų (vario, nikelio, kobalto ir kt.) nusodinimas tam tikros sudėties tirpaluose ant aktyvuoto (dažniausiai brangiaisiais metalais) paviršiaus, naudojant metalų jonų redukcijai tinkamus reduktorius (hipofosfitą, hidraziną, formaldehidą, borhidridą ir jo darinius ir pan.). Šis metalų nusodinimo būdas turi eilę privalumų - nedidelė procesų kaina, paprasta technika, galimybė pasirinkti darbo sąlygas pagal reikalaujamą rezultatą. Viena svarbiausių cheminio padengimo savybių - tai galimybė nusodinti vienodo storio metalo dangas ant sudėtingiausių pagrindo profilių, o tai įvykdyti dažniausiai neįmanoma kitais būdais. Dažniausiai cheminiu būdu nusodinami nikelio, kobalto, vario bei jų lydinių su kitais metalais sluoksniai nuo nm iki kelių dešimčių μm . Pagrindinė sąlyga, kad vyktų pageidaujamo metalo cheminis nusodinimas ant aktyvuoto paviršiaus - tas metalas turi katalizuoti reduktoriaus oksidaciją. Į tokiu būdu nusodintas dangas patenka fosforo arba boro kiekiai (priklausomai nuo pasirinkto reduktoriaus), kurie keičia nusodinamo metalo savybes.

Pastaruoju metu reduktoriais pradėti naudoti ir kai kurių metalų jonai. Reduktoriumi naudojamo metalo redokso potencialas turi būti elektroneigiamesnis už nusodinamą metalą bei būtinos specialios sąlygos. Taip, pvz., nusodinamos Ag ir Cu dangos redukuojant jų druskų tirpalus įvairiais kobalto-aminų kompleksais.

Labai ploniems tauresnių metalų nano sluoksniams nusodinti taikomas ir kitas besrovis metalų nusodinimas tirpaluose be specialių reduktorių - tai imersinis nusodinimas. Šiuo atveju, skirtingai nuo cheminio metalų nusodinimo, danga toliau praktiškai nebeauga, tai tik paviršiuje esančio pagrindo metalo monosluoksnių (ar kelių monosluoksnių) pakeitimo tauresniu metalu reakcija. Šie ploni nanosluoksniai gali pakeisti pagrindo katalizines savybes, todėl pastaruoju metu įgyja itin svarbią reikšmę.

Darbo tikslas:

Ištirti kobalto dangų cheminio nusodinimo glicininiuose tirpaluose ypatumus, reduktoriais naudojant natrio hipofosfitą ir morfolino boraną, bei nustatyti gaunamų dangų sudėtį ir jų panaudojimo galimybes barjerinių sluoksnių formavimui ant vario bei taikymui kuro elementų gamybai.

Uždaviniai:

1. Parinkti tinkamas sąlygas kokybiškų CoP ir CoWP dangų nusodinimui cheminiu būdu, naudojant reduktoriumi natrio hipofosfitą ir ligandu gliciną. Nustatyti gautų dangų sudėtį ir ištirti jų tinkamumą sudaryti barjerinį sluoksnį, užkertantį kelią vario pagrindo difuzijai į gretutinius sluoksnius.
2. Ištirti naujo reduktoriaus morfolino borano panaudojimo kobalto dangų chemiam nusodinimui glicininiame tirpale galimybes. Nustatyti optimalias kobalto dangų susidarymo sąlygas, jų sudėtį bei ištirti morfolino borano neproduktyvios katalizinės oksidacijos reakciją.
3. Naujų nanostruktūrizuotų katalizatorių (su chemiškai nusodintu Co sluoksniu) borhidrido oksidacijos reakcijai paieška bei jų katalizinių savybių tyrimas.

Ginamieji teiginiai:

1. Naudojant reduktorių natrio hipofosfitą cheminiu būdu galima nusodinti kokybiškas kobalto dangas, kurių sudėtyje gali būti iki 5 at.% W ir 6,3 at.% P.
2. CoWP dangos, nusodintos naudojant hipofosfitą, yra tinkamas barjerinis sluoksnis, galintis apsaugoti nuo vario pagrindo difuzijos.
3. Santykinai žemoje temperatūroje (30 °C), naudojant reduktorių morfolino boraną, parinkus tam tikras sąlygas galima gauti nuo beveik gryną Co dangų iki CoB lydinių, turinčių iki 13 at.% boro.
4. Kobalto dangos, nusodintos naudojant reduktorių morfolino boraną ir po to padengtos imersiniu auksu, yra tinkami borhidrido oksidacijos reakcijos katalizatoriai.

Darbo naujumas ir aktualumas:

Atlikti pirmieji cheminio CoWP dangų nusodinimo tyrimai ligandu naudojant gliciną. Nustatyta, kad glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi hipofosfitą galima nusodinti kokybiškas CoP ir CoWP dangas. Įrodyta, kad kobalto dangos su volframo priedu yra tinkamas barjerinis sluoksnis, galintis apsaugoti nuo vario pagrindo difuzijos.

Cheminis kobalto dangų nusodinimas, reduktoriumi naudojant morfolino boraną, iki šiol nebuvo tyrinėtas. Parinkus nusodinimo sąlygas, buvo gautos kokybiškos praktiškai grynos Co dangos ir Co lydiniai, turintys iki 13 at.% boro.

Nustatyta, kad kobalto pasluoksnis, padengtas imersiniu auksu, yra perspektyvus katalizatorius ir gali būti naudojamas tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose.

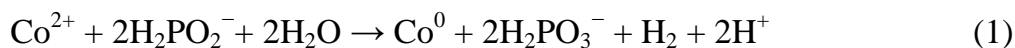
2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Kobalto dangos, nusodinamos reduktoriais hipofosfitu

2.1.1. Kobalto dangų susidarymo dėsniniam

Pirmieji kobalto jonų redukcijos hipofosfitu reakciją, gaunant kompaktiškas dangas, atliko amerikiečiai Breneris ir Ridelis 1947 metais. Tai buvo nuosekli hipofosfito redukcinių galimybių tyrimo tąsa, remiantis jų ankstesniu cheminio nikeliavimo procesų tyrimu [1]. Šios heterogeninės reakcijos ypatybė - tai autokatalizinės hipofosfito oksidacijos ant aktyvaus paviršiaus vyksmo galimybė. Jos inicijavimas galimas ant nikelio, kobalto ir dar ant kai kurių kataliziškai aktyvių metalų. Skirtingai nuo nikelio redukcijos, vykstančios tiek rūgščioje, tiek ir šarminėje terpėje, kobalto redukcijai palanki šarminė terpė, rūgščiuose tirpaluose kobalto nusodinimas dėl labai mažų greičių praktiškai nenaudojamas. Minėti autoriai kobalto nusodinimui pasiūlė tirpalą sudėti panašų į nikelio nusodinimo šarminėje terpėje tirpalą, kuriame šalia kobalto druskos ir hipofosfito pridedama kompleksą su kobalto jonais sudarančių organinių junginių (ligandų), neleidžiančių susidaryti ir iškristi į nuosėdas kobalto hidroksidui, bei buferuojančių junginių, siekiant išlaikyti pastovią pH vertę. Kaip ir nikelio jonų, kobalto jonų redukcija pakankamu greičiu vyksta aukštesnėje temperatūroje (90-95 °C).

Tokio tipo kobalto dangose visada yra fosforo. Jo įsiterpimas į dangas turi ypatingą reikšmę dangų struktūrai ir savybėms. Pagal analogiją cheminiam nikeliavimui, suminis kobalto oksidacijos procesas pagal Gorbunovą apjungia ne mažiau kaip tris reakcijas [2]:



Jei cheminio nikeliavimo procesas po pirmųjų Brenerio ir Ridelio tyrinėjimų iškart įgavo tolesnį vystymąsi ir greitą taikymą pramonėje, tai

susidomėjimas kobalto redukcija pagyvėjo tik apie 1960-1970 metus. Jį paskatino galimybė panaudoti CoP dangas kaip medžiagą, pasižyminčią magnetinėmis savybėmis. Cheminio kobaltavimo procesas buvo tiriamas gana skirtingomis sąlygomis, atsižvelgiant į praktines gaunamų dangų reikmes. Įvairių tyrėjų darbai parodė, kad tiek skirtingas fosforo kiekis dangose, tiek ir tolesnis jų terminis apdorojimas smarkiai keičia dangų mechanines ir magnetines charakteristikas. Ženklaus proceso greičio kitimai, veikiant tokiems faktoriams kaip temperatūra, pH, tirpalo komponentų koncentracijos ir kt., buvo tolesnių tyrimų pagrindu, siekiant nustatyti šio sudėtingo katalizinio proceso optimalias sąlygas.

Dar pirmieji CoP nusodinimo tyrimai [1] parodė, kad kobalto redukcija, naudojant ligandus citratą ir tartratą bei amoniakinį buferį, pastebimu greičiu vyksta tik aukštesnėje temperatūroje (90-100 °C). Mažinant temperatūrą proceso greitis ryškiai mažėja ir apie 50 °C temperatūroje kobalto redukcija beveik visai nebevyksta. Atitinkami duomenys nurodyti ir vėlesniuose kitų tyrėjų darbuose, kurie jau skyrėsi tiek kompleksuojančių, tiek ir buferuojančių junginių santykiais [3-7]. Detalus tyrimai parodė, kad kobalto jonų redukcijos greitis keliant temperatūrą paklūsta eksponentinei priklausomybei, panašiai, kaip buvo nustatyta cheminio nikeliavimo procese (pakėlus temperatūrą dešimčia laipsnių, dangų nusėdimo greitis padidėja dvigubai).

Detalus tyrimai parodė, kad šarminiuose tirpaluose pH keitimas turi didelę įtaką tiek proceso greičiui, tiek ir nusodintų dangų išvaizdai bei savybėms [3]. Dėl to, kad proceso metu mažėja tirpalo pH, kyla būtinybė jį kontroliuoti ir koreguoti. Lyginant skirtingų buferinių sistemų kobaltavimo tirpalus stebima, kad jų pH kobaltavimo metu mažėja skirtingu greičiu, tad proceso charakteristikų priklausomybė nuo pradinio pH gali būti smarkiai iškreipta. Pradinio tirpalo pH vertė neapsiriboja vien įtaka į proceso greitį. Eilės tyrėjų duomenimis ji iš esmės keičia fosforo kiekį dangoje.

Naudojant kobalto sulfamatą, amonio citratą bei gliciną, tirta kobaltavimo tirpalo pH įtaka (5-12 ribose) proceso greičiui [4]. Dangų nusėdimo greitis didinant pradinį pH iki 10,5 augo, toliau didinant pH, greitis

mažėjo, o esant pH 12, kobalto nusėdimas visai nebevyko. Tokį proceso trukdymą autoriai siejo su netinkamu $\text{cit}^{2-}/\text{Co}^{2+}$ koncentracijų santykiu, nes padidinus citrato koncentraciją kobalto jonų redukcija gali būti efektyviai vykdoma. Kobalto nusodinimo greitis buvo nustatytas esant įvairiems tirpalų pH, naudojant įvairius buferuojančius priedus (boro rūgštį, amonio sulfatą) ir citratiniuose, ir tartratiniuose tirpaluose [8]. Greičio maksimumas, tirtas pH 7,5-10,5 ribose, slenka į vieną arba kitą pusę priklausomai nuo tirpalo sudėties, ypač nuo buferuojančio priedo prigimties ir koncentracijos [2].

Jau pirmuose darbuose pastebėta, kad kobalto redukcijai būtina žymiai didesnė hipofosfito koncentracija negu nikelio redukcijai [1,3,4], nes esant tirpale $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ hipofosfito, kobalto redukcija dar praktiškai nevyksta. Kai hipofosfito koncentracija $0,3-0,5 \text{ mol l}^{-1}$, kobaltavimo greitis pasiekia maksimumą, o toliau ją didinant greitis netgi mažėja. Nusodinant labai plonas kobalto dangas skirtingos sudėties tirpaluose taip pat buvo nustatytos panašios kobaltavimo greičio priklausomybės nuo hipofosfito koncentracijos [6,9] - t.y., CoP dangų susidarymo greičio priklausomybė nuo hipofosfito koncentracijos pereina per maksimumą, kurio vieta šiek tiek priklauso nuo buferuojančių ir kompleksą su kobaltu sudarančių priedų prigimties ir jų koncentracijų. Tuo tarpu, fosforo kiekis dangose didėja, didinant hipofosfito koncentraciją.

Detalūs proceso greičio tyrimai priklausomai nuo kobalto jonų koncentracijos buvo atlikti citratiniuose ir tartratiniuose tirpaluose, buferavimui naudojant amonio sulfatą arba boro rūgštį [5,10]. Didinant kobalto jonų koncentraciją tirpale kobaltavimo greitis pasiekia maksimalią vertę, kai Co(II) jonų koncentracija yra apie $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ir toliau ją didinant - mažėja. Kobalto nusodinimo greičio maksimumo vieta priklauso nuo kompleksuojančio ligando koncentracijos, ypač naudojant citratą. Skirtingas proceso greičio kitimas nuo ligando koncentracijos aiškinamas tuo, kad Co(II) kompleksai su vyno rūgštimi yra mažiau patvarūs nei citratiniai kompleksai, kurių sudėtis ir patvarumas kinta, keičiant citrato koncentraciją [11]. Kobalto dangų, nusodintų citratiniuose tirpaluose, kokybė geresnė, o naudojant vyno rūgšties kompleksus

su kobaltu stebima tendencija susidaryti tamsesnems ir poringesnems dangoms.

Pažymėtina svarbi buferuojančių priedų reikšmė kobalto jonų redukcijos procesui. Dažniausiai naudojami amoniako turintys ligandai, kurie yra ne tik buferuojantys, bet ir kompleksus su Co(II) sudarantys junginiai. Boro rūgštis, esant ligandams citratams arba tartratams, sudaro kartu su jais mišrius kompleksus su kobalto jonais [8]. Buferuojantieji priedai optimaliomis sąlygomis didina proceso greitį, tačiau didesnėmis koncentracijomis, greitį mažina, matyt, dėl sudėtingesnių kompleksų susidarymo.

Nors dažnai šarminei terpei užtikrinti naudojami amonio turintys ligandai suteikia kobaltavimo tirpalams gerą stabilumą ir pageidaujamas dangų savybes, tačiau ilgainiui kobalto nusodinimo greitis juose lėtėja, o tai keičia dangų, nusodinamų tuose tirpaluose magnetines ir kt. savybes. Matsuda ir Takano, nagrinėję tokių kitimų priežastis nustatė, kad, esant amonio jonams kobaltavimo tirpaluose, vyksta Co(II) citratinių (arba tartratinų) kompleksų oksidacija į Co(III) atitinkamus kompleksus [12]. Azoto dujų praleidimas per tirpalą tada jau nebegali grąžinti kobalto jonų į pradinę būseną. Tokia Co(II) oksidacija greit nevyksta, naudojant buferuojančiu agentu boro rūgštį.

Siekiant išvengti greito kobaltavimo greičio mažėjimo laiko bėgyje pasiūlytas citratinis tirpalas, kuriame vietoj amoniako yra glicinas (aminoetano rūgštis - Gly), NaOH ir Na₂CO₃ [13]. Glicinas yra naudojamas nikeliavimo tirpaluose plačiose pH ribose (4-12) [14], nes jis sudaro kompleksus su Ni(II) ir Co(II) bei kartu su NaOH gerai buferuoja sistemą. Nustatyta, kad kobaltavimui galima naudoti ir vien gliciną be kitų ligandų. Keisdami glicino ir hipofosfito koncentracijas bei tirpalų pH Luneckas ir Genutienė tyrė kobalto dangų nusėdimo greičius, fosforo kiekį dangose, hipofosfito sunaudojimą bei dangų magnetines savybes [15]. Autoriai teigia, kad procesą limituoja ne Co(II)-glicino komplekso išsikrovimas, o anodinė hipofosfito oksidacija. Kobalto jonų oksidacija ištirpusiu deguonimi glicininiuose tirpaluose gana lėta [16]. Ji tuo greitesnė, kuo didesnis Co(II)/Gly santykis. Spektrometriškai nustatyta, kad Co(II) oksidacija į Co(III) glicininiuose tirpaluose vyksta per

tarpinį rudą ditiltelinį μ -perokso-hidroksu junginį. Šis procesas yra grįžtamas - pakaitinus tirpalą šis junginys vėl pereina į Co(II) kompleksą. Todėl glicininiai kobaltavimo tirpalai ne tik stabilūs, bet ir patogūs naudoti.

Kobalto dangų susidarymas glicininuose tirpaluose ir toliau nagrinėtas mūsų instituto mokslininkų darbuose, kartu radiometriškai nustatant galimą glicino įsiterpimą į nusodinamas dangas [17]. Didžiausias glicino įsiterpimas (apie $0,1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ CoP}$) buvo nustatytas nusodinant dangas stipriai šarminėje terpėje (pH 12) arba esant nusodinimo temperatūrai žemesnei nei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.2. CoP dangų struktūra, fizikinės ir magnetinės savybės

Pradinės CoP dangų susidarymo stadijos citratiniame kobaltavimo tirpale ant Si(001) paviršiaus (aktyvuoto klasikiniu būdu) tirtos naudojant peršviečiamąją mikroskopiją (TEM) [18]. Pradžioje stebima Co nukleacija skirtingo dydžio ir formų dalelėmis, kurios toliau koalescuoja, kol galiausiai susidaro ištisinė plėvelė. Jos susidarymo laikas trumpėja keliant temperatūrą nuo 65 iki $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dangų skersiniuose šlifuose kartais stebimas sluoksniškumas [19-21]. Jis aiškinamas fosforo kiekio kitimais, formuojantis dangai. Manoma, kad metalo-tirpalo zonoje Co^0 susidarymo metu (tam palanki šarminė terpė) susidaro H^+ (1 reakcija), kuris palankus P susidarymui, o šios reakcijos (2 reakcija) metu atsipalaiduoja OH^- jonai, palankūs Co(II) redukcijai ir t.t. Toks pseudo konkuruojantis Co ir P susidarymas formuoja dangos sluoksniškumą. Šis sluoksniškumas ryškesnis, kai dangos susidaro tirpaluose, kuriuose yra daugiau hipofosfito, tada dangų susidarymas yra greitesnis bei didesnis fosforo kiekis jose. Tam tikromis kobalto nusodinimo sąlygomis yra gaunamos amorfinės dangos - tai stebima esant padidintai hipofosfito koncentracijai tirpale, dėl to dangoje randamas ir didesnis fosforo kiekis. Tuo atveju dangų kristališkumo praktiškai nestebima [22].

Rentgenostruktūriniais ir elektronografiniais analizės metodais nustatyta, kad CoP dangoms, kuriuose fosforo kiekis neviršija $6 \text{ sv.}\%$, būdinga kristalinė

struktūra [4,9,23-27]. Šios dangos - tai kietasis tirpalas, kuriame fosforas yra įsiterpęs į α -kobalto heksagoninę gardelę, ją iškreipdamas [4,19]. Dangose stebima vyraujanti kristalų orientacija - tekstūra, kurios ašys ir tobulumo laipsnis priklauso nuo fosforo kiekio (jis priklausomai nuo kobaltavimo tirpalo sudėties gali kisti 2-6 sv.% ribose). Kai dangoje fosforo yra mažiau nei 2 sv.%, stebima tekstūra [0001] kryptimi, o didėjant fosforo kiekiui - [1010] [9,28].

Patenkant fosforui į elektrocheminiu būdu nusodinamas kobalto dangas, kai į dangų nusodinimo tirpalą pridedama hipofosfito, jų struktūra taip pat keičiasi. Įsiterpiant į tokias dangas fosforui smulkėja kristalitų-grūdų forma, stabilizuojama heksagoninė fazė, keičiasi kristalitų orientacija. Tokiu būdu pasiekiamos pageidaujamos magnetinės savybės [29].

Hipofosfito pagalba chemiškai galima nusodinti tiek kieto (daugiau už 100 Oe), tiek ir mažesnio (minkšto) magnetiškumo kobalto dangas. Tiriant dangas, kurių storis nuo 0,1 μm iki kelių mikronų nustatyta, kad dangos storiui didėjant jų koercityvinė jėga (H_c) mažėja [26,27], kartu mažėja ir liekamoji indukcija (B_r), o histerezės kilpos statmeniškumas beveik išlieka. Nusodindami vienodo storio (1 μm) CoP dangas Takano ir Isibasi nustatė [20], kad didinant jų nusodinimo temperatūrą nuo 70 iki 90 $^{\circ}\text{C}$, koercityvinė jėga didėja nuo 200 iki 800 Oe. Tuo pačiu didėja ir liekamoji indukcija bei histerezės kilpos statmeniškumas.

Ypatingai koercityvumą veikia tirpalų, kuriuose nusodinamos dangos, pH [30]. Jis staigiai išauga nuo 70 iki 900 Oe, kai tirpalo pH didinamas virš 8. Šis H_c padidėjimas aiškinamas fosforo kiekio padidėjimu dangoje, ir to pasekoje vykusiais struktūriniais pakitimais, kristališkumo padidėjimu. Todėl siekiant išlaikyti pastovias magnetines savybes svarbi pastovi tirpalo buferinė terpė ir hipofosfito koncentracija jame, nes jos didinimas tirpale susijęs su fosforo kiekio didėjimu dangoje [19,28]. Dangų magnetinėms charakteristikoms svarbus jų mikrostruktūros charakteris, ypač kristalitų dispersiškumas dangoje, jų orientacija, fosforo pasiskirstymo ypatybės, vidiniai įtempimai. Vienareikšmių dėsningumų, susiejančių CoP dangų magnetines charakteristikas su fosforo kiekiu jose nenustatyta. Stebimas aiškus CoP

plėvelių magnetinių savybių ryšys su tokiomis charakteristikomis kaip grūdelių dydžiai, dangos tekstūra bei struktūriniai-faziniai kitimai, veikiant jas termiškai.

Aukšto koercityvumo kobalto dangos yra sudarytos iš apie 50 nm dydžio kobalto kristalitų, turinčių heksagonalines ašis be vyraujančios kristalografinės orientacijos [31-33] ir aiškias nemagnetines 2-6 nm kristalitų ribas, galimai sudarytas iš P, Co₂P [34-38]. Pagrindinis fosforo vaidmuo - sudaryti kristalitų ribas pakankamas, kad suardytų gretimų kristalitų susijungimą. Manoma, kad aukštas dangų koercityvumas yra labiau susijęs su optimalių gardelės defektų, atsirandančių dėl fosforo įsiterpimo, susiformavimu, su kristalitų dydžiu ir forma bei jų ribomis, nei su fosforo kiekiu dangose ir vyraujančia kristalitų orientacija [32,33,39].

CoP dangų savybės priklauso ne tik nuo jų sudėties, bet ir nuo jų terminio apdorojimo, kurio metu vyksta struktūriniai - faziniai pasikeitimai. Kaitinant iki 100 °C, jokių pakitimų dangose nevyksta [40,41]. 200-350 °C intervale kietasis tirpalas suyra, išsiskiriant intermetaliniam Co₂P junginiui, pasižyminčiam rombine gardele. Šio junginio susidarymo temperatūra tuo žemesnė, kuo daugiau fosforo yra dangoje. Kietojo α-kobalto tirpalo irimas prasideda grūdelių ribose ir kitų įvairių struktūrinių netobulumų vietose, kuriose yra daugiausia fosforo [19]. 350-550 °C intervale vyksta kietojo α tirpalo modifikacinis perėjimas į β kietąjį tirpalą, kuriame P jau yra įsiterpęs į kubinę β kobalto gardelę. Šis procesas, lėtai atšaldant dangas, yra iš dalies grįžtamas ir labiau pasireiškia, kai dangoje yra mažiau fosforo.

Chemiškai nusodintų CoP dangų kietumas daug didesnis nei kobalto dangų, nusodintų elektrochemiškai, ir metalurginio kobalto [19]. Kuo daugiau fosforo CoP dangose, tuo didesnis jų kietumas (kinta nuo 400 iki 650 kG/mm²). Šių dangų kietumas po kaitinimo didėja ir pasiekia maksimalią vertę (net iki 1000 kG/mm²), pakaitinus jas inertinėje atmosferoje 300-400 °C temperatūroje. Kietumo padidėjimas yra sąlygotas dangos dispersinio kietėjimo, susidarant kobalto fosfidui Co₂P. Tolesnis dangų kaitinimas, susidarant plastiškai β-fazei, nulemia kietumo sumažėjimą.

2.1.3. Požiūrio į dangų nusodinimo hipofosfitu reakcijas kitimas

Reakcijas, vykstančias nusodinant metalų dangas hipofosfitu, bandė išsiaiškinti jau pirmieji šio proceso tyrėjai [1,3]. Jų manymu redukuojančiu agentu šiame procese yra atominis vandenilis - hipofosfito heterogeninės sąveikos su vandeniu produktas. Kaupiantis eksperimentiniams duomenims, pastebėjus, kad hipofosfito sunaudojimo koeficientas, apskaičiuotas pagal siūlomą šio proceso varijanto reakciją jokiais sąlygomis neviršija 50 %, buvo suabejota šia hipoteze. Buvo pasiūlyta kita proceso aprašymo versija, pagal kurią redukuojančiu agentu yra iš reduktoriaus išsiskiriantis tarpinis vandenilio darinys - hidrido jonai (H^-) [42]. Tačiau tiesioginių H^- jono, kaip tarpinės grandies, egzistavimo metalizavimo sistemose nerasta, gal tik išskyrus kai kuriuos Cu(II) redukcijos borhidridu atvejus.

Dažniausiai tiriant cheminio metalų nusodinimo procesus, jie yra teoriškai skaidomi į elektrochemines tarpusavyje susijusias parcialines proceso dalis, ir nagrinėjamos atskirai anodinė reduktoriaus oksidacija ir katodinė metalo jonų redukcija [43-46]. Tačiau dėl anodinės ir katodinės reakcijų tarpusavio poveikio dažniausiai tikrojo bendro proceso tokiu būdu įvertinti negalima, nes šios reakcijos gali greitinti ar lėtinti viena kitą. Toks elektrocheminis proceso aiškinimas sėkmingai taikytas nusodinant gryno kobalto dangas hidrazinu [47]. Nors mišraus potencialo teorija nepaaiškina daugelio neatitikimų realiam procesui nusodinant dangas hipofosfitu, tačiau leidžia suprasti bendrus autokatalizinių procesų dėsningumus, nagrinėti naujų procesų galimybę ir ypač tinka įvairių priedų poveikio metalizacijos tirpaluose įvertinimui.

Gana sudėtingas cheminio dangų nusodinimo procesas vyksta per eilę stadijų. Van Den Meerakker pasiūlė bendrą radikalinę stadijinę metalų nusodinimo schemą visiems reduktoriams, turintiems elementas-vandenilis jungtį [48]. Šiuo metu yra priimta, kad bendrą metalizacijos proceso greitį limituoja pirmosios stadijos - anodinės reduktoriaus oksidacijos, katalizuojamos nusodinamu metalu, greitis. Šios reakcijos metu išsiskiriantys elektronai dalyvauja katodiniuose procesuose, redukuojant metalo, vandenilio

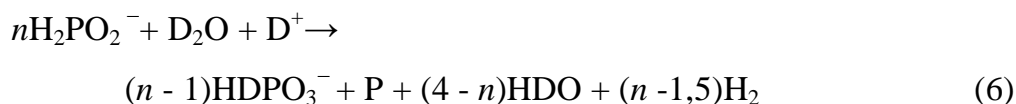
bei paties reduktoriaus jonus, tokiu būdu patenkant į metalo dangą fosforui arba borui (priklausomai nuo naudojamo reduktoriaus: hipofosfito arba borhidrido ir jo darinių).

Naujų tyrimų pagrindu nusodinant metalų dangas hipofosfitu buvo Sutiaginos, Gorbunovos ir Glazunovo atlikti eksperimentai panaudojant žymėtų atomų metodą, nustatę vandenilio, išsiskiriančio hipofosfito katalizinės oksidacijos ir cheminio nikeliavimo metu, izotopinę sudėtį [49,50]. Eksperimentų metu vienu atveju buvo naudojamas sunkusis vanduo D₂O, kitu - sunkusis hipofosfitas (D₂PO₂⁻). Jų rezultatai patvirtino Franko ir Mioncho prielaidas [51]. Nustatyta, kad proceso metu neproduktyvioje reakcijoje (hipofosfito su vandeniu) išsiskiriantis vandenilis yra sudarytas: 50 % iš vandenilio, esančio vandens molekulėje ir 50 % iš vandenilio, esančio hipofosfito molekulėje P-H ryšyje. Tai rodo, kad hipofosfito jonas, oksiduodamasis į fosfitą, atiduoda vieną elektroną, tad vieno nikelio atomo redukcijai būtini du hipofosfito jonai. Tokiu būdu patvirtinta, kad tikrieji hipofosfito sunaudojimo koeficientai yra dvigubai didesni nei būtų pagal ankstesnę atominiu H paremtą hipotezę.

Šiuos rezultatus masių spektrometrinės analizės metodu patvirtino Jusys ir Liaukonis, naudodami glicininius nikeliavimo tirpalus, kuriuose vanduo buvo pakeistas D₂O, o glicino molekulėje taip pat buvo sunkusis vandenilis (ND₂CD₂COOD) [52]. Šiuo atveju nikeliavimo procesą galima užrašyti sekančiai:



Fosforo susidarymo reakciją galima būtų užrašyti net keliais skirtingais būdais, vieno P molio susidarymui sunaudojant du, tris arba keturis molius hipofosfito [53]. Todėl bendrą fosforo susidarymo reakciją autoriai pateikia lygtimi [52]:

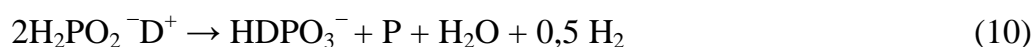


kur $1,5 \leq n \leq 4$. Ši reakcija nurodo griežtas ribas koeficientui n . Hipofosfito sunaudojimo moliais skaičiavimas vieno fosforo molio susidarymui pateiktas sekančiai [52]:

$$n = [\text{H, at. \% } (\Delta\text{H}_2\text{PO}_2^- - 1,5 \text{ P} - \text{Ni}) / 50 - \Delta\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{P}] / \text{P} \quad (7)$$

kur H, at. % - eksperimentiškai nustatyta izotopinė vandenilio sudėtis. Tokiu būdu koeficientą n autoriai nustatė dviem būdais: 1) nustatant izotopinę išsiskiriančio vandenilio sudėtį ir lyginant ją su eksperimentiniais pilno balanso duomenimis (nustatant bendrą hipofosfito sunaudojimą ir jo kiekį, sunaudotą nusodinant nikelį ir fosforą) ir 2) apskaičiuojant pagal (7) lygtį. Nikeliavimo glicininiam tirpale atveju nustatyta, kad koeficiento n vertė priklauso nuo tirpalo pH. Kai tirpalo pH 5,5, vieno fosforo molio susidarymui sunaudojami 4 moliai hipofosfito, o kai tirpalo pH apie 7,5, šis koeficientas artimas dviem. Pagal pasiūlytą metodiką, lyginant cheminio nikeliavimo proceso balansą ir išsiskiriančio vandenilio izotopinę sudėtį, galima ne tik nustatyti fosforo susidarymo stochiometriją, bet ir tą hipofosfito dalį, kuri sunaudojama reakcijoje (5) su vandeniu.

Kobaltavimo glicininiam tirpale atveju (pH 10), naudojant D_2O ir $\text{ND}_2\text{CD}_2\text{COOD}$, masių spektrometrinės analizės metodu patvirtinta Gorbunovos ir bendraautorių pasiūlytą reakcijų (1-3) schema [2], pagal kurią vieno fosforo molio redukcijai sunaudojami du hipofosfito moliai:



Remiantis masių spektrometriniu išsiskiriančio vandenilio izotopinės sudėties nustatymu kobaltavimo tirpale, padaryta išvada, kad hipofosfito reakcija su vandeniu (9) lėčiausiai vyksta, kai glicino koncentracija 0,35-0,6 mol l⁻¹. Padidinus glicino koncentraciją tirpale iki 1 mol l⁻¹ ir dėl to sumažėjus kobalto nusėdimo greičiui, šios reakcijos (9) greitis žymiai išauga, tai rodė padidėjusi deuterio dalis bendroje išsiskyrusio vandenilio sumoje, o tai patvirtina neproduktyvų šiuo atveju hipofosfito sunaudojimą.

2.2. Daugiakomponentės kobalto dangos

Naujų pramonės šakų vystymasis XX a. antroje pusėje paskatino dangų, galinčių patenkinti išaugusius technikos poreikius, nusodinimą, nors pirmieji bandymai gauti daugiakomponentes dangas kobalto pagrindu buvo atlikti dar 1947 metais [1]. Vėlesni įvairių autorių tyrimai, nusodinant CoNiP dangas parodė, kad, naudojant skirtingas tirpalų komponentų koncentracijas, o ypač keičiant Co(II) ir Ni(II) koncentracijų santykį ir tirpalų pH, galima nusodinti CoNiP dangas, kuriose Co ir Ni kiekiai, dangų struktūra ir jų savybės keistųsi gana plačiose ribose [2,54,55].

Ypatingai CoP ir CoNiP dangos buvo tiriamos dėl galimybės jas panaudoti magnetiniam įrašymui [56,57]. Plonos CoNiP dangos, padengtos optimaliomis sąlygomis, pasižymi didesniu įrašymo tankiu negu CoP dangos dėl aukštesnio jų koercityvumo ir žemesnės liekamosios indukcijos. Tai aiškinama dangų struktūriniais kitimais, keičiant jų nusodinimo tirpalo pH [56,58]. CoNiP plėvelės pradeda augti adatų formos kristalitais. Didinant tirpalo pH, adatų forma menkiausiai dominuoja, ir kristalitai tampa apvalesni, nes į jas patenka daugiau Co. Dangų elementinė analizė parodė, kad Ni nusėdimui palankesnis žemas pH. Manoma, kad nikelis inicijuoja dangos augimo pradžią, kuri yra skirtinga nei kobalto dangos, nes CoP plėvelės auga apvaliais kristalitais. Didinant dangų nusodinimo tirpalo pH, grūdelių dydis jose smulkėja, nes kinta Co ir Ni santykis.

Lunecko ir kt. tirtas amoniakinis CoNiP nusodinimo tirpalas pasižymi paprastumu ir ekonomiškumu, nes jame kompleksuojanti ir buferuojanti sistema (pH 9) sudaryta tik iš amonio druskos ir amoniako, o dangas galima nusodinti 25-30 °C temperatūroje [57]. Didinant Co(II) koncentraciją iki 0,03 mol l⁻¹ nikeliavimo tirpale, kuriame Ni(II) koncentracija 0,1 mol l⁻¹, dangos nusėdimo greitis sumažėjo 70 %, o kobalto kiekis dangoje išaugo iki 85 sv.%. Toks ženklus Co kiekis dangoje lyginant su Ni buvo aiškinamas žymiai didesne Co(NH₃)₆²⁺ komplekso napatvarumo konstanta, palyginus su Ni(NH₃)₆²⁺ napatvarumo konstanta. Dėl greitos kobalto jonų oksidacijos tik šviežiai pagamintame amoniakiniame tirpale gali būti nusodinamos CoP arba CoNiP dangos. Tuo tarpu, nedideli Co(II) kiekiai gali būti sėkmingai naudojami amoniakinio nikeliavimo tirpalo stabilizavimui.

Glicininiame cheminio nikeliavimo tirpale Co(II) jonų priedas mažina dangų susidarymo greitį, ir, kai [Ni(II)]:[Co(II)] = 0,1:0,1 mol l⁻¹, esant tirpalo pH 9, gauta tik 5 μm/h danga [59]. Nustatyta, kad CoNiP dangos yra chemiškai atsparesnės už NiP dangas kai kuriems agresyviems tirpalams. Esant nikelio dangoje 20 sv.% Co, jų mikrokietumas dar nesumažėja.

Fosforo kiekis dangose mažėja, įsiterpiant kobaltui, nes su juo į dangas terpiasi mažiau P, nei su nikeliumi. Matyt dėl to kobaltas sumažina dangų vidinius įtempimus, kurie būdingi NiP dangoms, nusodintoms silpnai rūgščiuose ir neutraliuose tirpaluose [60]. CoNiP dangų susidarymo greitį ir jų sudėtį apsprendžia Ni(II) ir Co(II) koncentracijų santykis, tirpalo pH ir hipofosfito koncentracija. Didinant tirpalo pH nuo 7 iki 11 dangų nusėdimo greičio vertės yra tarpinės tarp NiP ir CoP susidarymo greičių [61]. Dangose, nusodintose kai pH ≥ 8, nepriklausomai nuo [Ni(II)]:[Co(II)] randama ne mažiau kaip 50 sv.% Co.

Nusodinant dangas citratiniame-amoniakiniame tirpale taip pat buvo nustatyta, kad dangų susidarymo greitis yra hipofosfito koncentracijos, tirpalo pH ir Ni(II) ir Co(II) koncentracijų santykio funkcija [62]. Dangos nusodintos esant pH 9 buvo amorfinės, pasižyminčios minkšto magnetiškumo charakteristikomis (H_c apie 65 Oe). Prisotinta magnetizacija M_s, liekamoji

indukcija ir koercityvumas didėjo augant kobalto kiekiui dangoje. Dangas kaitinant 1 val 300 ir 400 °C temperatūroje nustatytas Ni₃Co ir NiCo lydinys.

Nedidelius Ni(II) kiekius pridedant į amoniakinį-citratinį kobaltavimo tirpalą (pH 9, 70 °C) buvo tirtos pradinės dangų susidarymo ant Si stadijos bei tolesnis jų augimas, naudojant peršviečiamąją ir skenuojančią elektroninę mikroskopiją [63]. Dangos pasižymi kristališkumu nuo pat jų nukleacijos pradžios. Nustatyta, kad kobalto dangų susidarymo greitis gali būti smarkiai padidintas pridedant Ni(II), tuo pačiu padidėja ir fosforo kiekis dangoje.

Matsubara ir Yamada amoniakiniam-tartratiniam CoNiP dangų nusodinimo tirpale (pH 9, 60 °C), kuriame [Co(II)] + [Ni(II)] = 0,1 mol l⁻¹, dangų magnetines savybes keitė naudodami elektrolizę kartu su autokataliziniu procesu [64]. Didinant katodinę poliarizaciją nuo 0 iki -700 mV cheminio nusodinimo metu, koercityvinė jėga ir prisotintoji magnetizacija ryškiai mažėjo, kai tirpale Co(II) ir Ni(II) koncentracijų santykis buvo 6:4 ir 5:5. Esant šiam santykiui 10:0, 9:1 ir 8:2, vykdant elektrolizę, H_c pirmiausia didėjo, o po to staigiai krito. Šie kitimai vyksta dėl dangų sudėties kitimo, kai cheminio nusodinimo metu vykdoma elektrolizė: kobalto kiekis dangoje mažėja, o Ni ir P kiekiai didėja. Nustatyta, kad M_s priklauso nuo dangų sudėties, o H_c kinta, keičiantis dangų kristališkumui dėl kartu vykdomos elektrolizės, didėjant magnetokristalinei anizotropijai. Aukštesnės H_c vertės susijusios su lameline struktūra, kuri aptinkama nusodinant storesnes dangas.

Chemiškai dangas nusodinant glicininiame tirpale ir kartu vykdant elektrolizę, taip pat buvo keičiamos dangų magnetinės savybės [65]. Šių kitimų charakteris priklauso nuo Co(II) ir Ni(II) koncentracijų santykio, glicino ir hipofosfito koncentracijų bei tirpalų pH. Nustatyta, kad vykdant elektrolizę kartu su autokataliziniu nusodinimo procesu Co kiekis dangose mažėjo, Ni ir P - didėjo, o dangų mikrostruktūra smulkėjo. Aukščiausios H_c vertės buvo gautos, kai potencialas artimas -700 mV (kai kuriais atvejais ši vertė atitinka autokatalizinio nusodinimo mišrųjų potencialą), ir buvo susietos su tam tikro dydžio pailgų kristalitų susiformavimu. Aukšto H_c ryšys su tam tikros formos kristalitų susiformavimu ryškesnis, nei su vyraujančia orientacija. Jų

formavimuisi būtini 4-6 sv.% P. Kai dangoje fosforo mažiau, susidaro stambūs kristalitai, kai daugiau - labai smulkūs grūdeliai ir, H_c abiem atvejais mažėja.

Chemiškai nusodinamų žemos temperatūros amoniakiniame tirpale (pH 7,5-8,2) CoNiP dangų magnetinės savybės buvo keičiamos panaudojant pagrindo, ant kurio nusodinama danga, programuotą sukimo greičio keitimą [66]. Dangų mikrostruktūra ir H_c ryškiai priklauso nuo sukimo greičio. Ši priklausomybė yra panaši į tirpalo pH didinimo priklausomybę. Didinant sukimo greitį didėja dangos kristališkumas, stambėja kristalitai. Tokiu būdu, reguliuojant sukimo greitį gaunami tinkamiausi dangų parametrai magnetinio įrašymo sistemoms.

Be taikymo magnetiniam įrašymui, CoNiP dangos buvo naudojamos difuzinio barjero sudarymui [67, 68], tačiau tam labiau tinka CoWP dangos.

2.2.1. CoWPdangos

Volframo sąsėda su CoP galima tik šarminiuose tirpaluose, kuriuose šalia pagrindinių komponentų (hipofosfito, kobalto druskos, kompleksuojančių ir buferuojančių) yra volframoto jonų [69, 70]. Kaip ir CoP, CoWP dangas pakankamu greičiu galima nusodinti tik aukštesnėse temperatūrose.

Citratiname tirpale esant volframoto jonams (93 °C) didinant pH nuo 7,3 iki 8 dangų, susidarymo greitis šiek tiek didėjo iki 4,5 $\mu\text{m/h}$, o tolesnis pH didinimas jau mažino greitį [70]. Šiose pH ribose, didžiausias volframo kiekis dangoje buvo nustatytas apie 10 sv.% P kiekis dangoje didinant pH mažėjo nuo 7 iki 0,5 sv.%. Didinant Na_2WO_4 koncentraciją kobaltavimo tirpale nuo 8,5 iki 33 g l^{-1} dangos susidarymo greitis mažėjo, W kiekis lydinyje didėjo nuo 6,4 iki 8,3 sv.%, o P mažėjo nuo 2,6 iki 1,6 sv.%. Šiomis sąlygomis gautos dangos buvo pusiau blizgančios. Maksimalus W kiekis dangoje (apie 10 sv.%) pasiekiamas esant $[\text{Co(II)}]:[\text{WO}_4]$ nuo 1:1 iki 2:1.

Didinant hipofosfito koncentraciją tirpale nuo 0,2 iki 0,8 mol l^{-1} , dangų susidarymo greitis auga ir pereina per maksimumą, kai jo koncentracija apie 0,6 mol l^{-1} . Fosforo kiekis dangoje didėja nuo 1,5 iki 5,3 sv.%, o volframo

kiekis krenta nuo 10,1 iki 1,6 sv.%. Autoriai Sadakov ir Nikiforova [70] tokį priešingą P ir W patekimą į kobalto dangą aiškino jų konkuruojančia redukcija ant aktyvaus paviršiaus. CoWP dangos, nusodintos esant tirpale 0,2-0,3 mol l⁻¹ hipofosfito, buvo blizgančios, o kai jo daugiau - matinės. Jų struktūros tyrimai parodė kristalitų didėjimą dangose, didinant hipofosfito koncentraciją.

Citratas yra ne tik Co(II), bet ir WO₄²⁻ ligandu. Kai tirpale yra 0,2 mol l⁻¹ citrato dangos susidarymas prasideda sunkiai, joje tik pėdsakai fosforo, o volframo apie 6 sv.%. Nuo 0,3 mol l⁻¹ citrato kobaltavimo tirpale procesas prasideda lengvai, dangos blizgančios. Padidinus citrato koncentraciją iki 0,5 mol l⁻¹, dangų nusėdimas pagreitėja, W kiekis padidėja iki 10 sv.%, o P iki 2,5 sv.% [70].

Temperatūros pakėlimas nuo 80 iki 90 °C dvigubai padidino dangų nusėdimo greitį, o jų sudėtis beveik nesikeitė, tačiau pagerėjo dangų išvaizda, jos pasidarė lygesnės, blizgančios, nes jų kristalitai smulkėjo.

Manoma, kad tirpale esantis WO₄²⁻ prie kobalto paviršiaus, turinčio neigiamą krūvį, virsta katijonu WO₂²⁺ [71]. Volframato kompleksai su citratu mažiau patvarūs šarminėje nei rūgščioje terpėje [72]. Iš komplekso volframas adsorbuojasi katijonite WO₂²⁺ formoje. Pažymima, kad šarminėje terpėje elektrolizės metu stebimas WO₂²⁺ susidarymas, disocijuojant Na₂[WO₂(OH)₄] [73]. WO₂²⁺ redukcijos reakcija gali būti tokia [2]:



Suminė W patekimo į dangą reakcija atitinka sekančią lygtį:



Rentgenografiniais tyrimais nustatyta, kad CoWP dangos yra kietasis tirpalas, kuriame α kobalto heksagonalinėje gardelėje įsiterpę W ir P [74]. Skirtingai nei CoP dangose, kuriose, priklausomai nuo jų nusodinimo sąlygų, stebima keletas kristalografinių tekstūros krypčių, CoWP dangose išryškėja

tekstūra tik viena kryptimi [1010]. Jos tobulumo laipsnis auga didėjant W kiekiui dangoje ir mažėjant P kiekiui. Ėsdintiems CoWP dangų šlifams, kaip ir CoP, būdinga aiški stulpelių struktūra su charakteringu sluoksniškumu.

Kaitinant dangas iki 100 °C jokių pakitimų dangų struktūroje ir savybėse nevyksta, 150-250 °C srityje dėl erdvinės gardelės kitimų stebimas α kietojo kobalto tirpalo tekstūros tobulėjimas [74]. Dėl tų kitimų šiek tiek padidėja H_c ir kiti magnetiniai parametrai, tuo daugiau, kuo mažiau dangoje W ir daugiau P. Tai susiję su atomų persiskirstymu gardelėje, o gal ir su vakancijų pasišalinimu. 250-450 °C intervale vyksta α kietojo kobalto tirpalo irimas, susidarant Co_2P užuomazgoms. 450-600 °C intervale vyksta perėjimas iš heksagonalinio (hcp) α -Co į kubinį centruotą (fcc) β -Co, ir nuo 500 °C temperatūros, β kietojo kobalto tirpalo irimas, išsiskiriant intermetalinio junginio fazei - Co_3W , su charakteringa heksagonaline gardele [75]. Kietumo padidėjimas po kaitinimo yra susijęs su Co_3W fazės atsiradimu.

Pastaraisiais dešimtmečiais dėmesys cheminiu būdu nusodintoms CoWP dangoms suaktyvėjo dėl galimybės naudoti jas integruotoms technologijoms ir mikroelektromechaninių sistemų kūrimui. Pakeitus aliuminį variu integralinėse grandinėse, barjerinio sluoksnio sudarymas, sulaikant vario difuziją į kitus sluoksnius, tapo būtinybe. Pastebėta, kad plonų CoP sluoksnių barjerinės savybės ženkliai pagerinamos, kai į juos įvedamas volframas, t.y., padengiant vario paviršių CoWP danga [76,77]. Panašūs tyrimai šiuo metu atliekami įvairiose šalyse [77-80].

Armyanov ir kt. [81] tyrė 1-1,5 μm kristalines CoWP dangas (su mažu P kiekiu apie 2,5 at.%) ir amorfines (su dideliu P kiekiu, apie 8 at.%). Jos nusodintos parinkus tam tikras citrato ir volframato koncentracijas. Kai tirpale citrato 0,1 mol l⁻¹, gautos dangos su mažu P kiekiu, o kai 0,4 mol l⁻¹ - dangos su dideliu P kiekiu. Tam, kad dangose būtų praktiškai pastovus W kiekis (2,9-3,7 at.%), padidinus citrato koncentraciją nuo 0,1 mol l⁻¹ (kai gaunamos dangos su mažu P kiekiu) iki 0,4 mol l⁻¹ (dangoms su dideliu P kiekiu), volframato koncentracija tirpale turėjo būti taip pat padidinta keturis kartus. AFM ir TEM metodais nustatyta skirtinga dangų struktūra - amorfinės dangos (daug P)

lygios su submikroninio dydžio dalelėmis, o kristalinės dangos sudarytos iš įvairaus aukščio kristalinių plokštelių grupių (lamelių). Manoma, kad daugiausia P ir W yra lokalizuota jų paribyje. Kaip parodė XPS tyrimai, kristalinė struktūra labiau skatina paviršiaus oksidaciją nei amorfinė. Auger elektroninė spektroskopija parodė gilesnę kristalinių dangų oksidaciją, o amorfinės dangos oksiduotos tik paviršiuje. Amorfinės CoWP dangos pasižymi minkštu magnetiškumu. Kaitinant šias dangas, struktūra keičiasi, pereinant 477 °C temperatūroje iš hcp į fcc, todėl išauga jų koercityvumas.

Neseniai pasiūlytas naujas cheminio CoWP dangų nusodinimo tirpalas, kuriame Co(II) šaltiniu buvo kobalto sulfamatas $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ [82]. Gautos aukštos kokybės 2-2,5 μm storio minkšto magnetiškumo dangos. Jų nusodinimo greitis lėtėjo didinant volframato koncentraciją tirpale. Didžiausias W kiekis dangoje apie 1,9 at.%. Tirta volframato koncentracijos tirpale ir gautų dangų kaitinimo vakuume įtaka dangų morfologijai, paviršiaus topografijai, sudėčiai, magnetinėms savybėms ir specifinei varžai. Nustatyta nelinijinė CoWP dangų varžos priklausomybė nuo volframato koncentracijos tirpale. Ji buvo $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ eilės ir mažėjo, pakaitinus 2h 400 °C temperatūroje vakuume. CoWP dangos buvo stabilios, kaitinant jas ore iki 350 °C.

Yra duomenų apie CoZnR, CoFeP, CoReP, CoCuP, CoMoP, CoMnP, CoCrP, CoVP dangų nusodinimą [2], o taip pat ir keturkomponenčių dangų CoNiReP [83], CoNiCuP formavimą [84].

2.3. Kobalto dangos, nusodintos reduktoriais turinčiais boro

Pirmieji duomenys apie borą turinčių junginių, tokių kaip šarminių metalų borhidridai, panaudojimą metalų dangų nusodinimui pasirodė JAV patentinėje literatūroje 1964-1966 metais. Šie reduktoriai pasižymi didesne redukcine galia negu hipofosfitas. Nurodoma, kad 1 g NaBH₄ atitinka 11,2 g NaH₂PO₂ [2]. Į dangas, gautas redukuojant borhidridais, patenka boras, o tai atveria lydinių, turinčių naujas savybes gavimą - didesnę kietumą, korozinį atsparumą, ypač po dangų kaitinimo.

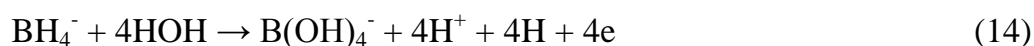
Įvairių faktorių įtaką, nusodinant CoB dangas natrio borhidridu etilendiamino ir citrato tirpale (pH 14), tyrė Valsiūnienė ir Prokopčikas [85]. Visų kobalto nusodinimo procesų, naudojant šarminių metalų borhidridus trūkumai - aukšta temperatūra bei stipriai šarminė terpė, būtina siekiant išvengti savaiminės borhidrido hidrolizės, kuri greitai vyksta, kai pH<10, ir mažina jo naudingo sunaudojimo koeficientą. Borhidrido hidrolizės suminė reakcija (13) iš tikrųjų yra gana sudėtingas daugiastadijinis procesas, kurio greitis priklauso nuo proceso vykdymo sąlygų:



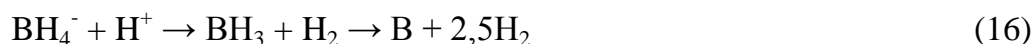
Siekiant išvengti nurodytų trūkumų dažniau naudojami borazotiniai dariniai, kurie gali būti išreikšti formule R_xNH_y·BH_(x+y), kur x, y, x+y atitinka reikšmes 0, 1, 2 ir 3 - tai borazanai, borazenai, boraziniai ir borazoliai. Jų redukcinė galia silpnesnė nei borhidrido (redukcijos procese jie atiduoda 6 elektronus, o NaBH₄ - 8, palyginti hipofosfitas atiduoda tik 2 elektronus). Tačiau jie pasižymi didesniu terminiu atsparumu hidrolizei negu borhidridai ir leidžia vykdyti dangų nusodinimo procesą platesniame pH ir temperatūrų diapazone. Tirpalų pH dažnai pasirenkamas 6,5-7,0 ribose (JAV, Vokietijos, Belgijos patentai [2]). Dažniausiai naudojamas dimetilborazanas, dar vadinamas dimetilaminoboranu (DMAB).

Kobalto dangų nusodintų naudojant reduktoriais borhidridus ir borazanus, sudėtyje yra boro, kurio kiekis, priklausomai nuo proceso vykdymo sąlygų, kinta nuo 1 iki 15 sv.%. Pagal rentgenografinę analizę CoB dangos charakterizuojamos amorfine kartu su kristaline kietojo boro tirpalo faze struktūra [86]. Dangose randama vandenilio, kurio kiekis, pakaitinus jas 300 °C temperatūroje, smarkiai sumažėja. CoB dangų kietumas nekaitinus yra 400-740 kG mm⁻². Kietumo padidėjimas po kaitinimo 300 ir 500 °C temperatūroje iki 1270 kG mm⁻² susijęs su dispersiniu kietėjimu, susidarant Co₃B ir Co₂B fazėms.

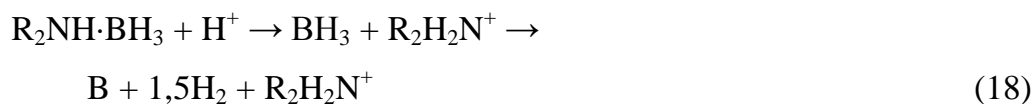
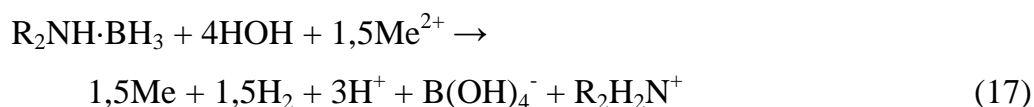
Pirmoji metalų nusodinimo stadija, naudojant borhidridą yra katalizinė reakcija su vandeniu, duodanti elektronus, kurie redukuoja metalą [87,88]:



Manoma, kad boro redukcija vyksta dėl borhidrido katalizinio skilimo. Šiai reakcijai palankus H⁺ jonų susidarymas borhidrido katalizinės oksidacijos metu:



Analogiškos reakcijos vyksta naudojant borazaną [2]:



Elektronai, nesunaudoti metalo redukcijai, susieikvoja neproduktyvioje borazano hidrolizės reakcijoje. Boro kiekis dangose priklauso nuo naudojamo kompleksuojančio ligando prigimties. Stiprus ligandas mažina dangos

susidarymo greitį ir didina boro kiekį dangoje, tuo labiau užtikrindamas jos amorfinę struktūrą [89]. Dažniausiai naudojamas ligandas kobalto ir nikelio nusodinimui borazanu yra natrio citratas. Dangų nusėdimas greitėja, didinant tirpalo pH, dėl greitesnės katalizinės DMAB oksidacijos. Nors dėl didesnio NiB katalizinio aktyvumo NiB dangų nusėdimas greitis didesnis nei CoB, tačiau NiCoB lydinio sistemoje dangoje lengviau nusėda Co. Ligandais sistemoje su DMAB naudojami ir kiti kompleksuojantys agentai - tartratas, malonatas, acetatas ir NH_4OH . Nusodinant kobalto dangas amonio acetatiniame tirpale su volframo priedu (pH nuo 5 iki 9, 90 °C) naudojant reduktorių DMAB, dangose randama 3-5 at.% W, bet nerasta boro [90]. Kai kuriose dangose, priklausomai nuo volframo ir kobalto jonų santykio tirpale, deguonies kiekis svyravo 0-1 at.% ribose. Dangų morfologija priklauso nuo pagrindo prigimties ir jo aktyvavimo būdo.

Neseniai pradėjus naudoti kobalto pagrindu nusodintas dangas kaip difuzinį barjerą Cu metalizacijai, atsirado galimybė išspręsti problemas, užkertant kelią vario migracijai į gretimus sluoksnius per Co dangos. Kobaltas yra pasyvus metalas vario atžvilgiu, ir jų bendras tirpumas be galo mažas. Tačiau polikristalinė plonų dangų struktūra duoda galimybę greitai Cu difuzijai per grūdelių ribas ir defektus. Sudarant Co dangas su žemo tirpumo priedais yra formuojamas polikristalinis arba amorfinis Co(W,P) difuzijos barjeras [91]. Nustatyta, kad amorfiniai CoWB sluoksniai turi aukštesnes barjerines savybes negu CoB ar CoW, padengti panašiuose tirpaluose ant panašių substratų [92]. Parodyta, kad cheminis CoWB lydinio nusodinimas yra elektrocheminės prigimties ir gali būti aprašomas naudojant mišraus potencialo teoriją. Autoriai naudojami Gorbunovos pasiūlyta volframo patekimo į dangą schemą [2], pateikta 2.2.2 skyriuje (23 psl.).

Borą turinčių reduktorių (tokių kaip DMAB) pranašumas yra savaiminė proceso pradžia („*self-activated*“ *deposition*) [92,93]. Dangos augimas prasideda be atskiros aktyvavimo stadijos. Dėl to galima labai selektyviai nusodinti kobalto dangas ant Cu pagrindo [94,95]. Naudojant tirpale kartu abu reduktorius DMAB ir hipofosfitą galima be aktyvavimo gauti dangas, kurių

nusodinimas nebūtų įmanomas esant vienam reduktoriui hipofosfitui [94,95]. Hipofosfito pridėjimas į kobaltavimo tirpalą su DMAB sumažina dangos susidarymo greitį, esant 90 °C, apytikriai nuo 40 iki 20 nm min⁻¹. Kiekvienas komponentas turi specifinį vaidmenį nusodintų plonų dangų savybėms, pavyzdžiui, priimta, kad W, B ir P pagerina dangos barjerines savybes prieš Cu difuziją. Rezultatai rodo, kad P ir B sudėti dangoje nustato redukcinių agentų adsorbcijos ant paviršiaus greičiai. Kiekvieno dangos komponento santykinis vaidmuo gali skirtis, pavyzdžiui, žinoma, kad volframo priedas stabdo Co oksidaciją dėl volframo oksido susidarymo [94]. Be to, nustatyta, kad aktyvuojant paladžiu, gautos dangos varža (R_s) yra 8,6% didesnė. Manoma, kad Pd difunduoja į Cu.

Dangoje, padengtoje citratiniame tirpale, kuriame Co(II), DMAB ir hipofosfito koncentracijos buvo 0,05 mol l⁻¹, priklausomai nuo sąlygų rasta, at. %: W (0-7,8), P (6,2-10), B (1,4-4,4). Dangų nanokristalinė struktūra išliko ir po kaitinimo [95]. Hipofosfito ir DMAB katalizinė oksidacija cheminio CoBP dangų nusodinimo metu yra ryškiai priklausoma nuo OH⁻ jonų koncentracijos tirpale, todėl reaguojančių komponentų koncentracijos turi būti griežtai parenkamos [96].

2.4. Kuro elementai

Pastaraisiais dešimtmečiais vis labiau didėjant iškastinio kuro suvartojimui, jo ištekliai Žemėje mažėja. Anglies, naftos, gamtinių dujų išteklius gamta kūrė kelis šimtus milijonų metų, o žmonija per pastarąjį šimtmetį spėjo sunaudoti daugiau kaip pusę. Todėl pastaraisiais metais, senkant tradicinės energijos šaltiniams ir resursams, vis dažniau žvalgomasi jiems alternatyvių variantų. Vis dažniau elektrai gaminti naudojami atsinaujinantys energijos šaltiniai. Vienas iš tokių energijos šaltinių yra kuro elementai, kuriuose išsiskirianti cheminė energija tiesiogiai paverčiama elektros energija, t. y., kuro elementai leidžia tiesiogiai generuoti elektros energiją, vykstant katalizinėms elektrocheminėms reakcijoms [97-99]. Kuro

elementų efektyvumas gali siekti iki 70-80 %, lyginant su 30-40 % tradicinių generatorių, naudojančių tarpinę mechaninę grandį, efektyvumu. Todėl viena iš alternatyvų patenkinti didėjančią energijos poreikį galėtų būti kuro elementų panaudojimas tiek ūkinės svarbos objektuose, tiek ir buityje. Priklausomai nuo naudojamo kuro, kuro elementai yra skirstomi į:

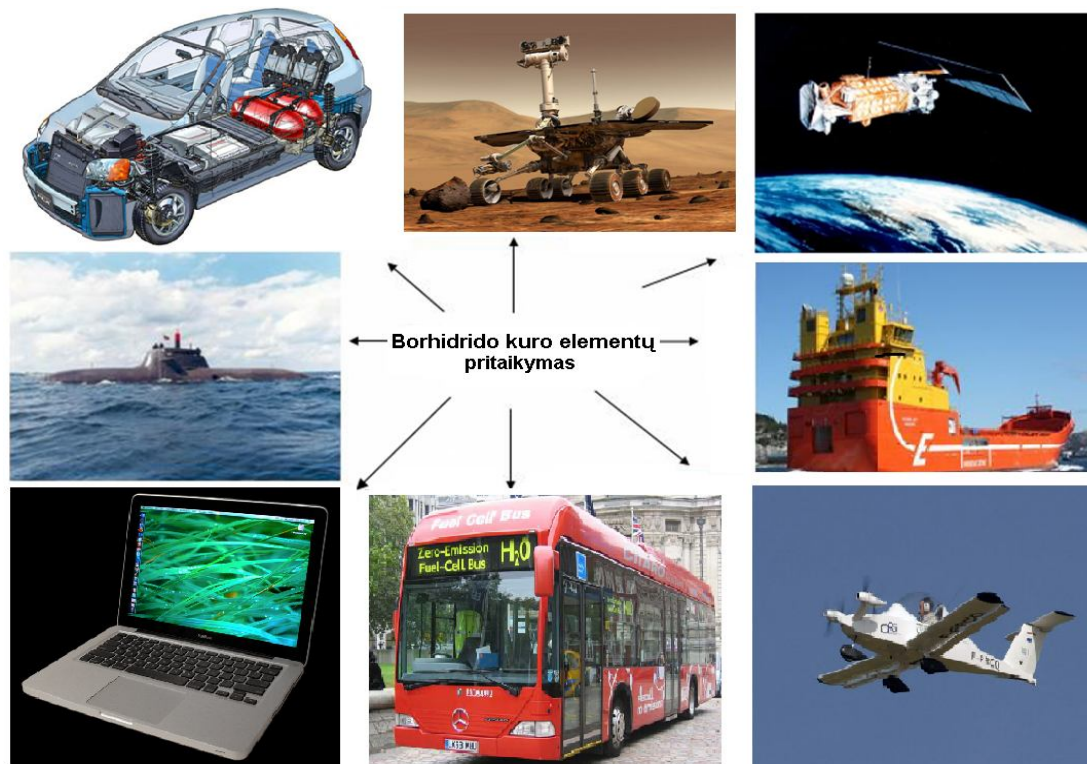
- šarminius kuro elementus;
- protonų mainų membranos kuro elementus;
- tiesioginius metanolio kuro elementus;
- fosforo rūgšties kuro elementus;
- lydyto karbonato kuro elementus;
- kieto oksido kuro elementus.

Kuro elementas susideda iš dviejų elektrodų, atskirtų elektrolite membrana, kuri neleidžia reaguojančioms medžiagoms tiesiogiai susimaišyti. Kuras yra oksiduojamas ant anodo, o oksidatorius yra redukuojamas ant katodo. Jonas, kuris gali būti anodinės ar katodinės reakcijos produktas, priklausomai nuo kuro elemento tipo, pereina per elektrolitą į kitą celės pusę. Elektronai pereina išorine grandine ir generuoja elektros energiją [97-99]. Nuo įprastos baterijos kuro elementai skiriasi tuo, kad jie neišsenka, jiems nuolat tiekiamas kuras. Tai ekologiškas įrenginys - jo likutinis produktas yra vanduo ir šiluma. Kaip privalumą galima paminėti tai, kad energijos gavimo procesas yra tylus, nes nėra judančių dalių, nevyksta degimas, labai nedideli yra šių įrengimų aptarnavimo kaštai. Kuru gali būti borhidridas, vandenilis, gamtinės dujos, metanolis arba kiti angliavandeniliai. Kuro elementų technologijai žengiant į priekį vis labiau domimasi vienu iš keleto perspektyviausių kuro elementų - tiesioginiu borhidrido kuro elementu [100].

2.4.1. Tiesioginiai borhidrido kuro elementai

Tiesioginis borhidrido kuro elementas (TBKE) yra vienas iš šarminių kuro elementų tipų, kuriame kuru naudojamas natrio borhidrido šarminis tirpalas. Borhidridas yra patraukli alternatyva iškastiniam kurui. Borhidride

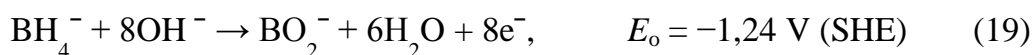
esantis energijos tankis kuro celes leidžia prilyginti vidaus degimo varikliams, todėl borhidrido kuro elementai dėl savo ilgaamžiškumo ir ekonomiškumo galėtų rasti taikymą ne tik karo pramonėje, bet ir kasdienėje veikloje (automobiliuose, įvairiose baterijose) [101-102]. Borhidrido kuro elementų pritaikymo galimybės yra pateiktos 1 pav.



1 pav. Borhidrido kuro elementų pritaikymo galimybės.

Tiesioginių borhidrido kuro elementų veikimas pagrįstas borhidrido oksidacijos ir deguonies redukcijos reakcijomis. Netiesioginių borhidrido kuro elementų veikimas pagrįstas borhidrido hidrolizės reakcija, kurios metu išsiskiria vandenilis [100]. Išsiskyręs vandenilis dėl jo lakumo yra pagrindinė kliūtis pritaikant kuro celes komercinei rinkai. Tiesioginiame borhidrido kuro elemente BH_4^- jonų oksidacija vyksta stipriai šarminiame ($\text{pH} > 12$) tirpale iki metaborato (BO_2^-) ir vandens, generuojant 8 elektronus:

Anodas:



Kartu su BH_4^- oksidacija ant anodo vyksta deguonies redukcija ant katodo, prisijungiant 8 elektronus:

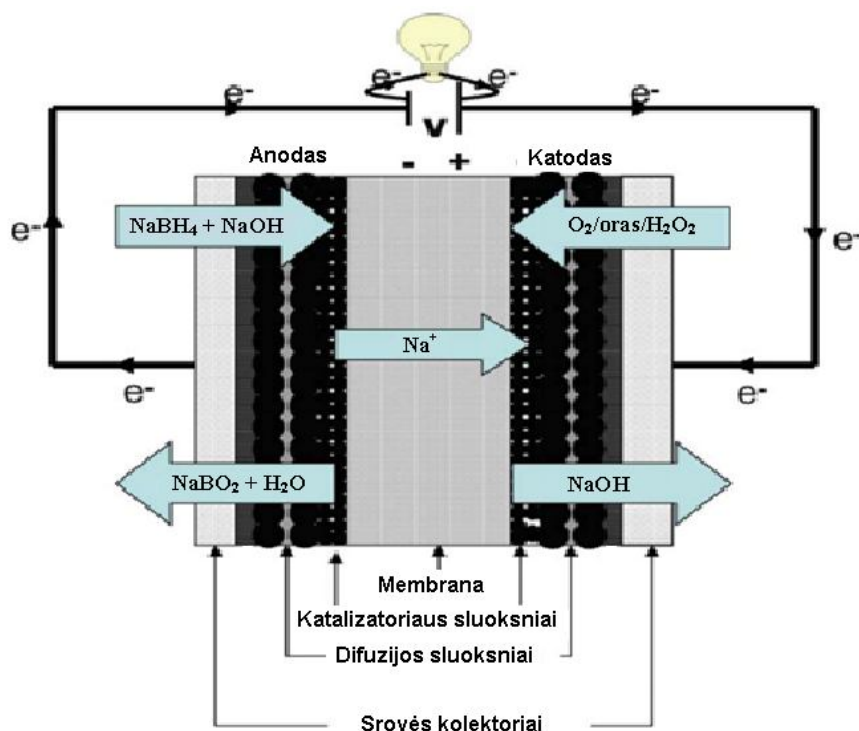
Katodas:



Suminis borhidrido oksidacijos procesas aprašomas lygtimi:



Borhidridas pasižymi stabilumu stipriai šarminėje terpėje, cheminių reakcijų metu susidarę produktai yra nekenksmingi aplinkai ir tirpūs vandenyje. Vienas didžiausių borhidrido privalumų yra tai, kad jame sukauptas vandenilis yra saugioje ir nepavojingoje formoje. BH_4^- yra gerai prieinama medžiaga, t. y. BH_4^- sudaro tirpias druskas, pavyzdžiui NaBH_4 . Vienas didžiausių borhidrido privalumų yra tai, kad jame yra sukaupta 10,6 masės procentų vandenilio saugioje ir nepavojingoje formoje, t. y. 5,67 Ah/g energijos. BH_4^- sukauptas energijos kiekis yra 14,175 kartų didesnis nei gaunamas iš metalo lydinių (0,4 Ah/g) [102]. Kadangi TBKE veikimo principas pagrįstas tiesiogine borhidrido oksidacija, todėl ieškoma medžiagų elektrodams, kad borhidrido oksidacijos našumas būtų 100%, t.y., kad nevyktų pašalinės reakcijos. Pagrindinė problema, susijusi su anodine reakcija tiesioginiame borhidrido kuro elemente, yra spontaninė BH_4^- hidrolizė, kurios metu susidaro tarpinis produktas hidrokso borhidridas ir H_2 [103]. Pt, Au, Ni, Cu, Ag, Co ir kiti metalai - tai medžiagos, kurios gerai katalizuoja borhidrido oksidacijos procesą [104-129]. Tačiau iki šiol vis dar ieškoma ekonomiškų ir efektyvių medžiagų, kurios padidintų katalizinį elektrodo aktyvumą. Principinė kuro elemento schema pateikta 2 pav.



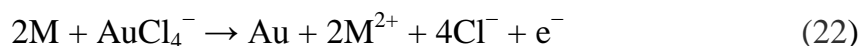
2 pav. Borhidrido kuro elementų veikimo principas.

Nustatyta, kad auksas yra vienas iš geriausių borhidrido oksidacijos katalizatorių, nes jis katalizuoja tik borhidrido oksidacijos reakciją (19) [130]. Prasčiausiai ją katalizuoja Ni, nes jis katalizuoja tiek elektrocheminės borhidrido oksidacijos, tiek ir jo hidrolizės reakcijas [106,108,121]. Vykstant borhidrido oksidacijai ant Au elektrodo, teoriškai susidaro 8 elektronai [113,130], o ant Ni elektrodo - 4 elektronai [116]. Borhidrido hidrolizė, vykstanti jo oksidacijos metu, yra šalutinė nepageidautina reakcija [131,132]. Hidrolizė gali vykti dėl per mažo tirpalo šarminumo ($\text{pH} < 7$), aukštos temperatūros bei mažo anijonų koncentracijų $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ santykio. Taigi, borhidrido oksidacija yra sudėtingas laipsniškas procesas, ir susidariusių elektronų skaičius priklauso nuo darbinio elektrodo prigimties, o kai kuriais atvejais ir nuo borhidrido koncentracijos. Borhidrido oksidacijos procesui katalizuoti naudojant nikelio elektrodą susidaro 4 elektronai [116], aukso - 7 elektronai [117], paladžio - nuo 4 iki 6 elektronų [108], platinos - nuo 2 iki 4 elektronų [116], kobalto - 2 elektronai [133].

Iš netauriųjų metalų Ni, kaip katalizatorius BH_4^- oksidacijai, buvo labiausiai tyrinėtas. Tačiau, naudojant Ni elektrodą, iškyta problema dėl pastarojo oksidų ar hidroksidų susidarymo [134]. Taurieji metalai (Au, Pt, Pd, Ag) geriausiai katalizuoja BH_4^- oksidaciją, tačiau jų panaudojimas praktiniams tikslams nėra perspektyvus dėl jų brangumo. Todėl stengiamasi atrasti metodus, kurie leistų sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant kuro elemento našumo. Šiems tikslams buvo pradėti naudoti tauriųjų metalų (Au, Pt, Ag) lydiniai su pereinamaisiais metalais (Ni, Co, Cu, Fe). Šie katalizatorių lydiniai: Ni-Pt [135], Ag-Ni [136] ir Au-Ni [137] pasižymi ženkliai didesniu elektrokataliziniu aktyvumu BH_4^- oksidacijai negu gryni Pt, Ag ir Au metalai.

Labai svarbi sąlyga efektyvių katalizatorių formavimui yra tinkamo pagrindo parinkimas [129]. Nors kuro elementams naudojami katalizatoriai yra tiriami jau senokai, siekiant sumažinti jų kainą, vis dar ieškoma naujų būdų, kaip kuo pigiau juos pagaminti. Siekiama taip pat patobulinti kinetinius procesus, vykstančius elektrodo paviršiuje. Didelę reikšmę turi ir katalizatoriaus selektyvumas tam tikriems jonams.

Funkcionaliam katalizatoriui labai svarbi jo geometrinė forma ir sluoksnių struktūra. Pageidautini kuo paprastesni katalizatorių gamybos būdai. Vienas iš jų yra cheminis metalų nusodinimas ant norimų paviršių. Norint padidinti katalizatoriaus efektyvumą tokie chemiškai padengti katalizatoriai dar padengiami aukso nanodalelėmis. Au dalelės gali būti nusodinamos imersiniu būdu (angl. *Immersion deposition*). Jo principas remiasi pagrindo metalo dangos oksidacija ir tuo pat metu vykstančia tauraus metalo redukcija. Jis puikiai tinka tauriųjų metalų dangų formavimui (pvz., Pt, Pd, Au). Pagrindas, padengtas pereinamųjų metalų (M), tokių kaip Co, Cu, Fe ar Ni sluoksniu, panardinamas į tauriųjų metalų druskų tirpalą. Reakcijos metu formuojasi tauriojo metalo danga [138]:



Imersinio pakeitimo metodo privalumai, lyginant su užgarinimo ir apipurškimo - tai greitas, paprastas, nebrangus metodas, leidžiantis nusodinti daleles ant sudėtingos formos paviršių. Tai labai selektyvus procesas. Suformavus nanostruktūrizuotus katalizatorius jų elektrokatalizinis aktyvumas BH_4^- oksidacijos reakcijai įvertinamas, taikant ciklinę voltamperometriją ir chronoamperometriją.

3. EKSPERIMENTŲ METODIKA

3.1. Medžiagos, reagentai ir tirpalai

Darbe buvo naudotos šios medžiagos:

- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar, $M_r = 281,102$);
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (99%, Sigma-Aldrich, $M_r = 75$);
- $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97%, Alfa Aesar, $M_r = 105,99$);
- $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \cdot \text{BH}_3$ (97%, Alfa Aesar, $M_r = 101$);
- NaBH_4 (96%, Sigma-Aldrich, $M_r = 37,83$);
- NaOH (98,8%, Chempur, $M_r = 40,00$);
- KH_2PO_4 (99%, Sigma-Aldrich, $M_r = 135,9$);
- H_2SO_4 (95%, $\rho = 1,843 \text{ g/cm}^3$, Chempur, $M_r = 98,08$);
- HNO_3 (67%, $\rho = 1,51 \text{ g/cm}^3$, Eurochemicals, $M_r = 63$);
- HCl (35-38%, $\rho = 1,1655 \text{ g/cm}^3$, Chempur, $M_r = 36,46$);
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (99,98%, Sigma-Aldrich, $M_r = 195,94$);
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich, $M_r = 330$);
- H_3BO_3 (99,5%, Sigma-Aldrich, $M_r = 61,8$);
- $\text{COOHCH}_2\text{COOH}$ (99%, Alfa Aesar, $M_r = 204$);
- $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (99%, Eurochemicals, $M_r = 118$);
- $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (99%, Alfa Aesar, $M_r = 146$);
- $\text{COOH}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ (99,5%, Alfa Aesar, $M_r = 150$);
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich, $M_r = 226$);
- $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Sigma-Aldrich, $M_r = 393,83$);
- $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (98%, Sigma-Aldrich, $M_r = 288$);
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ (99%, Sigma-Aldrich, $M_r = 226,19$).

3.2. Eksperimentinės procedūros

3.2.1. Tirpalų ruošimas

Tyrimų tirpalams gaminti naudoti cheminio grynumo arba ypatingo grynumo reagentai. Pagrindiniai kobaltavimo tirpalai buvo ruošiami naudojant kobalto sulfato druską ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ligandu pasirinktas glicinas ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), o reduktoriais hipofosfitas ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) arba morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \cdot \text{BH}_3$). Darbe buvo naudoti buferuojančių medžiagų priedai, t.y. boro rūgštis (H_3BO_3), malono rūgštis ($\text{COOHCH}_2\text{COOH}$), gintaro rūgštis ($\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$), adipo rūgštis ($\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) ir vyno rūgštis ($\text{COOH}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$). Trikomponentės sudėties dangai sudaryti buvo naudojamas natrio volframas ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Visas reikalingas medžiagų kiekis tirpalų ruošimui buvo sveriamas analizinėmis svarstyklėmis. Tirpalams ruošti naudotas triskart distiliuotas vanduo. Tirpalų pH reguliuotas 25% $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ arba 20% NaOH tirpalais. Tirpalų pH matavimui naudotas jonometras EV - 74 (Baltarusija) su stiklo elektrodu ESL 43-07 (Baltarusija). pH-metras kalibruotas buferiniais tirpalais, kurių pH 20 °C temperatūroje yra 1,68, 4,00, 6,88, 9,22. Praktinių tirpalų pH nustatytas kambario temperatūroje (20 °C), po to termostato pagalba palaikoma reikiama tirpalo darbinė temperatūra (80 arba 30 °C).

3.2.2. Cheminis kobalto dangų nusodinimas

Kobalto dangos nusodintos cheminiu būdu ant vario paviršiaus, nenaudojant klasikinio aktyvavimo brangiaisiais metalais. Vario plokštelė, ant kurios dengiama kobalto danga, prieš dengimą buvo valoma Vienos kalkėmis ir dekapiruojama 10% HCl tirpale, po to gerai nuplaunama, džiovinama ir sveriamas. Naudojant reduktoriumi hipofosfitą, dangų nusodinimo procesas buvo inicijuojamas 1 minutę 50-60 °C temperatūros tirpale, kurio litre yra 0,5 mol NaOH ir 0,5 mol NaBH_4 . Paaktyvavus vario paviršių šarminiame borhidrido tirpale, jį gerai nuplovus, dėjome į 80 °C kobaltavimo tirpalą,

kuriame buvo dengiama kobalto danga. Naudojant reduktoriumi morfolino boraną, kobaltavimas atliktas 30 °C temperatūroje be aktyvavimo brangiaisiais metalais. Kiekvienam bandymui buvo naudojamas naujas cheminio kobaltavimo tirpalas.

Kobalto dangų storis nustatytas gravimetriškai. Danga buvo sveriamą prieš ir po dangų nusodinimo. Kai kuriais atvejais buvo keičiamas dangų nusodinimo laikas, siekiant gauti vienodo storio dangas.

3.2.3. Dangų sudėties tyrimai bei paviršių charakterizavimas

3.2.3.1. Kolorimetrinis P kiekio nustatymas

Dangų sudėtis buvo tirta kolorimetriškai, XPS bei SEM metodais. Kolorimetriniam fosforo kiekio nustatymui buvo naudojamas kolorimetras (KFK-2) su 5 cm sugeriančio storio kiuvetėmis. Palyginamuoju tirpalu naudotas vanduo. Šviesos absorbcija matuota naudojant 670 nm filtrą. P kiekio nustatymui kobalto danga, padengta ant pašiurkštinto stiklo, buvo tirpinama rūgščių mišinyje: HNO₃ (1:1) pridedant kelis lašus konc. H₂SO₄. Azoto rūgštis pašalinama garinant tirpalą ant vandens vonios. Likęs tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml ir naudojamas kolorimetrinei P analizei. Kalibracinei kreivei gauti buvo naudojamas standartinis 0,2197 g l⁻¹ KH₂PO₄ tirpalas, kuriame yra 50 mg l⁻¹ fosforo (P). Fosforo nustatymui buvo naudojami 100 g l⁻¹ (NH₄)₂MoO₄ ir 1:1 H₂SO₄ tirpalai, kurie prieš P nustatymą buvo sumaišomi 1:3 santykiu. Analizei imama tikslus kiekis tiriamojo tirpalo, pridedama 2 ml molibdato, sieros rūgšties mišinio bei 5 lašai šviežiai paruošto 3,6 g l⁻¹ SnCl₂ ir praskiedžiama iki 25 ml. Tirpalo šviesos absorbcija matuojama po 6-7 minučių. Pagal prieš tai nubrėžtą kalibracinę kreivę nustatomas P kiekis dangoje.

3.2.3.2. Dangu sudėties analizė XPS metodu

Tiriant dangu sudėtį XPS būdu, spektrai buvo užrašyti Rentgeno fotoelektronų ir Auger elektronų spektrometru “ESCALAB MK II” (VG Scientific, Jungtinė Karalystė, 1985 m.), naudojant aliuminio anodo spinduliuotę (Al K_{α} - 1486,6 eV). Analizės kameroje buvo $1,33 \cdot 10^{-6}$ Pa vakuumas. Elementų pasiskirstymui pagal gylį buvo naudojama apie 1,0 ar 4,0 keV energijos Ar^{+} jonų srauto patranka. Bandiniai paruošimo kameroje buvo ėsdinami esant $5 \cdot 10^{-4}$ Pa vakuumui ir $100 \mu A cm^{-2}$ srovei. Tai atitinka $\sim 20 nm min^{-1}$ ėsdinimo greitį. Tiriant gautų paviršių sudėtį ir morfologiją, buvo užrašomi šių elementų fotoelektroniniai spektrai: $Co2p_{3/2}$, $W4f$, $P2p$, $B1s$, $Cu2p_{3/2}$ ir $O1s$. Elementų empiriniai jautrumo faktoriai buvo paimti iš literatūros [139], o gautieji spektrai lyginami su etaloniniais [140]. Co, W, P, B ir B_{ox} , O ir Cu kiekiai išreikšti atominiais procentais. Standartinis nuokrypis įvertintas 0,1-0,5 at.% tikslumu.

3.2.3.3. Dangu sudėties, struktūros ir morfologijos tyrimai

SEM metodu

Dangu paviršiaus morfologija, sudėtis ir struktūra buvo tiriama, naudojant SEM mikroskopą EVO 50 (Carl Zeiss SMT, Vokietija, 2006) su Rentgeno spindulių energijų spektrometru INCA (Oxford Instruments). Naudojant programą STRATAGEM buvo apskaičiuota nusodinto metalo (Au) įkrova ($\mu g cm^{-2}$) ant katalizatoriaus paviršiaus, naudojant Co, P, Cu ir O nustatymui K alfa linijas, o Au nustatymui – L alfa linijas.

Taip pat tyrimams naudotas SEM dviejų spindulių (EDX) mikroskopas Helios NanoLab 650 (FEI, Olandija, 2011 m.) su Rentgeno spindulių spektrometru INCAEnergy (Oxford Instruments) ir X-Max Rentgeno kvantų detektoriumi. Plonų sluoksnių elementinė analizė atlikta naudojant ThinFilm ID programinę įrangą.

3.2.3.4. Dangų morfologijos ir paviršiaus šiurkštumo tyrimas

AFM metodu

CoP ir CoWP dangų morfologija ir paviršiaus šiurkštumas buvo tirtas atomo jėgos mikroskopu Veeco (Thermomicroscopes, Jungtinės Amerikos valstijos). Nustatytas vidutinis kvadratinis nuokrypis nuo reljefo aukščio vidurkio (R_{rms}) bei paviršiaus dalelių matmenys.

3.2.3.5. Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai

Co-P ir Co-W-P dangų tyrimai atlikti Rentgeno spindulių difrakcijos metodu, difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija, 2003), naudojant Cu K α spinduliuotę. Rentgenogramos užrašytos įprastinėje $\theta:\theta$ geometrijoje bei slystančiu kampu. Pastaruoju atveju, kampas tarp bandinio paviršiaus ir pirminio rentgeno spindulių pluoštelio yra $0,5^\circ$. Detektoriaus judėjimo intervalas $2\theta = 0,04^\circ$.

3.2.4. Potenciometrinis titravimas

Siekiant apskaičiuoti reduktoriaus MB sunaudojimą katalizinei oksidacijai, priklausomai nuo glicino koncentracijos, tirpalai buvo titruojami $0,1\text{ N I}_2$ tirpalu potenciometriškai naudojant platinos (EPV-1) ir sotų KCl elektrodus. MB sunaudojimas katalizinei oksidacijai apskaičiuotas iš titravimo būdu nustatyto bendro reduktoriaus sunaudojimo nusodinant dangą, atimant MB kiekį sunaudotą Co ir B nusodinti (pagal 17 ir 18 reakcijas). Titravimas buvo kartojamas tris ir daugiau kartų.

3.2.5. Elektrocheminiai matavimai

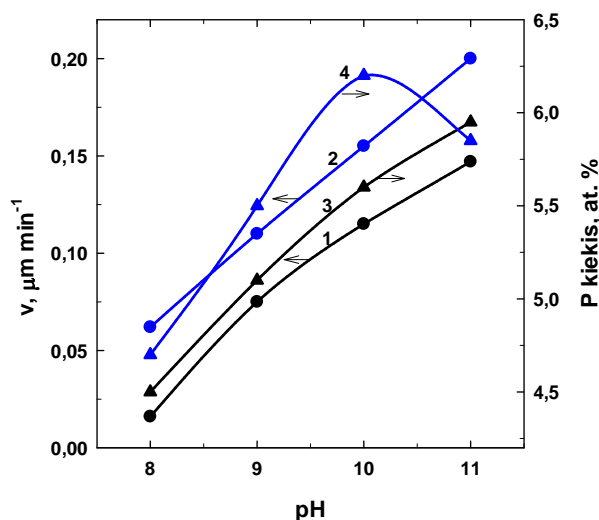
Kobalto dangų ciklinės voltamperogramos užrašytos naudojant potenciostatą Zenium (ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG). Pagalbinio elektrodo naudota Pt skarda ($1,0 \times 1,0$ cm), o palyginamuoju - Ag/AgCl/KCl elektrodas (visos potencialų vertės darbe pateikiamos standartinio vandenilio elektrodo (SHE) atžvilgiu. Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodo deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris - apie 80 ml. Borhidrido oksidacijos elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti naudojant Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorius, kurie buvo gauti, įmerkiant Co/Cu arba CoB/Cu dangas į imersinio auksavimo tirpalą: 1) 1 mmol l^{-1} HAuCl₄ (Au chloridinis tirpalas, pH 1,8, 25 °C), arba 2) 5 mmol l^{-1} KAu(CN)₂ ištirpinti $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ (NH₄)₂C₆H₆O₇ tirpale (Au citratinis kompleksas, pH 5, 30 °C). Imersinio aukso nusodinimo laikai (min): 0,5; 1; 5. Gryno Au, Co/Cu, Au/Co/Cu, CoB/Cu, Au/CoB/Cu elektrodo palyginamieji elektrokatalizinio aktyvumo tyrimai atlikti 1 mol l^{-1} NaOH tirpale, kuriame yra ištirpinta $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ NaBH₄ (1 mol l^{-1} NaOH + $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ NaBH₄), 25 °C temperatūros tirpale, skleidžiant elektrodo potencialą 10 mV s^{-1} greičiu. Ciklinės voltamperogramos užrašytos potencialų intervale nuo -1,04 iki 0,8 V.

Chronoamperometriniai matavimai buvo atlikti, naudojant potenciostatą Autolab PGSTAT100 (Metrohm) su elektrochemine programine įranga Nova (1.6.013). Tyrimams naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodo deaeracijai pritaikyta elektrocheminė celė, kurios darbinis tūris - apie 80 ml. Pagalbinio elektrodo naudota Pt skarda ($1,0 \times 1,0$ cm), palyginamuoju - Ag/AgCl/KCl elektrodas. Darbinių elektrodo geometrinis plotas 2 cm^2 , o Au elektrodo - $0,636 \text{ cm}^2$. Darbiniais elektrodais buvo naudojami Co/Cu, Au/Co/Cu, CoB/Cu, Au/CoB/Cu bei grynas Au. Chronoamperometriniai matavimai buvo atliekami 2 min, esant pastoviam elektrodo potencialui $E = -0,9 \text{ V}$ arba $E = 0 \text{ V}$. Visi tirpalai prieš elektrocheminius matavimus buvo deaeruojami argonu. Gauti rezultatai buvo apdorojami, naudojant Excel ir SigmaPlot programinę įrangą.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Cheminis kobalto dangų nusodinimas glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi hipofosfitą

Kobalto dangos buvo nusodintos ant paruošto ir aktyvuoto vario paviršiaus glicininiuose tirpaluose. Didinant tirpalų šarmingumą, dangų nusodinimo greitis didėja ir į dangas patenka didesnis P kiekis (3 pav.). Nors pats glicinas su NaOH gerai buferuoja sistemą, vykstant kobaltavimui tirpalas rūgštėja, todėl siekiant išlaikyti pastovesnę pH reikšmę tirpale, tyrime papildomos buferuojančios medžiagos priedą. Kadangi ankstesniuose O. Takano ir kt. darbuose [8] buvo tirta H_3BO_3 įtaka kobaltavimo proceso parametrams citratiniuose kobaltavimo tirpaluose, pagerinant tirpalų buferines savybes, užsibrėžėme tikslą ištirti jos ir kitų buferuojančių priedų įtaką glicininiuose tirpaluose. Kobaltavimo tirpale esant H_3BO_3 rūgšties priedui, kaip matyti 3 pav., padidėja kobalto dangų nusėdimo greitis bei P kiekis jose.



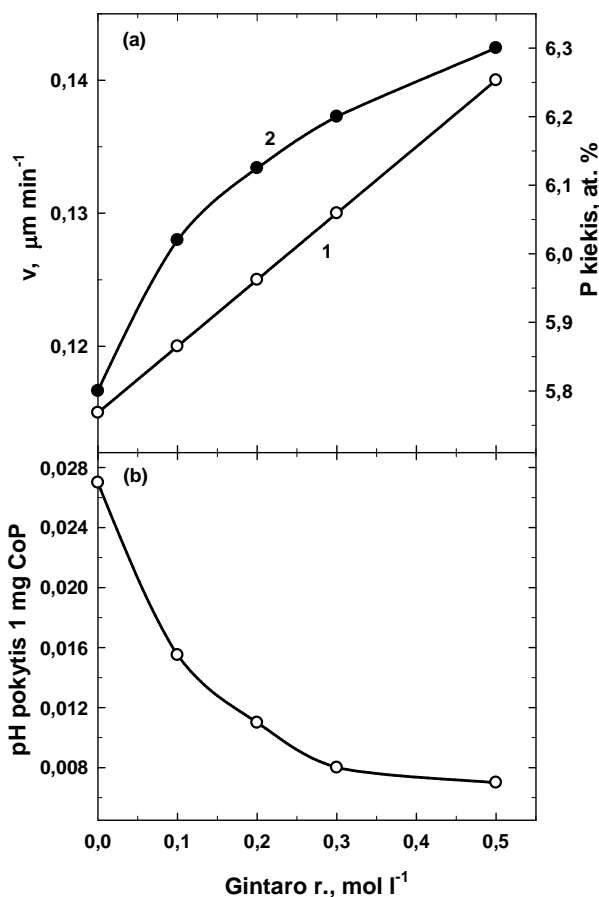
3 pav. CoP dangų nusėdimo greičio (1 ir 2) ir P kiekio jose (3 ir 4) priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; glicinas - 0,6; NaH_2PO_2 - 0,5; 1 ir 3 be buferuojančio priedo; 2 ir 4 su $0,3 \text{ mol l}^{-1} H_3BO_3$.

Šiuo atveju, didžiausias fosforo kiekis (apie 6,3 at.%) į dangas patenka, kai tirpalo pH 10 (3 pav. 4 kreivė). Toliau didinant tirpalų šarmiškumą, P kiekis dangose mažėja.

4.1.1. Daugiakomponenčių CoWP dangų gavimas bei dikarboninių rūgščių priedų įtaka kobaltavimo procesams

Anksčiau atlikti tyrimai parodė, kad sočiosios dikarboninės rūgštys suteikia gerą papildomą buferavimą cheminio nikeliavimo sistemose, kuriose nikelio ligandu naudojamas glicinas [14], todėl išbandėme jų poveikį cheminio kobaltavimo tirpaluose, tiriant volframato įtaką šiam procesui, siekiant nusodinti kokybiškas CoWP dangas ant Cu pasluoksnio. Tuo tikslu pasirinkome keletą dikarboninių rūgščių: malono, gintaro, adipo ir vyno. 4 paveiksle matyti, kad didinant gintaro rūgšties priedą kobaltavimo tirpale, dangų nusėdimo greitis ir P kiekis jose ryškiai didėja. Optimaliomis sąlygomis, esant dangų nusodinimo greičiui apie $0,14 \mu\text{m min}^{-1}$, į dangas įsiterpia apie 6,3 at. % P.

Tirpalų pH pokytis, nusodinant tokį pat dangos kiekį, įgalina įvertinti tirpalo buferines savybes - kuo jis mažesnis, tuo geriau buferuojamas tirpalas. Ištirta, kad didinant gintaro rūgšties koncentraciją iki 0,3-0,5 mol l⁻¹, pH pokytis, nusodinus 1 mg CoP dangos stipriai sumažėjo (4 pav. b). Vadinasi, didinant gintaro rūgšties koncentraciją, tirpalo buferinės savybės gerėja.



4 pav. CoP dangų nusėdimo greičio (1), P kiekio (2) (a) ir ΔpH (b) priklausomybė nuo gintaro rūgšties koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,1; glicinas - 0,6; NaH₂PO₂ - 0,5; pH 10.

Kitų tyrinėtų dikarboninių rūgščių įtaka kobalto nusodinimui pateikta 1 lentelėje. Iš šių duomenų matyti, kad dikarboninių rūgščių (malono, gintaro, adipo ir vyno) buvimas kobaltavimo tirpale pagreitina dangų nusėdimą, padidina P kiekio įsiterpimą į dangas, bei pagerina tirpalų buferines savybes. Pastebėta, kad didėjant -CH₂- grupių skaičiui dikarboninės rūgšties grandinėje gerėja tirpalų buferinės savybės.

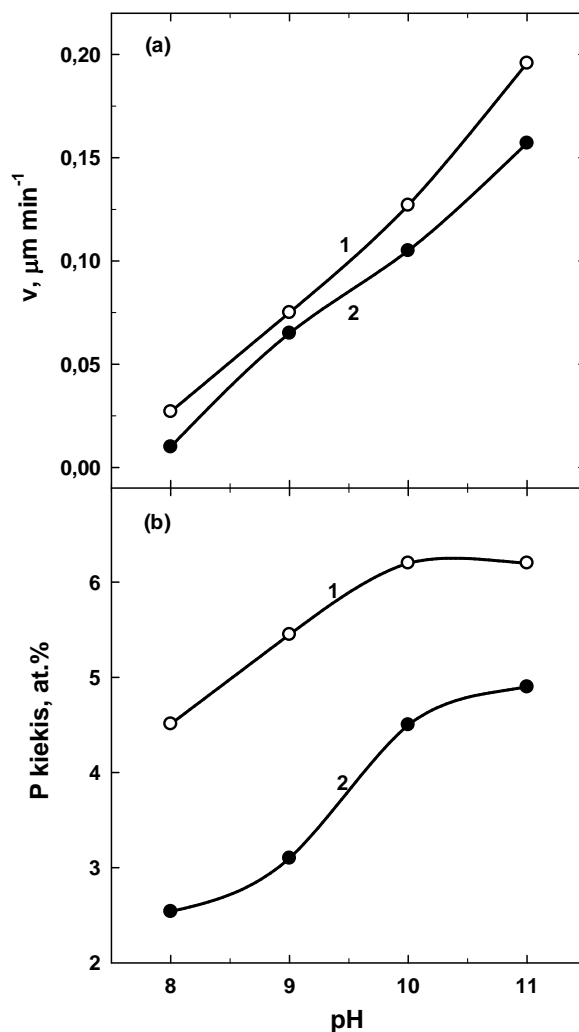
Kadangi iš literatūros apžvalgos žinoma, kad W įsiterpimas gali pagerinti dangų barjerines savybes, užsibrėžėme tikslą patyrinėti Na₂WO₄ priedo įtaką kobalto nusodinimo parametrui. Geras tirpalų buferavimas stebimas kobaltavimo tirpaluose ir be volframato priedo ir su juo, tai rodo ΔpH 1 mg kobalto dangos nusodinimui. Gerėjant tirpalų buferinėms savybėms didėja P kiekis dangoje, nes prie paviršiniame sluoksnyje pH sumažėjimas mažesnis, tai

sąlygoja didesnę P patekimą į kobaltavimo tirpalą įvedus nedidelį kiekį Na_2WO_4 priedo, dangų nusėdimo greitis bei P įsiterpimas į dangas sumažėja (1 lentelė). Kai tirpale $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ dangose radome apie 3-4 at. % W.

1 lentelė. CoP ir CoWP nusodinimo parametrai ir dikarboninių rūgščių buferinių savybių palyginimas. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; glicinas - 0,6; NaH_2PO_2 - 0,5; pH 10.

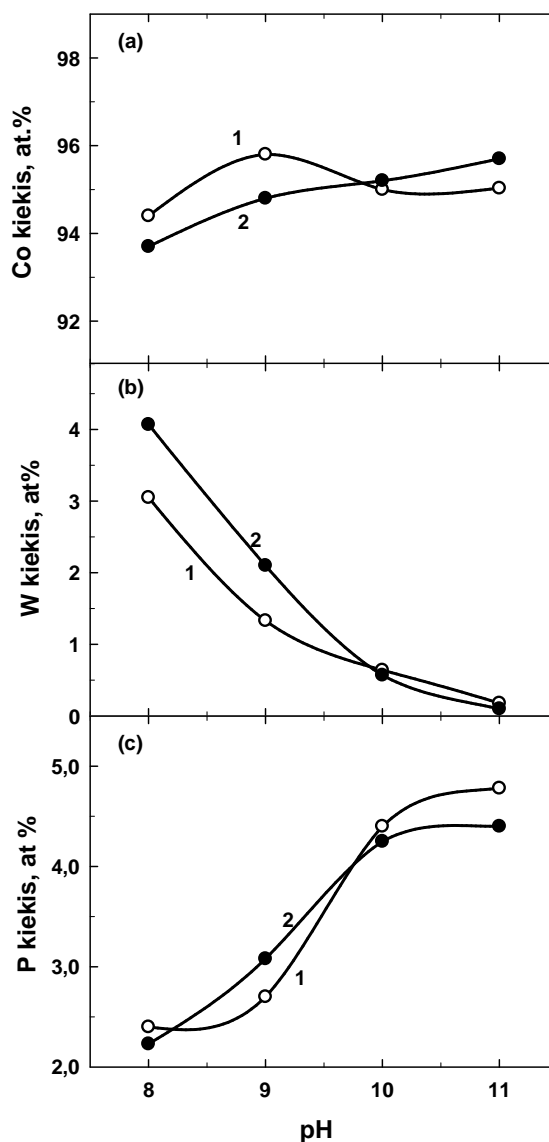
Buferuojanti rūgštis, $0,3 \text{ mol l}^{-1}$	Na_2WO_4 , mol l^{-1}	Nusėdimo greitis, $\mu\text{m min}^{-1}$	ΔpH 1 mg kobalto dangos	Dangų sudėtis, at. %		
				Co	W	P
-	-	0,105	0,031	95,9	-	4,1
Malono r.	-	0,115	0,015	93,9	-	6,1
Gintaro r.	-	0,118	0,012	93,7	-	6,3
Adipo r.	-	0,150	0,007	93,5	-	6,5
Vyno r.	-	0,113	0,010	93,7	-	6,3
-	0,05	0,075	0,035	93,8	3,3	3,1
Malono r.	0,05	0,080	0,016	92,2	4,4	2,9
Gintaro r.	0,05	0,085	0,014	91,7	4,2	3,1
Adipo r.	0,05	0,075	0,010	91,7	4,8	3,5
Vyno r.	0,05	0,070	0,015	91,5	4,3	4,2

Į cheminio kobaltavimo tirpalą pridėjus tik $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ priedo, esant tirpale gintaro rūgščiai, dangų nusėdimo greitis bei P kiekis jose sumažėja (5 pav. a, b). Didinant tirpalo šarmiškumą tiek be Na_2WO_4 priedo, tiek ir jam esant, dangų nusodinimo greitis bei P kiekis dangose didėja.



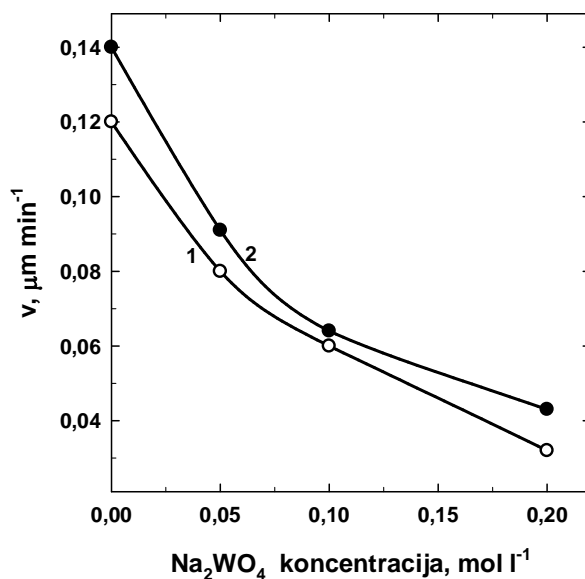
5 pav. CoP dangų nusėdimo greičio (a) ir P kiekio (b) priklausomybė nuo tirpalo pH, Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; glicinas - 0,6; NaH_2PO_2 - 0,5; gintaro r. - 0,3; Be priedo (1); su $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ (2).

Taip pat tyrėme boro ir gintaro rūgščių priedų įtaką kobaltavimo tirpale CoWP dangų susidarymui. Kaip minėta, abi šios rūgštys pasižymi geru tirpalų buferavimu. Didinat tirpalų pH, Co ir P kiekiai dangoje didėja, o W - mažėja abiem atvejais. Ryškių skirtumų lyginant šių rūgščių įtaką kobalto dangų nusėdimo priklausomybėje nuo pH nerasta. Į dangas įsiterpia kiek didesni P ir W kiekiai boro rūgšties priedo atveju, kai tirpalo pH vertės žemesnės nei 10, bet esant tirpalo pH 10, nustatyta vienoda dangų sudėtis (6 pav. a, b, c).



6 pav. CoWP sudėties priklausomybė nuo tirpalo pH. a - Co, b - W, c - P. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; glicinas - 0,6; NaH_2PO_2 - 0,5; Na_2WO_4 - 0,01; esant gintaro r. - 0,3 mol l^{-1} (1) ir H_3BO_3 - 0,3 (2).

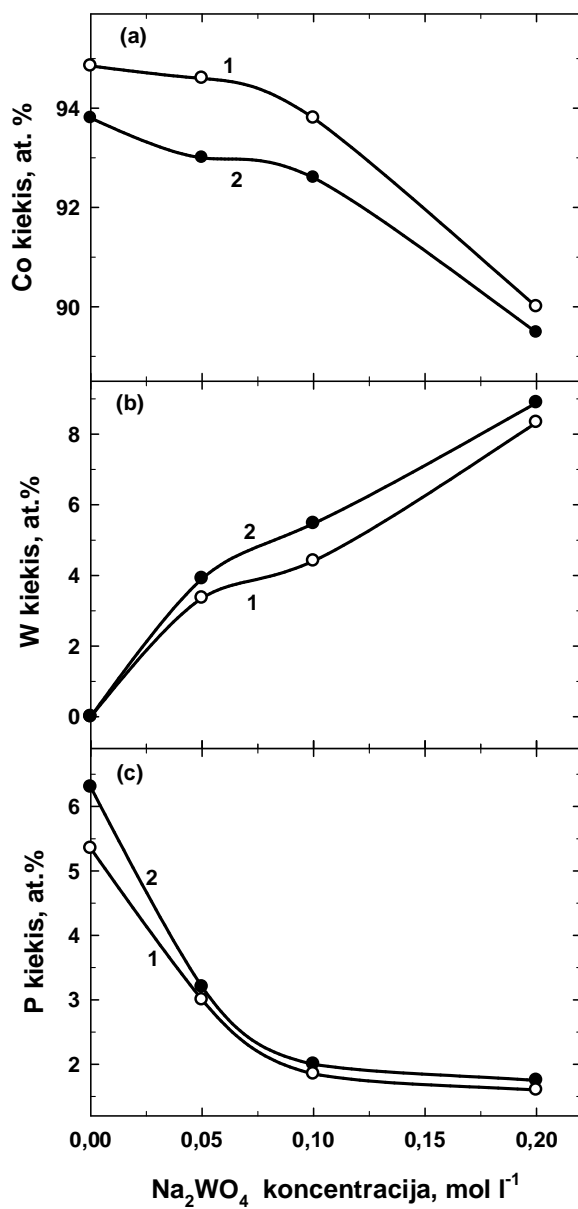
Ištyrėme volframoto įtaką cheminio kobaltavimo procesui. Nustatėme, kad esant kobaltavimo tirpale gintaro rūgšties priedui, o taip pat ir be jo, didinat volframoto koncentraciją, dangų nusėdimo greitis sparčiai mažėja, o dar toliau didinant volframoto koncentraciją, daugiau nei 0,2 mol l^{-1} , dangų susidarymas praktiškai nebevyksta (7 pav.). Esant gintaro rūgšties priedui tirpale, CoWP dangų nusėdimo greitis, nors ir mažėja, didinant tirpalo pH, bet išlieka šiek tiek didesnis už dangų nusodinimo greitį tirpale, kuriame nėra priedo.



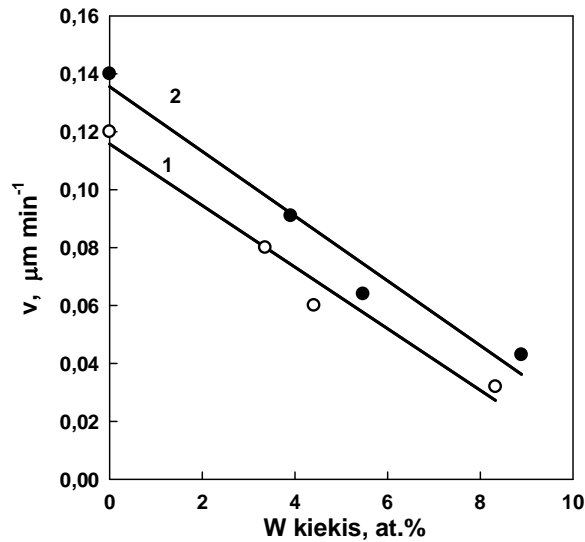
7 pav. CoWP dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo Na₂WO₄ koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,1; glicinas - 0,6; NaH₂PO₂ - 0,5 (1) ir gintaro r. - 0,3 (2), pH 10.

Didinat volframato koncentraciją stebimas W kiekio didėjimas, mažėjant Co ir P (8 pav.). Didesni kobalto kiekiai dangose patenka, kai kobaltavimas atliekamas be gintaro rūgšties priedo (8 pav. a 1 kreivė), o P ir W įsiterpimas į dangas palankesnis, kai kobaltavimas atliekamas su buferuojančiu gintaro rūgšties priedu (8 pav. b, c, 2 kreivė).

Iš šių duomenų matyti, kad volframato jonų redukcija konkuruoja su Co ir P redukcija ir stabdo visą kobaltavimo procesą. Tai rodo, kad volframas nėra katalizatorius hipofosfito oksidacijai, kuri yra viso cheminio kobalto nusodinimo „varančioji jėga“. Kuo daugiau kobalto dangoje yra volframo, tuo jo katalizinės savybės hipofosfito oksidacijai silpnesnės. Tai galima būtų prilyginti katalizinio paviršiaus mažėjimui, mažinančiam bendrą proceso greitį. 9 pav. parodyta praktiškai tiesinė kobalto dangos nusodinimo greičio priklausomybė nuo įsiterpusio į dangą volframo kiekio.



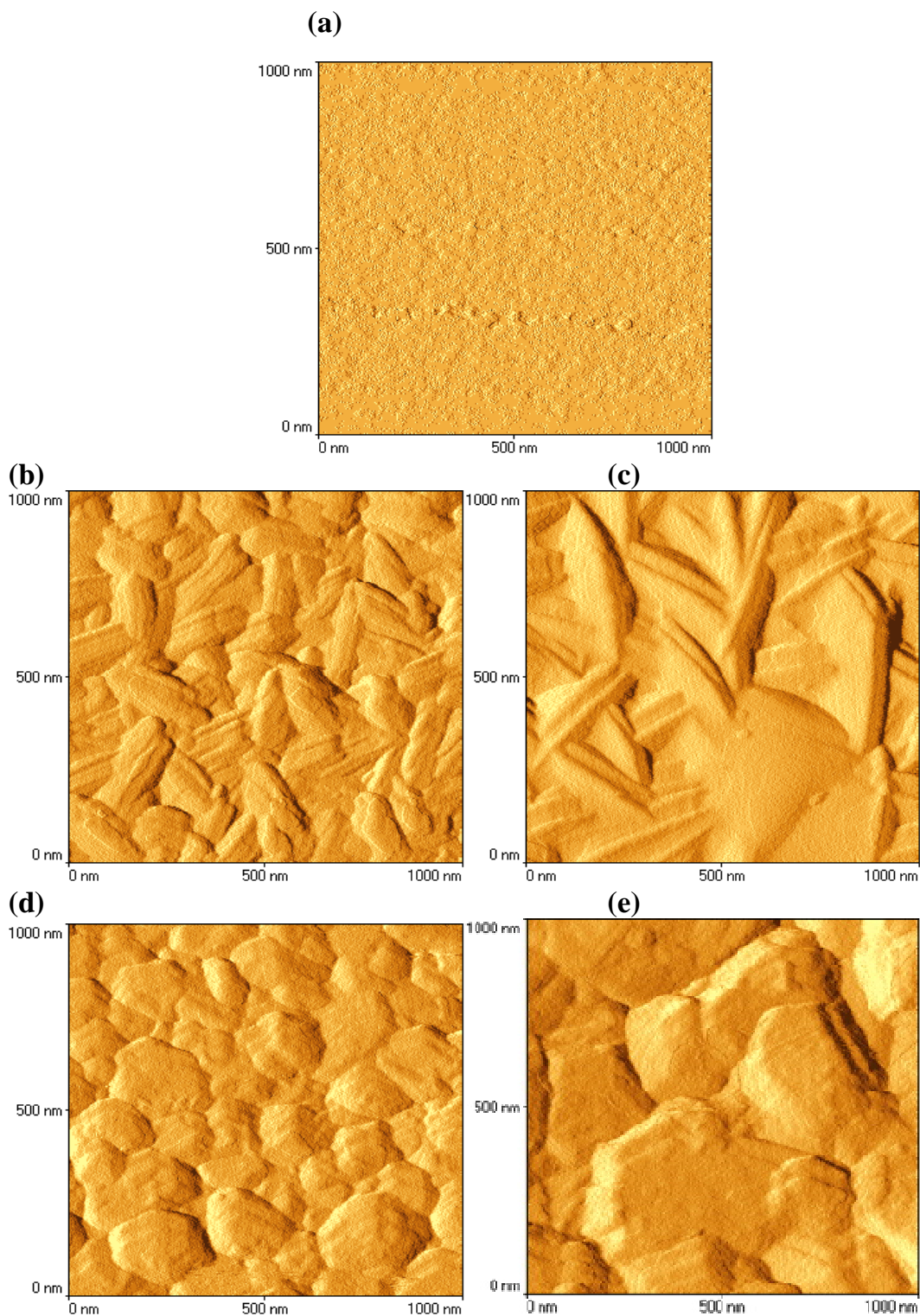
8 pav. CoWP dangų sudėties priklausomybė nuo Na₂WO₄ koncentracijos. a-Co; b-W; c-P. Tirpalo sudėtis (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,1; glicinas - 0,6; NaH₂PO₂ - 0,5 (1) ir gintaro r. - 0,3 (2), pH 10.



9 pav. CoWP dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo volframo kiekio dangoje. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1, glicinas - 0,6, NaH_2PO_2 - 0,5 (1); su gintaro r. - 0,3 (2); pH 10.

4.1.2. CoP ir CoWP dangų struktūros tyrimai

Dangų struktūra buvo tirta AFM metodu, ir 10 pav. pateiktos gautos CoP ir CoWP dangų nuotraukos. Kaip matyti, CoP dangoms yra būdinga lamelinė struktūra (10 pav. b, c). Ji pasikeičia į kobalto gardele įsiterpus W. Lamelinė struktūra yra blokuojama, susidarant stambesniems, beveik lygiašoniams kristalitams (10 pav. d, e).

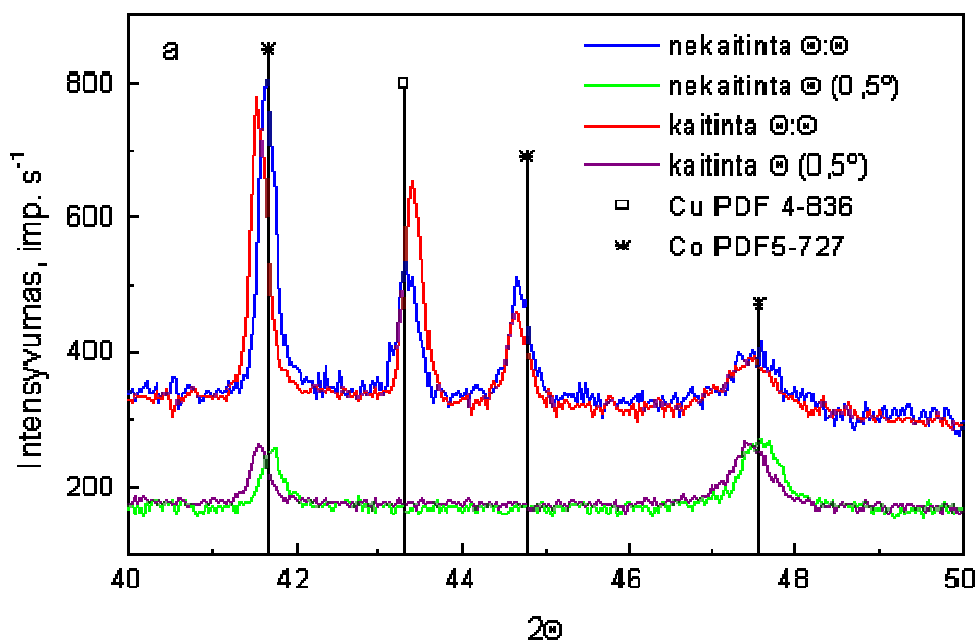


10 pav. Cu/Si plokštelės (a) ir CoP (b ir c), CoWP (d ir e) dangų, padengtų ant Cu/Si pagrindo AFM nuotraukos. Dangos nusodintos tirpale (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; NaH_2PO_2 - 0,5; glicinas - 0,6; gintaro r. - 0,3; Co-W-P su Na_2WO_4 - 0,05, pH 10. Dangų storiai: 0,2 μm (b ir d) ir 1 μm (c ir e).

4.1.3. CoP ir CoWP barjerinių savybių tyrimai

CoP ir CoWP dangų, padengtų ant vario pagrindo, barjerinių savybių tyrimai buvo atlikti XRD ir XPS metodais. XRD tyrimų rentgenogramos pavaizduotos 11 ir 12 paveiksle. Rentgenogramos užrašytos įprastinėje $\theta:\theta$ geometrijoje ir slystančiu kampu Θ (0.5°). Sprendžiant pagal 11 paveikslo mėlynos spalvos spektrą rentgenogramoje, galime teigti, kad prasidėjus CoP dangos formavimuisi vyksta epitaksinis augimas, t.y., ant Cu tankiausios sanglaudos plokštumos (111) formuojasi tankiausia CoP heksagoninės gardelės plokštuma (001) ir antra pagal tankį (100). Tai matyti iš mėlynosios rentgenogramos: rentgenogramoje yra tik 111 Cu smailė, o Cu 200 ties 2Θ kampu $49,8^\circ$ nesimato, tai reiškia, kad Cu pasluoksnio kristalitai orientuoti plokštuma (111) lygiagrečiai paviršiui; matosi intensyvios smailės ties 2Θ kampais $41,7$ ir $44,7^\circ$ - tai CoP smailės 100 ir 002 atitinkamai. Mėlynoje rentgenogramoje (11 pav.), užrašytoje slystančiu kampu smailės CoP 002 nebematyti, taigi augant dangos storiui epitaksija gana greit nutrūksta. CoP dangos gardelės parametrai kiek mažesni negu gryno Co ($2,5031$ ir $4,0605$ Å), taigi susidaro fosforo pakeitimo kietasis tirpalas kobalte, t.y., dalis Co atomų jo gardelėje yra pakeisti P atomais. P (triklininė gardelė) atominis radiusas $1,105$, o Co - $1,253$ Å.

Tolimesniems tyrimams CoP danga buvo iškaitinta Ar+H₂ dujų atmosferoje 350 °C temperatūroje $0,5$ h. Dangų spektrai pateikti 11 paveiksle (raudona - įprastinėje $\theta:\theta$ geometrijoje, violetinė - slystančiu kampu (0.5°)). Co-P dangos rentgenogramoje pirmoji smailė, t.y., 100 pasislinko į mažesniųjų kampų pusę, tai reiškia, kad gardelės parametras a padidėjo (gardelių parametrai pateikti 2 lentelėje). Cu 111 smailė pasislinko į didesniųjų kampų pusę, taigi vario gardelės parametras sumažėjo. Iš šių faktų seka, kad Cu atomai difundavo į Co-P dangą, o Co (o gal ir P) - į Cu pasluoksnį. Kadangi Cu atomo radiusas ($1,278$ Å) yra didesnis už Co ($1,253$ Å), tai įvyko minėti gardelių parametrų pokyčiai.

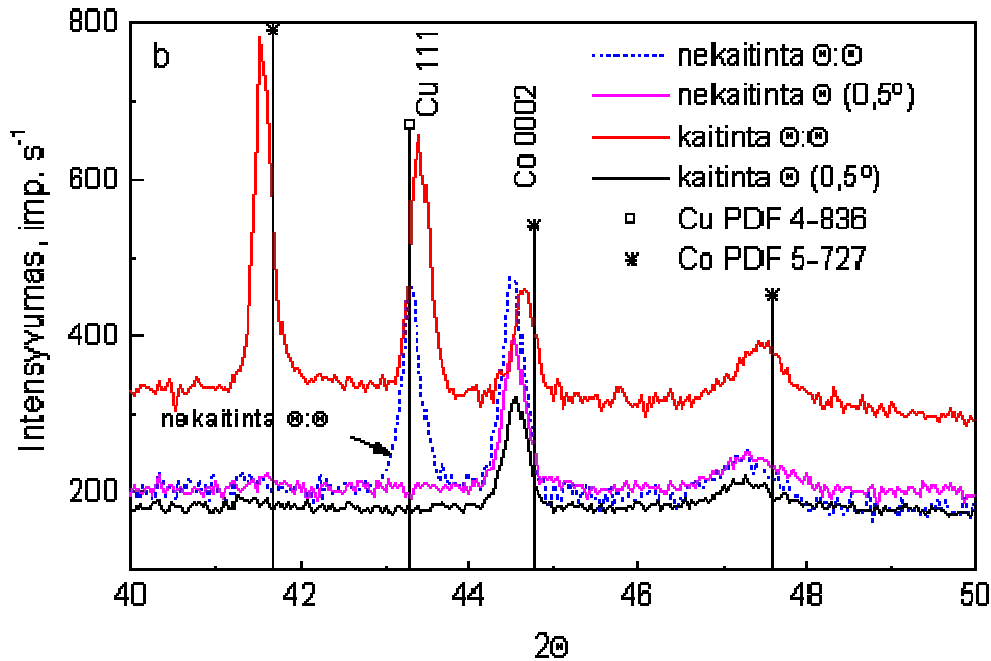


11 pav. CoP rentgenogramos po padengimo: mėlyna ir raudona - įprastinėje $\theta:\theta$ geometrijoje, žalia ir violetinė - slystančiu kampu ($0,5^\circ$). Dangos nusodintos tirpale (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; NaH_2PO_2 - 0,5; glicinas - 0,6; gintaro r. - 0,3, pH 10.

CoWP atveju epitaksinis augimas storėjant dangai nenutrūksta: difrakcinė smailė CoP 002 išlieka ir slystančiu kampu užrašytoje rentgenogramoje. Co-P-W dangos gardelės parametrai padidėjo, lyginant su Co-P, dėl W pakeitimo kietojo tirpalo kobalte susidarymo. CoWP kaitintos dangos įprastinėje rentgenogramoje tiek Cu 111, tiek ir CoWP 002 smailės pasislinko į didesniųjų kampų pusę, t.y. ir vario pasluoksnio gardelės parametras a , ir CoPW dangos gardelės parametras c sumažėjo. Vario gardelė galėjo sumažėti dėl to, kad Co ar P atomai pakeitė dalį Cu atomų jo gardelėje. Tuo tarpu CoPW gardelės sumažėjimą galima būtų paaiškinti tik tuo, jog į varį difundavusiųjų Co atomų vietoje susidarė vakansijos, o Cu atomai jų neužpildė.

Slystančiu kampu užrašytoji rentgenograma (12 pav. juodas ir violetinis spektras) rodo, kad paviršiniuose CoWP sluoksniuose gardelės parametrai po atkaitinimo nepakito, taigi nei varis į juos difundavo, nei šio lydinio atomai difundavo gilyn palikdami vakansijas. Šiuos rezultatus patikslinome XPS

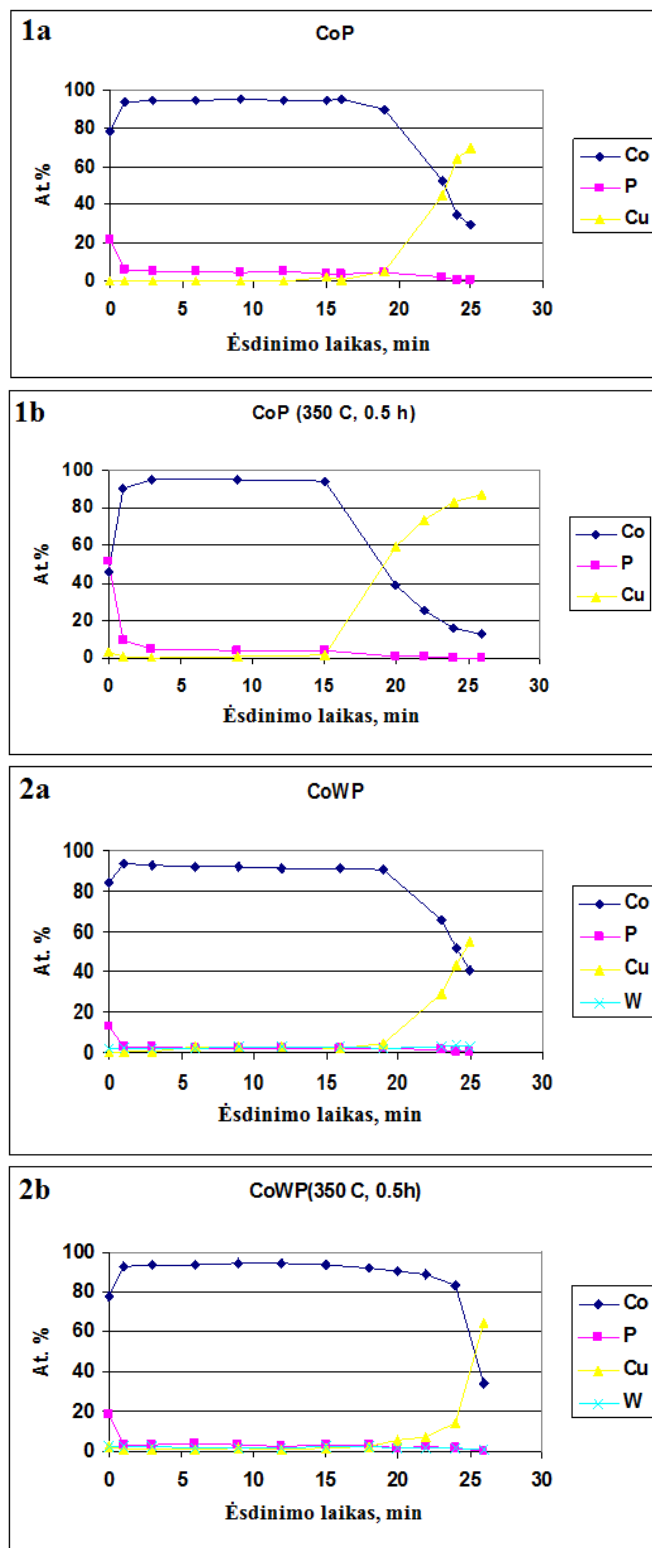
metodu gautais Cu, Co, P ir W koncentracijų profiliais, t.y. šių elementų pasiskirstymu pasluoksnio ir dangos skerspjūvyje.



12 pav. CoWP rentgenogramos po padengimo: mėlyna ir raudona - įprastinėje $\theta:\theta$ geometrijoje, rožinė ir juoda - slystančiu kampu ($0,5^\circ$). Dangos nusodintos tirpale (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1; NaH_2PO_2 - 0,5; glicinas - 0,6 gintaro r. - 0,3; Na_2WO_4 - 0,05, pH 10.

2 lentelė. Grynų Cu ir Co ir $1\mu\text{m}$ CoP ir CoWP dangų gardelių parametrai, išmatuoti XRD būdu. CoP ir CoWP dangos gautos kobaltavimo tirpaluose, kurių sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,1, glicinas – 0,6, NaH_2PO_2 – 0,5, gintaro r. – 0,3, pH 10; CoWP atveju - su $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ priedu.

Bandinys	Sąlygos	Gardelės ašis a, Å	Gardelės ašis c, Å
Grynas Cu		3,6150	
Grynas Co		2,5031	4,0605
CoP	Nekaitinta	2,5031	4,0554
CoP	Kaitinta 0,5h, 350 °C	2,5094	4,0537
CoP	“, 0,5 ° kampu	2,5073	4,0605
CoWP	Nekaitinta	2,5167	4,0690
CoWP	Kaitinta 0,5h, 350 °C	2,5198	4,0656
CoWP	“, 0,5 ° kampu	2,5177	4,0656

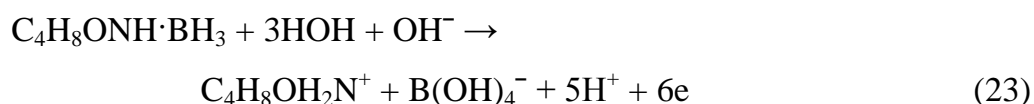


13 pav. Dangų CoP (1a ir 1b) ir CoWP (2a ir 2b) sudėties priklausomybė nuo ėsdinimo laiko XPS būdu: 1a ir 2a - pradinio lydinio; 1b ir 2b – lydinio, kaitinto 350° C 0,5 h. Dangos nusodintos tirpale: (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,1; NaH₂PO₂ - 0,5; glicinas - 0,6; gintaro r. - 0,3 (1a ir 1b); CoWP su 0,05 mol l⁻¹ Na₂WO₄ priedu - (2a ir 2b), pH 10.

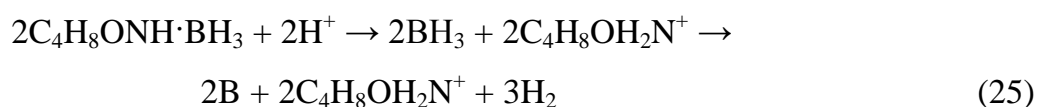
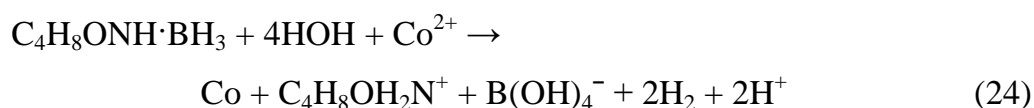
XPS būdu tirtų CoP ir CoWP dangų gylių profilių tyrimų rezultatai pateikti 13 paveiksle. Nekaitintų CoP dangų gylių profilių analizė neparodė Cu atomų difuzijos į kobalto dangą (13 pav. 1a), tačiau bandinį pakaitinus 0,5 h 350° C, po 15 min ėsdinimo Ar⁺ jonų srautu, matoma Cu jonų difuzija į kobalto dangą (13 pav. 2a). Esant trikomponentei CoWP dangai, nekaitinus ar net pakaitinus dangą 0,5 h 350° C temperatūroje, nepastebėta Cu atomų difuzijos į kobalto dangą (13 pav. 2a, 2b). Taigi, plonos CoWP dangos yra tinkamas barjeras, galintis išvengti Cu atomų difuzijos į besiribojančius sluoksnius.

4.2. Cheminis kobalto dangų nusodinimas glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi morfolino boraną

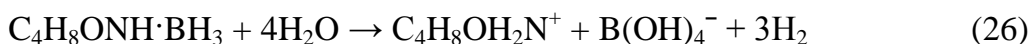
Apie cheminį kobaltavimą, naudojant reduktoriumi morfolino boraną, yra užsiminta tik patentuose, todėl mūsų darbo tikslas buvo iširti morfolino borano įtaką cheminio kobaltavimo procesams. Pagal Gorbunovos [2] pateiktą reakcijų analogiją, pirmoji kobaltavimo stadija yra morfolino borano anodinė oksidacija, kurios metu išsiskiria elektronai:



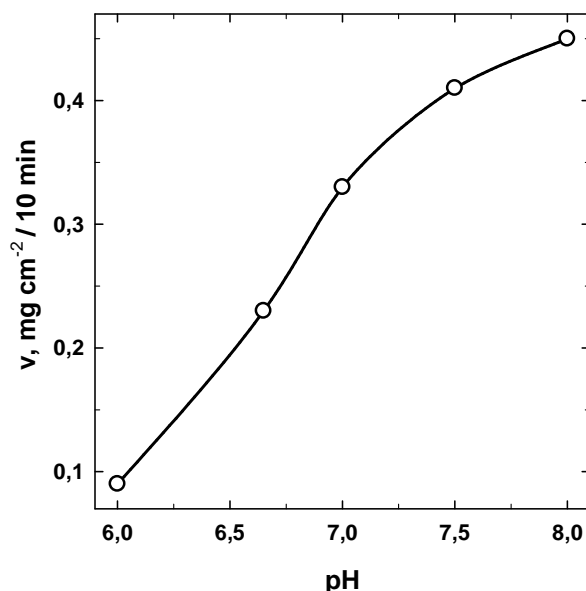
Šie elektronai eikvojasi metalo jonų ir boro redukcijai. Bendru atveju kobaltavimo metu vykstančias reakcijas galima užrašyti sekančiai:



Kartu vyksta ir neproduktyvi MB oksidacijos reakcija:



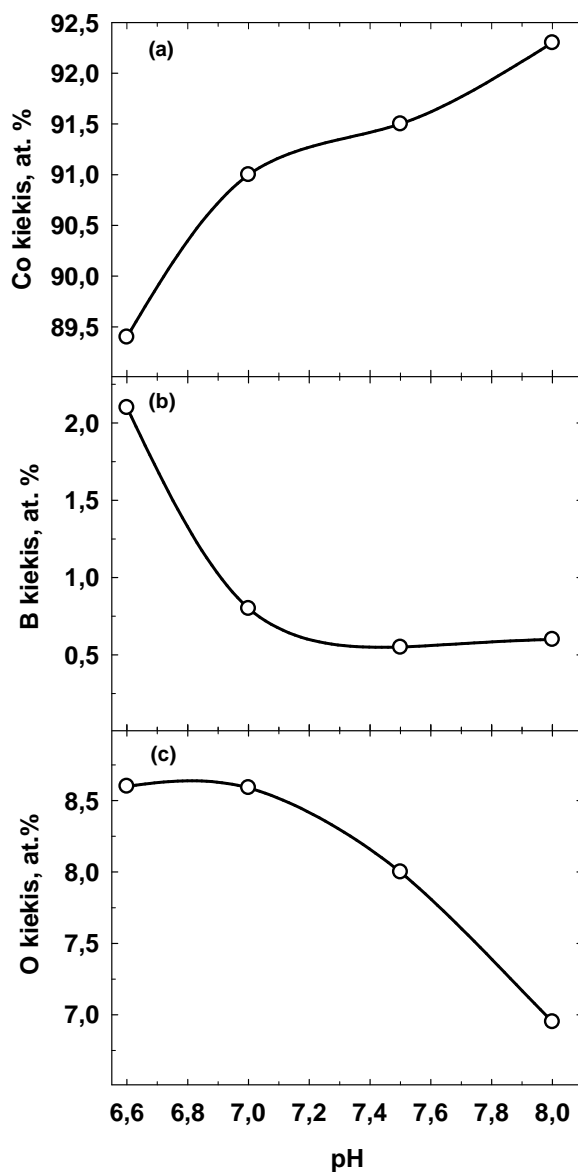
Šioje darbo dalyje kobalto danga buvo nusodinta ant vario paviršiaus glicininiuose tirpaluose, naudojant reduktoriumi morfolino boraną. Ištirta įvairių parametru įtaka cheminio kobaltavimo procesui bei neproduktyvus MB susinaudojimas katalizinei reakcijai (26 reakcija). Nustatyta, kad dangų nusėdimas greitėja, didinant tirpalų pH nuo 6 iki 8. (14 pav.) Tai paaiškinama tuo, kad morfolino borano anodinę oksidaciją greitina OH^- jonai (23 reakcija).



14 pav. Kobalto dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,05; glicinas - 0,1; MB - 0,05.

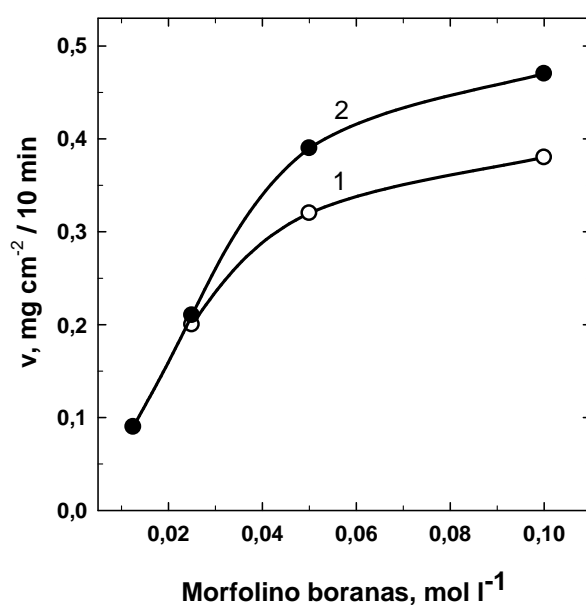
Didinant tirpalų pH nuo 6,6 iki 8, dangose nustatyti didesni Co kiekiai, o B ir O kiekiai atvirkščiai - mažesni (15 pav.). B įsiterpimui į dangas yra palankesnė rūgštesnė kobaltavimo tirpalų terpė. Šiuo atveju didžiausias nustatytas B kiekis kobalto dangoje yra apie 2 at. %, kai pH 6,6 (15 pav. b), toliau didinant tirpalo pH, B kiekis staigiai mažėja ir lieka vienodas, nepriklausomai nuo tirpalo pH. Nors dangų sudėties analizė buvo atlikta 20-40 nm gylyje (siekiant išvengti paklaidų dėl paviršinės kobalto oksidacijos) tam tikras deguonies kiekis buvo aptiktas visais atvejais. Manoma, kad

deguonis dangose aptinkamas dėl to kad, vykstant sudėtingai laipsniškai MB anodinei oksidacijai ant aktyvaus kobalto paviršiaus per penkiakoordinuotus boro deguoninius junginius [141], galima jų dalinė okliuzija į tuo pat metu besiformuojančias dangas. Tirpalo šarmiškumą didinant nuo pH 7 iki 8, O kiekis mažėja (15 pav. c).

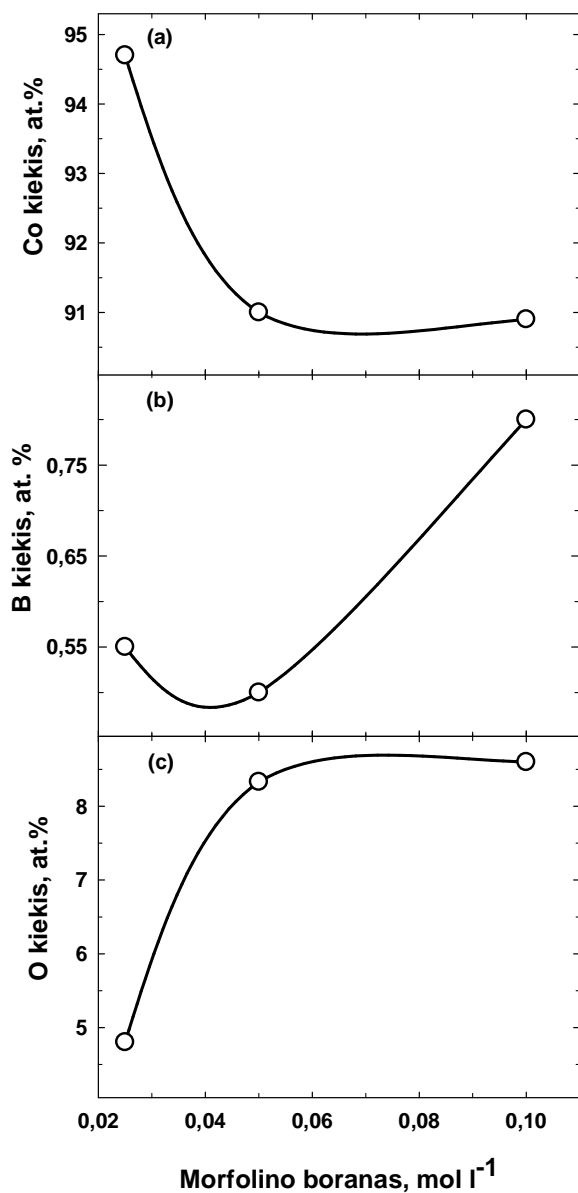


15 pav. Kobalto dangų sudėties priklausomybė nuo tirpalo pH; a-Co; b-B; c-O. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,05; glicinas - 0,1; MB - 0,05.

Reduktoriaus MB koncentracijos įtaka dangų nusodinimo greičiui ir sudėčiai pateikta 16 ir 17 pav. Nustatėme, kad didinant MB koncentraciją kobaltavimo tirpale iki $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ dangų nusėdimas pastebimai greitėja, o toliau ją didinant, dangų nusėdimo greitis didėja jau nežymiai (16 pav.). Tai gali sąlygoti pasunkėjusi kobalto redukcija dėl aktyvaus paviršiaus sumažėjimo, sąlygojamo MB koncentracinių trukdžių ir oksidacijos produktų apsunkinto pasišalinimo nuo paviršiaus. Didinant MB koncentraciją glicininiuose tirpaluose, kurių pH 7, B ir O kiekiai didėja, o Co kiekis mažėja (17 pav.).

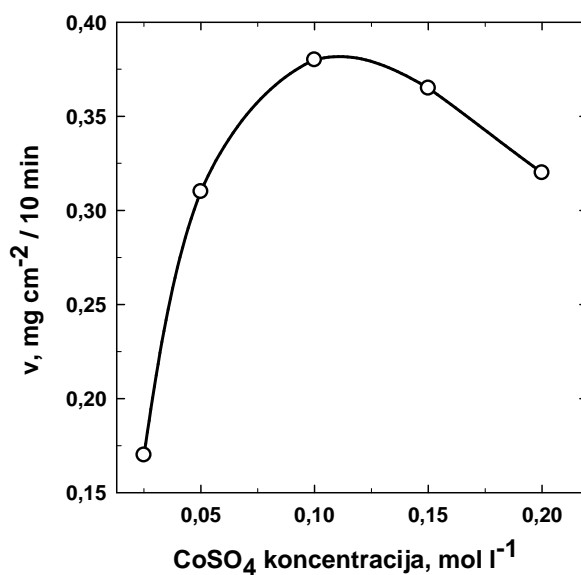


16 pav. Kobalto dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo morfolino borano koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,05; glicinas - 0,1; pH 7 (1); pH 7,5 (2).



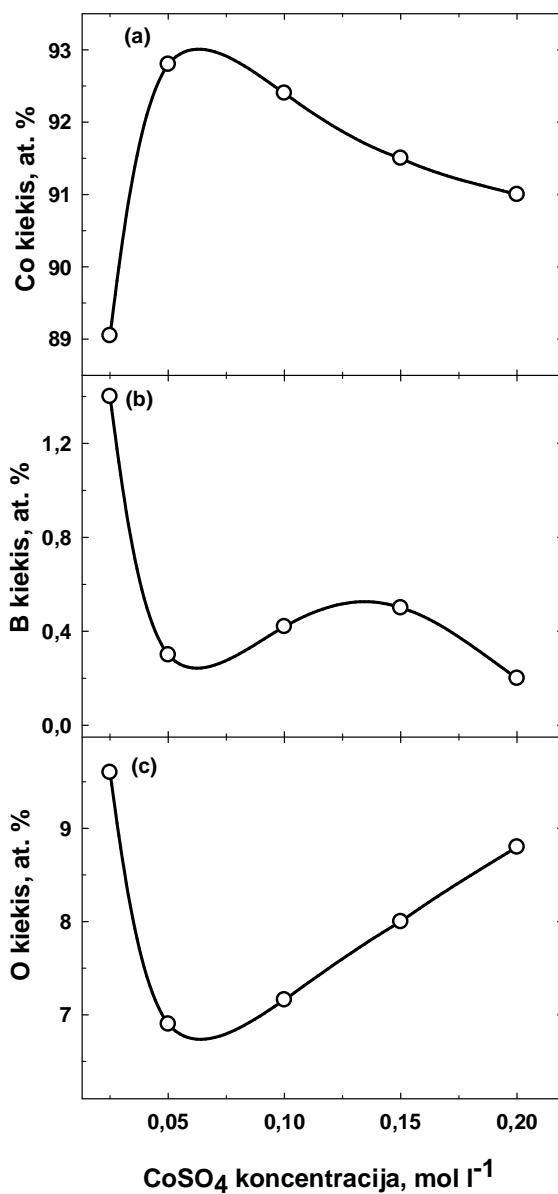
17 pav. Kobalto dangų sudėties priklausomybė nuo morfolino borano koncentracijos. a-Co; b-B; c-O. Tirpalo sudėtis (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,05; glicinas - 0,1; pH 7.

Įvertinta CoSO_4 koncentracijos įtaką kobaltavimo parametrams. Didinant CoSO_4 koncentraciją iki $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ dangų nusėdimo greitis didėja, toliau ją didinant - mažėja (18 pav.). Toks dangų nusėdimo greičio mažėjimas galimas dėl glicino, reikalingo Co(II) ir Gly komplekso susidarymui, stokos. Nustatyta, kad šio komplekso sudarymui būtinas $\text{Co(II)} : 2\text{Gly}$ santykis.



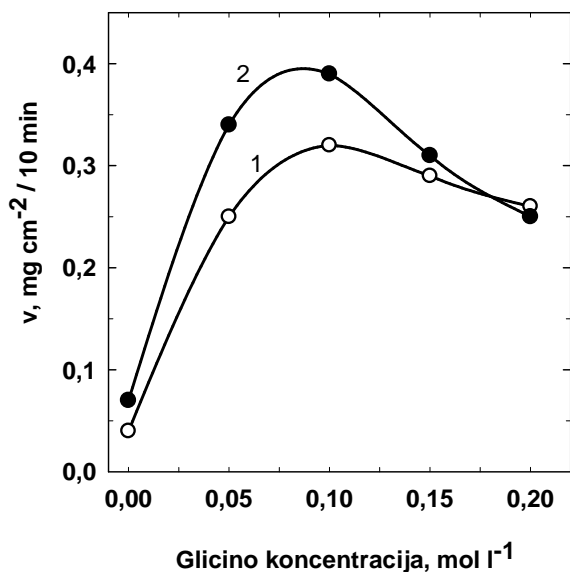
18 pav. Kobalto dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo CoSO_4 koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): glicinas - 0,1; MB - 0,05; pH 7.

Padidinus CoSO_4 koncentraciją nuo 0,025 iki 0,05 mol l^{-1} , kobalto kiekis dangoje staigiai didėja, vėliau mažėja, o boro ir deguonies kiekiai atvirkščiai - mažėja, o toliau didėja (19 pav. a, b, c).



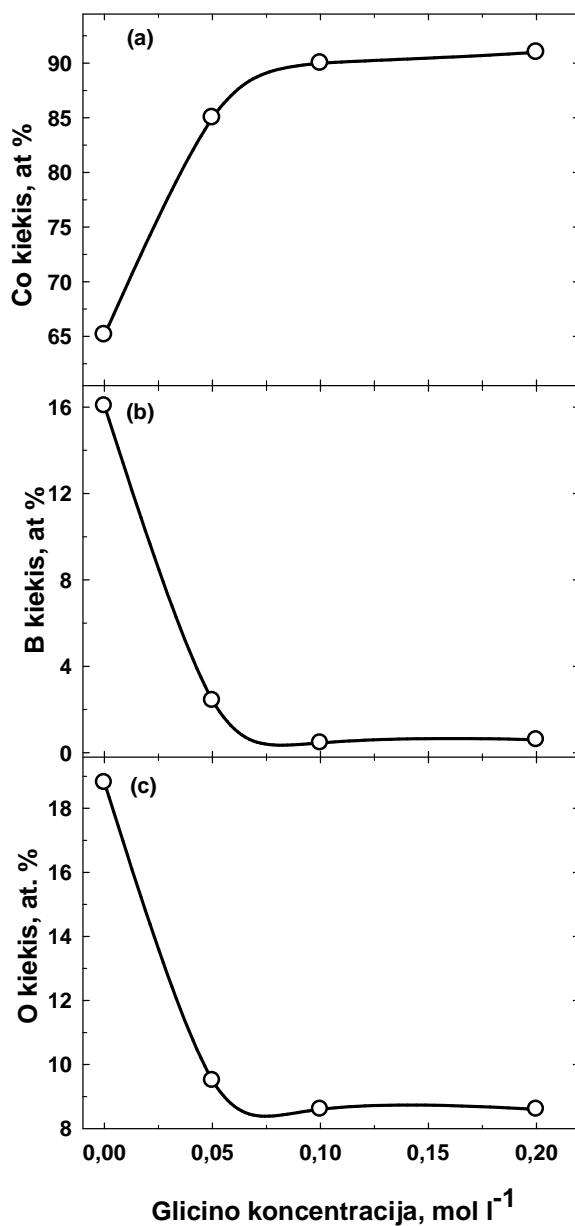
19 pav. Kobalto dangų sudėties priklausomybė nuo CoSO_4 koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): glicinas - 0,1; MB - 0,05; pH 7.

Ligando glicino koncentracijos didinimas pagerina kobaltavimo tirpalų stabilumą. Į kobaltavimo tirpalą jo pridedame atsižvelgdami į Co(II) jonų koncentraciją, siekiant sudaryti stabilų kompleksą. Ištyrėme, kad didinant glicino koncentraciją iki $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, nepriklausomai nuo pH verčių, dangų nusėdimo greitis didėja, toliau didinant - mažėja (20 pav.).



20 pav. Kobalto dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo glicino koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,05; MB - 0,05; pH 7 (1); pH 7,5 (2).

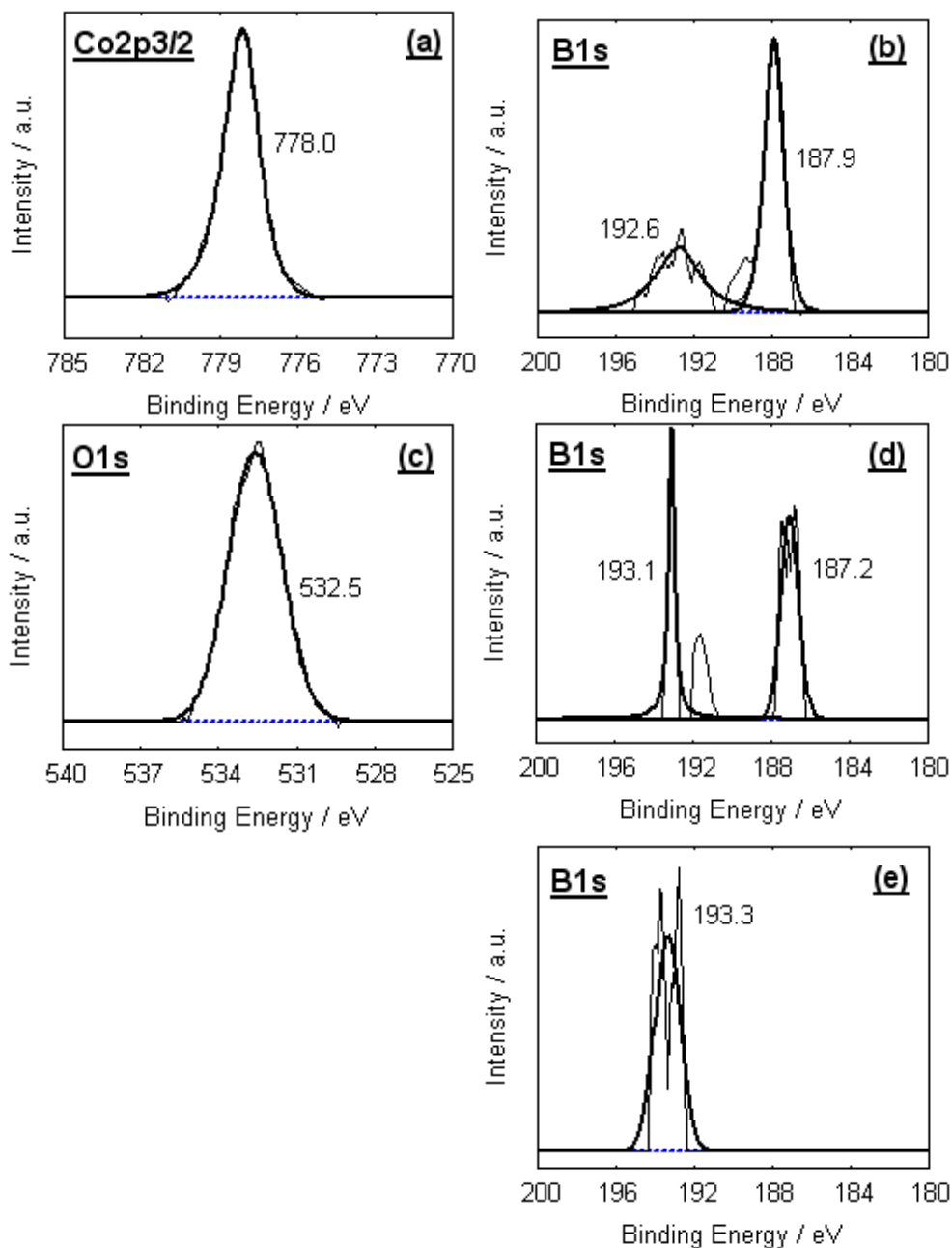
Kobalto kiekis dangose didėja, didinant glicino koncentraciją, o boro ir deguonies kiekiai atvirkščiai - mažėja (21 pav.)



21 pav. Kobalto dangų nusėdimo greičio priklausomybė nuo glicino koncentracijos. Tirpalo sudėtis (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,05; MB - 0,05; pH 7.

4.2.1. Boro atmainų nustatymas kobalto dangose

Iš Rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos būdu (XPS) gautų spektrų 40 nm gylyje kobalto dangose buvo nustatytos dvi boro atmainos: elementinis boras (B, ryšio energija yra 187,7eV) ir boras deguoniniuose junginiuose (B_{ox} , ryšio energija yra 193eV). Tai galėtų atitikti B_2O_3 , H_3BO_3 ar panašius junginius. (22 pav. a, b, c) yra pateikti $Co2p_{3/2}$, $O1s$ and $B1s$ spektrai.



22 pav. XPS $Co2p_{3/2}$ (a), $O1s$ (c) and $B1s$ (b) spektrai. Tirpalo sudėtis ($mol\ l^{-1}$): $CoSO_4$ - 0,05; MB - 0,05; glicinas - 0-0,2; pH 7. $B1$ spektrai dangų, nusodintų be glicino (b) ir su glicinu ($mol\ l^{-1}$): 0,1 (d); 0,2 (e).

4.2.2. Glicino įtaka boro atmainų pasiskirstymui dangose

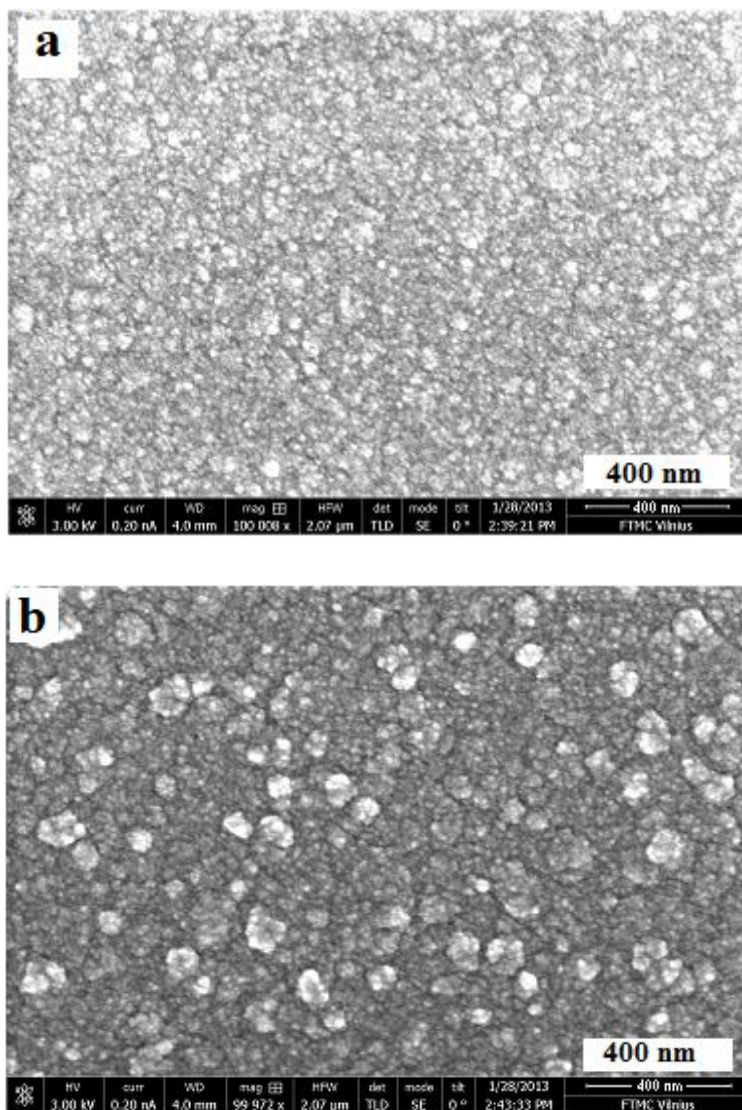
Elementinio boro ir boro deguoniniuose junginiuose kiekis kobalto dangoje priklauso nuo glicino koncentracijos kobaltavimo tirpale (3 lentelė). Nesant kobaltavimo tirpale glicino, į 0,1 μm storio dangas patenka apie 10,4 at. % elementinio boro ir dvigubai mažesnis kiekis boro esančio deguoniniame junginyje (apie 5,2 at. %). Tokį boro atmainų pasiskirstymą dangose gali nulemti tai, kad tirpale be glicino vyksta lėta kobalto redukcija (24 reakcija), todėl boro redukcija (25 reakcija) vyksta be didesnės konkurencijos. Į kobaltavimo tirpalą pridėjus 0,1 mol l⁻¹ glicino, boro kiekiai dangose sumažėja: rasta 1,34 at. % elementinio B, o boro oksiduotoje formoje - 1,94 at. %. Toliau didinant glicino koncentraciją iki 0,2 mol l⁻¹, elementinio B dangoje randama nedaug arba dažniausiai visai nebeaptinkama, o B oksiduotoje formoje vos 0,54 at. %.

3 lentelė. Elementinio boro ir boro esančio deguoniniuose junginiuose kiekio priklausomybė nuo glicino koncentracijos kobaltavimo tirpale. Kai tirpalų koncentracijos (mol l⁻¹): CoSO₄ - 0,05; MB – 0,05; glicinas nuo 0 iki 0,2; pH 7.

Glicinas, mol l ⁻¹	B _(187 eV) , at.%		B _{ox (193 eV)} , at.%	
	CoB 0,1 μm	CoB, 1 μm	CoB 0,1 μm	CoB 1 μm
-	10,4	13,1	5,2	6,53
0,1	1,34	1,39	1,94	2,26
0,2	-	-	0,54	0,86

Co ir CoB dangų nuotraukos, gautos SEM metodu, pateiktos 23 pav. Jos gali būti charakterizuojamos kaip amorfinės, su atsitiktiniu boro pasiskirstymu. Kai kobaltavimo tirpale yra 0,2 mol l⁻¹ glicino, dangos susidaro greičiau, jų struktūra smulkesnė ir lygesnė. 1 μm kobalto dangoje praktiškai nepatenka boro, arba tik iki 1 at.% B. Kobalto dangų, nusodintų neesant tirpale glicino,

nusėdimo greitis labai lėtas, į jas patenka didesnis B kiekis (1 μm storio kobalto dangoje aptinkama iki 13 at.% B). Ši danga atrodo ne tokia lygi, gal būt dėl didesnės morfolino borano oksidacijos produktų adsorbcijos lėtai vykstant dangos formavimuisi.



23 pav. Co ir CoB nuotraukos, gautos SEM metodu. Tirpalų sudėtis (mol l^{-1}): CoSO_4 - 0,05; MB – 0,05: a - su glicinu 0,2 mol l^{-1} , b - be glicino; pH 7. Dangų storis apie 1 μm .

4.2.3. Neproduktyvaus morfolino borano sunaudojimo tyrimas

Kadangi kobalto dangų susidarymo greitis ir boro kiekis jose priklauso nuo ligando glicino koncentracijos kobaltavimo tirpale, o jam nesant kobaltavimo tirpale dangų nusėdimas lėtas ir į jas patenka daugiau boro, tikėtina, kad šiais atvejais galėtų skirtingu greičiu vykti ir neproduktyvi katalizinė morfolino borano oksidacija (26 reakcija). Manoma, kad morfolino borano oksidacijos, vykstančios per penkiakoordinuotus junginius, produktai šiais atvejais skirtingai pasišalina nuo kobalto paviršiaus. Potenciometriškai titruojant jodu nustatytas bendras MB sunaudojimas CoB dangai nusodinti. Iš EDS duomenų, žinant, koks Co ir B kiekis dangoje, pagal reakcijas (24, 25) apskaičiuota reduktoriaus sunaudojimas Co ir B reakcijai. Atėmus iš bendro sunaudoto reduktoriaus kiekio sunaudojimą Co ir B dangai, nustatytas neproduktyvus MB sunaudojimas katalizinei reakcijai (26 reakcija).

4 ir 5 lentelėje pateikti duomenys patvirtina kad nesant glicinui kobaltavimo tirpale morfolino borano sunaudojimas, nusodinant tokį pat kobalto kiekį, yra žymiai didesnis, tad ir jo oksidacijos produktų adsorbcija ir okliuzija dangoje didesnė. Didinant glicino koncentraciją kobaltavimo tirpale MB susinaudojimas katalizinei reakcijai (26) mažėja.

4 lentelē. CoB dangū sudētis ir morfolino borano sunaudojimas nusodinant kobalto dangas tirpale (mol l^{-1}):
 CoSO_4 - 0,05; MB - 0,05; glicinas - 0-0,2; pH 6, 30 °C

Glicinas, mol l^{-1}	Nusodinta CoB, mg	Dangos sudētis, sv. %			Rasta dangoje, mg			MB sunaudojimas, mmol l^{-1}			MB sunaudojimas katalizinei reakcijai, mmol/mmol CoB		
		Co	B	B_{ox}	O	Co	B	B_{ox}	O	Pagal reakciju			
										Co		B	
0	4,3	89,37	2,25	1,67	6,71	3,84	0,097	0,07	0,29	0,15	0,435	0,009	1,496
0,1	1,3	92,95	0,88	2,39	4,66	1,21	0,011	0,02	0,06	0,04	0,014	0,001	1,282
0,2	2,9	94,05	0,61	1,39	3,94	2,73	0,017	0,04	0,11	0,06	0,031	0,0016	0,593

5 lentelē. CoB dangū sudētis ir morfolino borano sunaudojimas nusodinant kobalto dangas tirpale (mol l^{-1}):
 CoSO_4 - 0,05; MB - 0,05; glicinas - 0-0,2; pH 7, 30 °C.

Glicinas, mol l^{-1}	Nusodinta CoB, mg	Dangos sudētis, sv. %			Rasta dangoje, mg			MB sunaudojimas, mmol l^{-1}			MB sunaudojimas katalizinei reakcijai, mmol/mmol CoB		
		Co	B	B_{ox}	O	Co	B	B_{ox}	O	Pagal reakciju			
										Co		B	
0	3,3	67,90	13,10	6,60	12,00	2,99	0,11	0,05	0,15	0,127	0,034	0,013	1,63
0,1	2,3	90,60	1,40	2,30	5,7	2,24	0,006	0,01	0,038	0,048	0,0253	0,0005	0,57
0,2	3,1	89,50	-	0,86	9,6	3,01	-	0,005	0,088	0,072	0,034	-	0,72

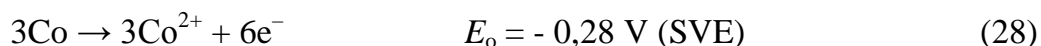
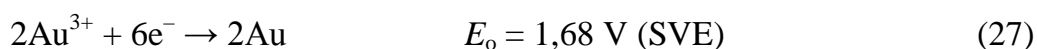
4.3. Nanostruktūrizuotų Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių tyrimai borhidrido oksidacijos reakcijai

4.3.1. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių formavimas

Šio darbo metu Co ir CoB dangos, nusodintos ant Cu pagrindo, buvo imersiškai padengtos Au dalelėmis, siekiant jas panaudoti kaip katalizatorius tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose. (TBKE) Kaip minėta literatūros apžvalgoje, šiuo metu TBKE yra tiriami kaip perspektyvūs kuro elementai nešiojamiems ir mobiliems prietaisams dėl didelio energijos tankio ir nesudėtingo borhidrido, naudojamo kaip kuras, saugojimo bei transportavimo [122,123,142,143]. Kadangi TBKE veikimo principas pagrįstas tiesiogine borhidrido oksidacija, todėl intensyviai ieškoma medžiagų, ant kurių borhidrido oksidacija vykėtų 100%, t.y. be pašalinių reakcijų. Nors taurieji metalai (Au, Pt) pasižymi geriausiu kataliziniu aktyvumu BH_4^- oksidacijai, tačiau jų panaudojimas praktiniams tikslams nėra perspektyvus dėl jų brangumo. Todėl keliami tikslai yra sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą.

Šio darbo metu buvo formuojami Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai ir tiriamas jų aktyvumas borhidrido oksidacijos reakcijai, taikant ciklinės voltamperometrijos ir chronoamperometrijos metodus. Cheminio Co danga buvo nusodinta ant Cu paviršiaus naudojant reduktorių morfolino boraną. Kai kobaltuojama be glicino, tai kartu su Co dangoje nustatyta B (apie 10-13 at.%). Kai kobaltavimo tirpale yra $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ glicino, elementinio boro praktiškai neaptinkama (3 lentelė). Todėl buvo palyginimui naudotos kobalto dangos be B ir su B. Cheminiu būdu nusodintos Co ir CoB dangos buvo naudojamos pasluoksniu Au dalelių nusodinimui. Aukso nanodalelės ant Co/Cu ir CoB/Cu buvo nusodintos, taikant imersinį pakeitimo metodą (27, 28, 29 reakcijos) [138].

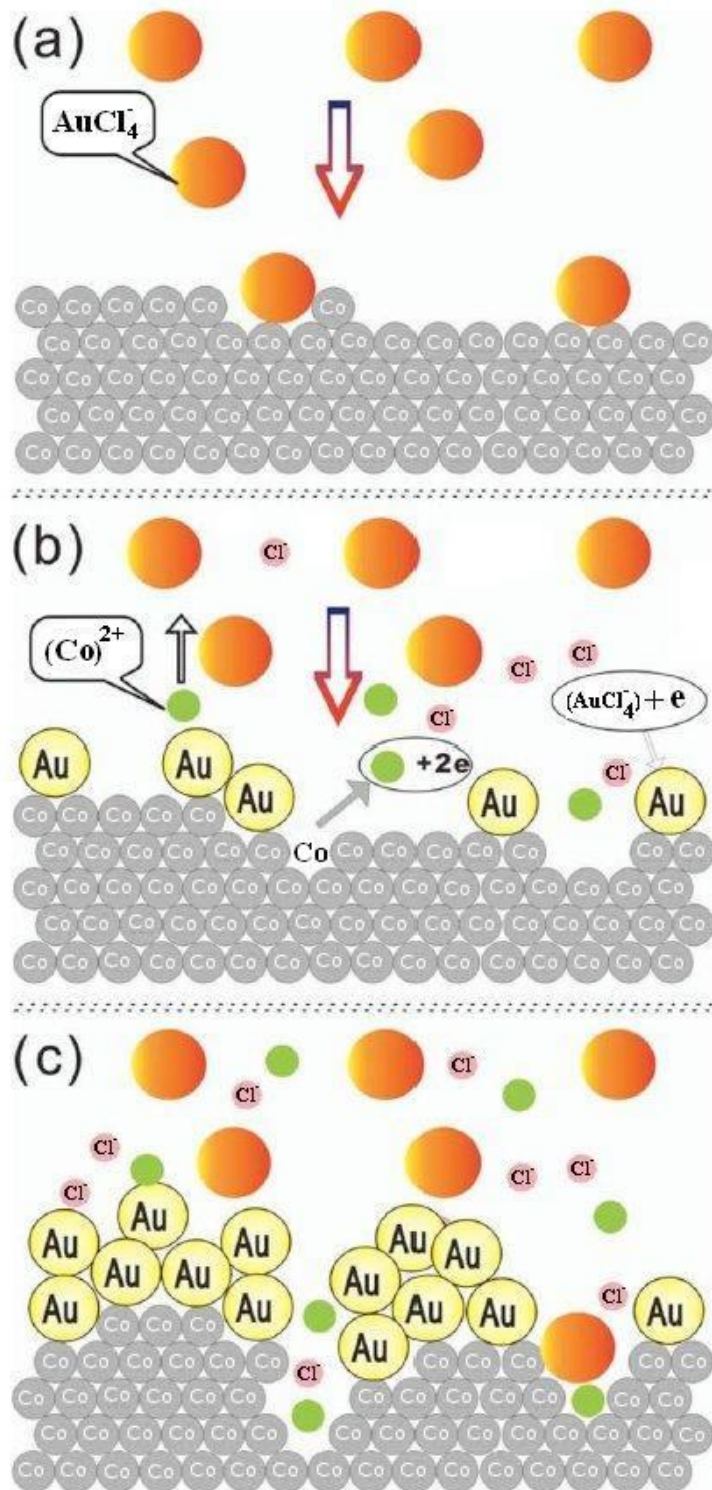
Imersinio Au nusodinimo reakcija yra paprasčiausia galvaninio pakeitimo reakcija:



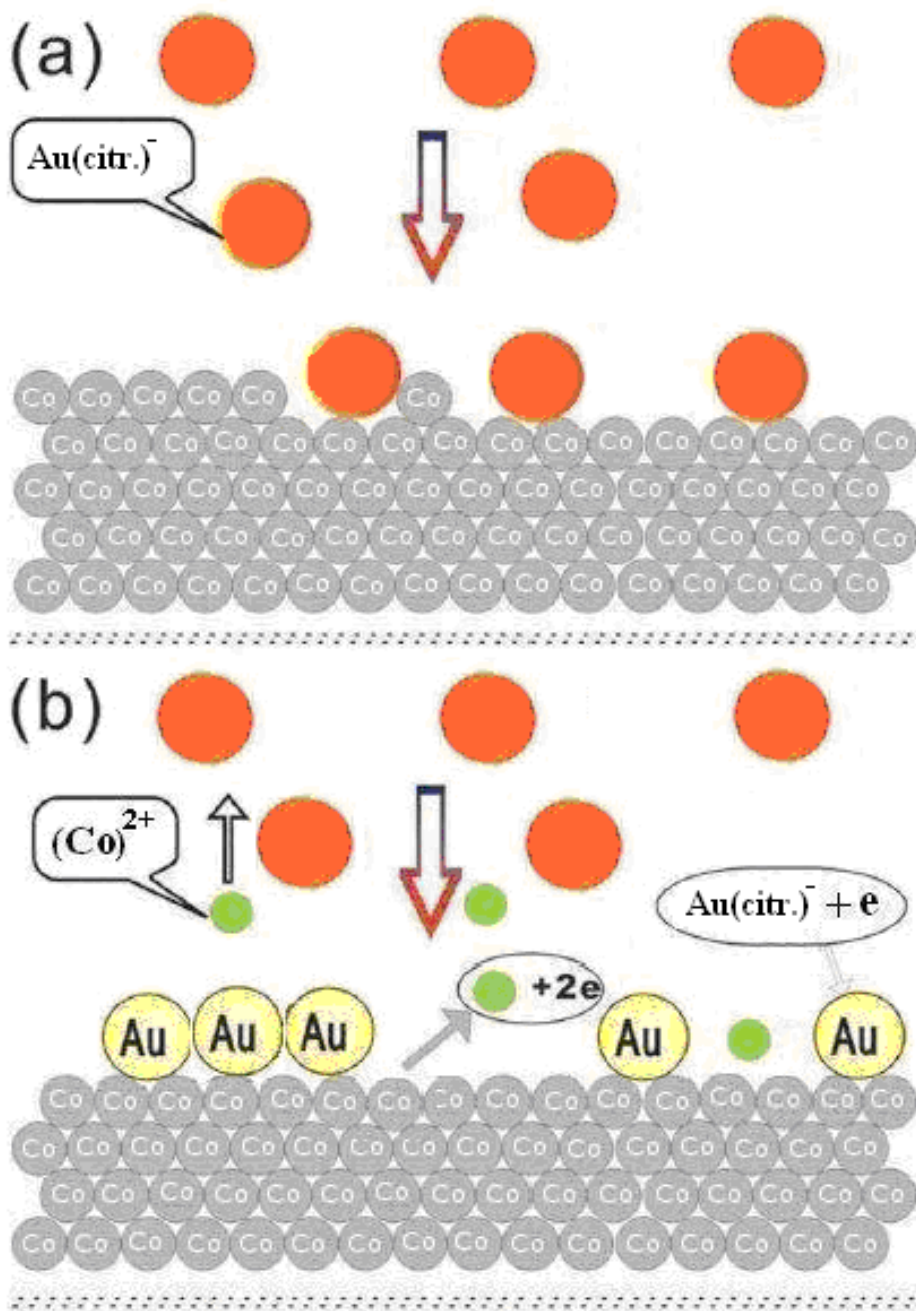
Dėl susidariusio didelio potencialų skirtumo tarp porų Co^{2+}/Co ir Au^{3+}/Au vyksta reakcija:



Imersinis Au nusėda ant Co paviršiaus, vykstant šioms stadijoms: pirmiausia AuCl_4^{-} jonai difunduoja prie Co paviršiaus ir adsorbuojasi (24 pav. a). Co paviršiuje formuojasi galvaninis Au-Co elementas: vyksta Co oksidacija ir adsorbuotų AuCl_4^{-} jonų redukcija, nusėdant Au dalelėms ant Co paviršiaus (24 pav. b). Kai Au nanodalelės išredukuojamos iš Au chloridinio tirpalo (pH 1,8), vyksta greitas kobalto dangos tirpimas ir Au dalelės ant Co paviršiaus sėda netolygiai, o tam tikromis salelėmis. Kai Au nanodalelės išredukuojamos iš 5 mmol l^{-1} Au citratinio komplekso (pH 5), Au dalelės sėda tolygiai pasiskirsčiusios kobalto paviršiuje, sudarydamos artimą monosluoksniui dangą (25 pav. a, b).



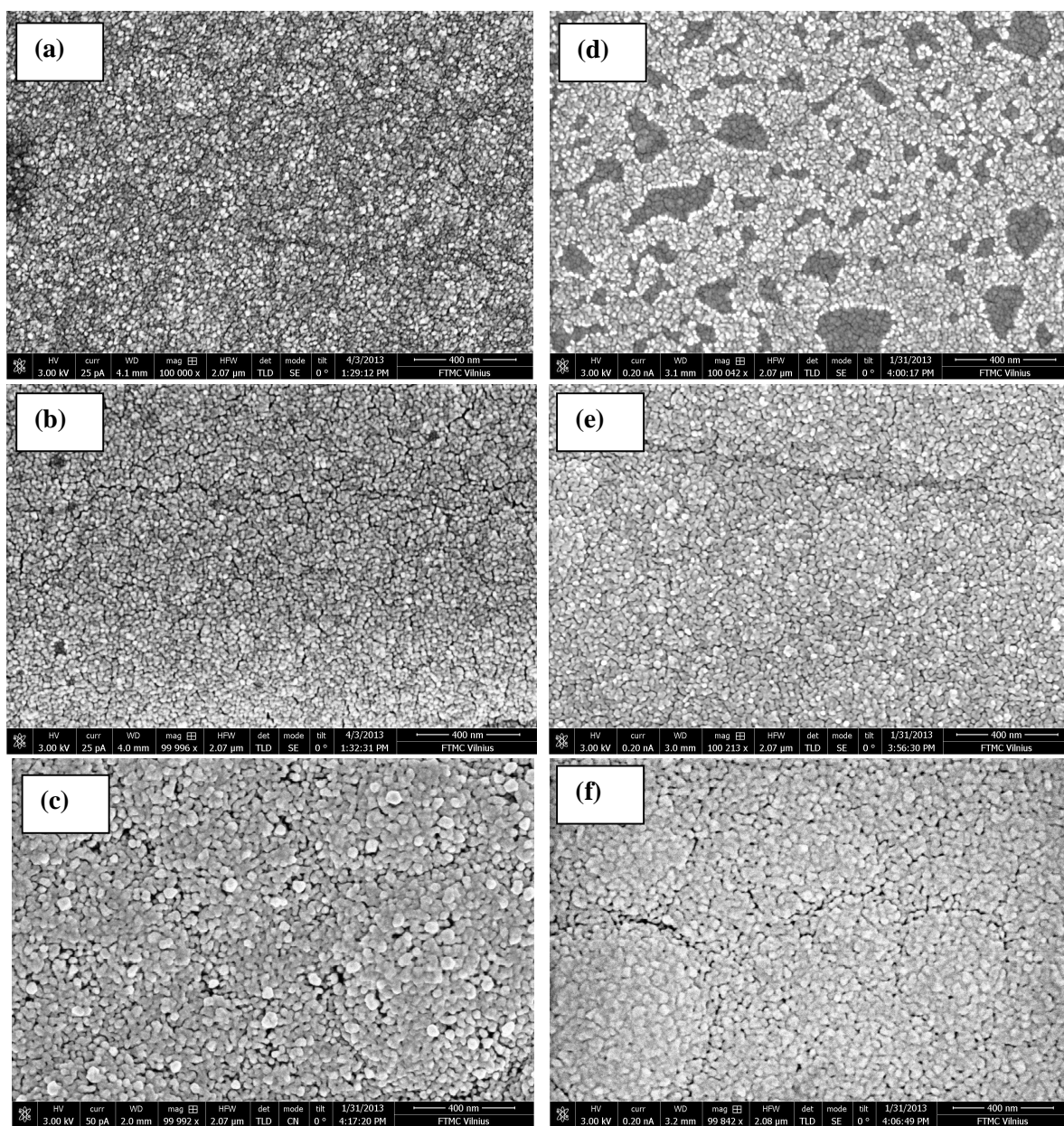
24 pav. Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema: a) AuCl_4^- jonų difuzija prie Co paviršiaus ir jų adsorbcija ant elektrodo paviršiaus; b) Co paviršiuje formuojasi galvaninis Au-Co elementas: Co oksiduojasi, o adsorbuoti AuCl_4^- jonai redukuojasi ir Au nusėda ant Co paviršiaus; c) tolimesnis Au dalelių nusėdimas.



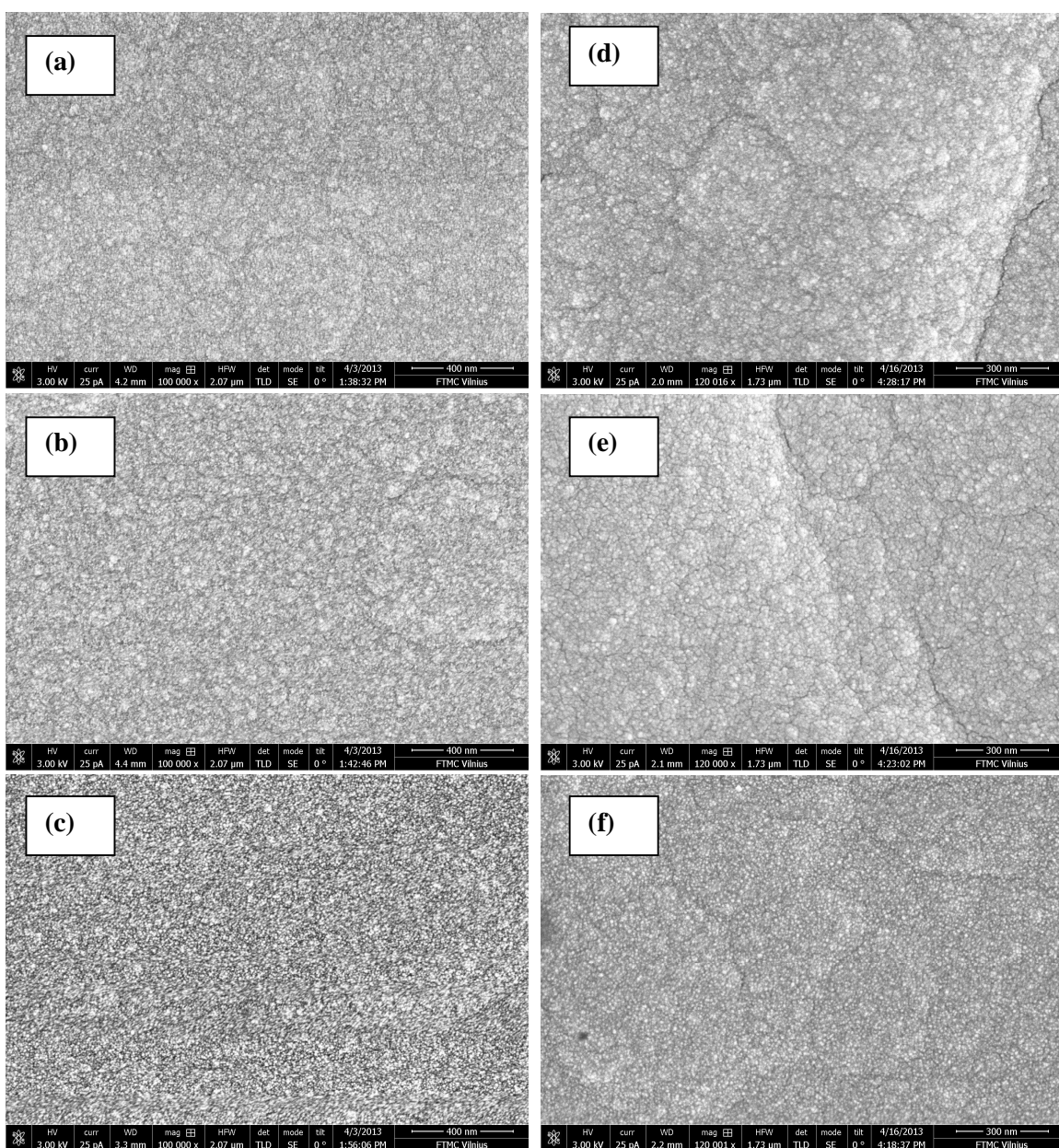
25 pav. Imersinio Au nusodinimo ant Co paviršiaus schema: a) Au(citr.)⁻ jonų difuzija prie Co paviršiaus ir jų adsorbcija ant elektrodo paviršiaus; b) Co paviršiuje formuojasi galvaninis Au-Co elementas: Co oksiduojasi, o adsorbuoti Au(citr.)⁻ jonai redukuojasi ir Au nusėda ant Co paviršiaus.

Taigi, keičiant imersinio aukso nusodinimo trukmę, buvo suformuoti įvairios sudėties Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai. Šių katalizatorių paviršiaus FESEM nuotraukos (vaizdai) pateiktos 26 ir 27 paveiksluose, o jų elementinė sudėtis pateikta 6 ir 7 lentelėse. Sprendžiant iš gautų duomenų, ant kobalto paviršiaus išsėda daugiau Au iš Au chloridinio tirpalo (pH 1,8), ir jų dalelių dydis yra nuo 6 iki 50 nm. Kai Au išredukuojamas iš 5 mmol l⁻¹ Au citratinio komplekso (pH 5), Au dalelės sėda monosluoksniu, tolygiai pasiskirsčiusios kobalto paviršiuje. Šiuo atveju, Au dalelių dydis yra žymiai mažesnis, t.y. danga smulkiakristališkesnė, nustatytas dalelių dydis nuo 4 iki 12 nm. Nustatyta nusodinto Au įkrova (μg cm⁻²) ant katalizatoriaus paviršiaus. Priklausomai nuo katalizatorių formavimo sąlygų, buvo suformuoti Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai su nusodinto Au įkrova nuo 3,1 iki 44,2 μg cm⁻². Buvo tiriamas šių katalizatorių elektrokatalizinis aktyvumas borhidrido oksidacijos reakcijai.

Iš XRD tyrimų (28 pav.) nustatyta, kad, aukso danga iš Au chloridinio tirpalo formuojasi žymiai lengviau nei iš Au citratinio komplekso. Pagal EDS rezultatus (6 ir 7 lentelės) iš Au chloridinio tirpalo (pH 1,8) nusodinimo laikas 5 kartus trumpesnis gaunant tą pačią Au dangos storį. Šiuo atveju, kai dangos storiai yra vienodi, metalinio aukso kristalitai iš Au citratinio komplekso yra 2,2 nm, tuo tarpu iš Au chloridinio tirpalo - 17,3 nm. Susiformavusio aukso smailių padėtys atitinka Au (PDF 4-784) smailių padėtį tiek citratinio, tiek ir chloridinio tirpalų atvejais.



26 pav. Au/Co/Cu (a-c) ir Au/CoB/Cu (d-f) katalizatorių FESEM nuotraukos gautos įmerkiant Co/Cu arba CoB/Cu į 1 mmol l⁻¹ Au chloridinį tirpalą (pH = 1,8): 0,5 min (a,d) 1min (b,e) ir 5 min (c,f).



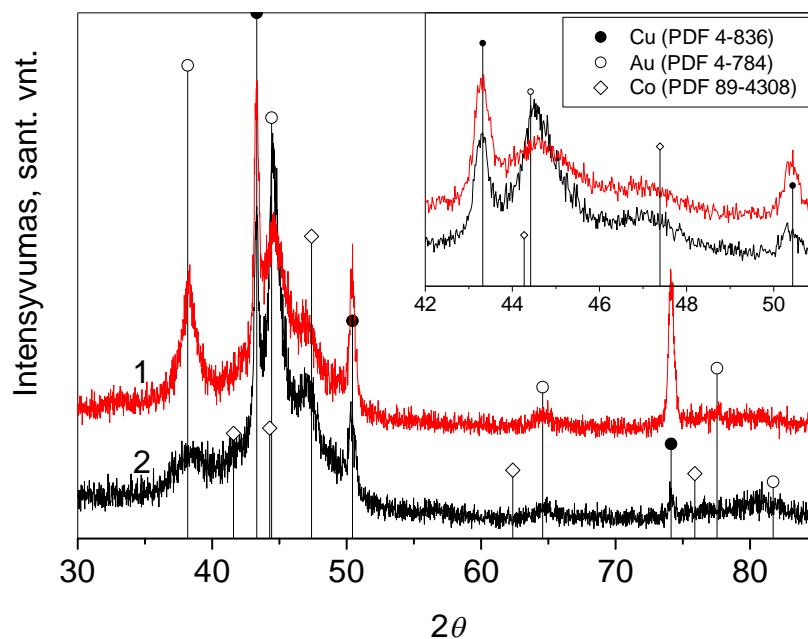
27 pav. Au/Co/Cu (a-c) ir Au/CoB/Cu (d-f) katalizatorių FESEM nuotraukos gautos įmerkiant Co/Cu arba CoB/Cu į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH = 5,0): 0,5 min (a,d) 1 min (b,e) ir 5 min (c,f).

6 lentelė. EDS analizės metu nustatyti elementų kiekiai Au/Co/Cu (a-c) ir Au/CoB/Cu (d-f) dangose. Katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu arba CoB/Cu į 1 mmol l⁻¹ Au chloridinį tirpalą (pH 1,8): 0,5 (a,d), 1 (b,e) ir 5 (c,f) min.

Katalizatorius	Elementinė sudėtis, at. %			Au įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$
	Au	Co	Cu	
a	0,48	95,83	3,69	9,3
b	1,00	87,53	11,47	11,6
c	3,25	82,45	14,16	36,1
d	0,67	87,55	11,77	8,0
e	1,47	92,15	6,37	14,3
f	3,75	80,24	15,96	44,2

7 lentelė. EDS analizės metu nustatyti elementų kiekiai Au/Co/Cu (a-c) ir Au/CoB/Cu (d-f) dangose. Katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu arba CoB/Cu į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH 5): 0,5 (a,d) 1 (b,e) ir 5 (c,f) min.

Katalizatorius	Elementinė sudėtis, at. %			Au įkrova, $\mu\text{g cm}^{-2}$
	Au	Co	Cu	
a	0,55	94,80	4,65	5,8
b	0,67	96,00	3,33	7,1
c	1,52	94,05	4,43	15,3
d	0,28	94,34	5,38	3,1
e	0,48	96,08	3,44	5,2
f	1,37	94,20	4,43	14,0

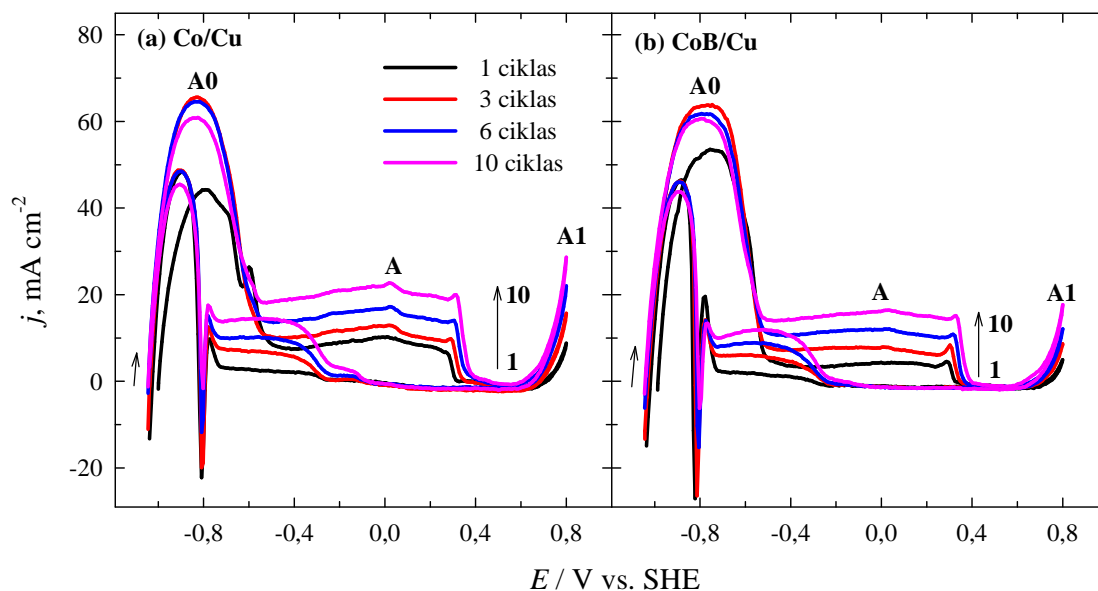


28 pav. XRD rentgenogramos: gauta 1) 1 min įmerkus Co/Cu dangą į 1 mmol l⁻¹ Au chloridinį tirpalą (pH 1,8); 2) 5 min įmerkus Co/Cu dangą į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH 5).

4.3.2. Suformuotų katalizatorių katalizinių savybių borhidrido oksidacijos reakcijai tyrimas taikant ciklinę voltamperometriją

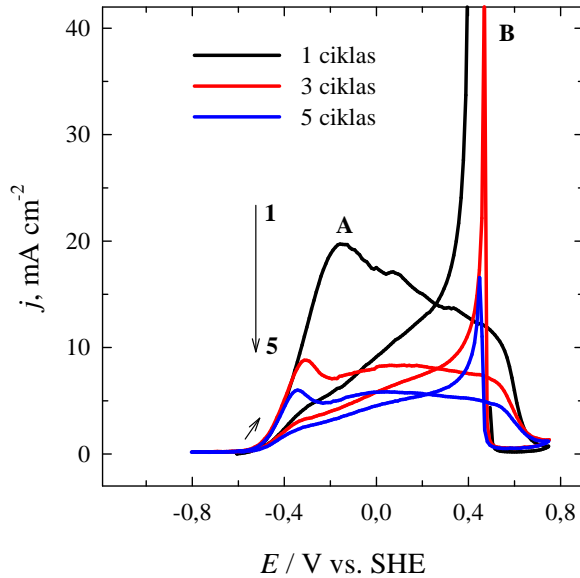
Tiriamų Co/Cu ir CoB/Cu elektrodų elektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertintas borhidrido oksidacijos reakcijų tyrimais. 29 pav. pateiktos šių katalizatorių ciklinės voltamperogramos (CVs), užrašytos 0,05 mol l⁻¹ NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 10 mV s⁻¹. Skleidžiant elektrodo potencialą nuo -1,04 iki 0,8 V, ciklinėje voltamperogramoje, esant neigiamesnėms potencialo vertėms apie -0,8 V, stebima smailė **A0** (29 pav. a, b), kuri yra siejama su vandenilio, susidariusio borhidrido hidrolizės metu, oksidacija. Žvelgiant į teigiamesnių potencialo verčių zoną, matome dar vieną neišryškintą smailę **A**, kuri pagal literatūrą [112,130,144] atitinka tiesioginę borhidrido oksidaciją (19 reakcija). Borhidrido oksidacijos reakcijai (29 pav.) skirtumo tarp katalizatorių su B ar be B neižvelgėme, abiejų tipų katalizatoriai borhidrido oksidacijos reakciją veikia labai panašiai. Esant potencialo vertėms, teigiamesnėms nei 0,4

V, yra stebima smailė (A1), kuri gali būti siejama su Co(III) paviršiaus junginių susidarymu [145].



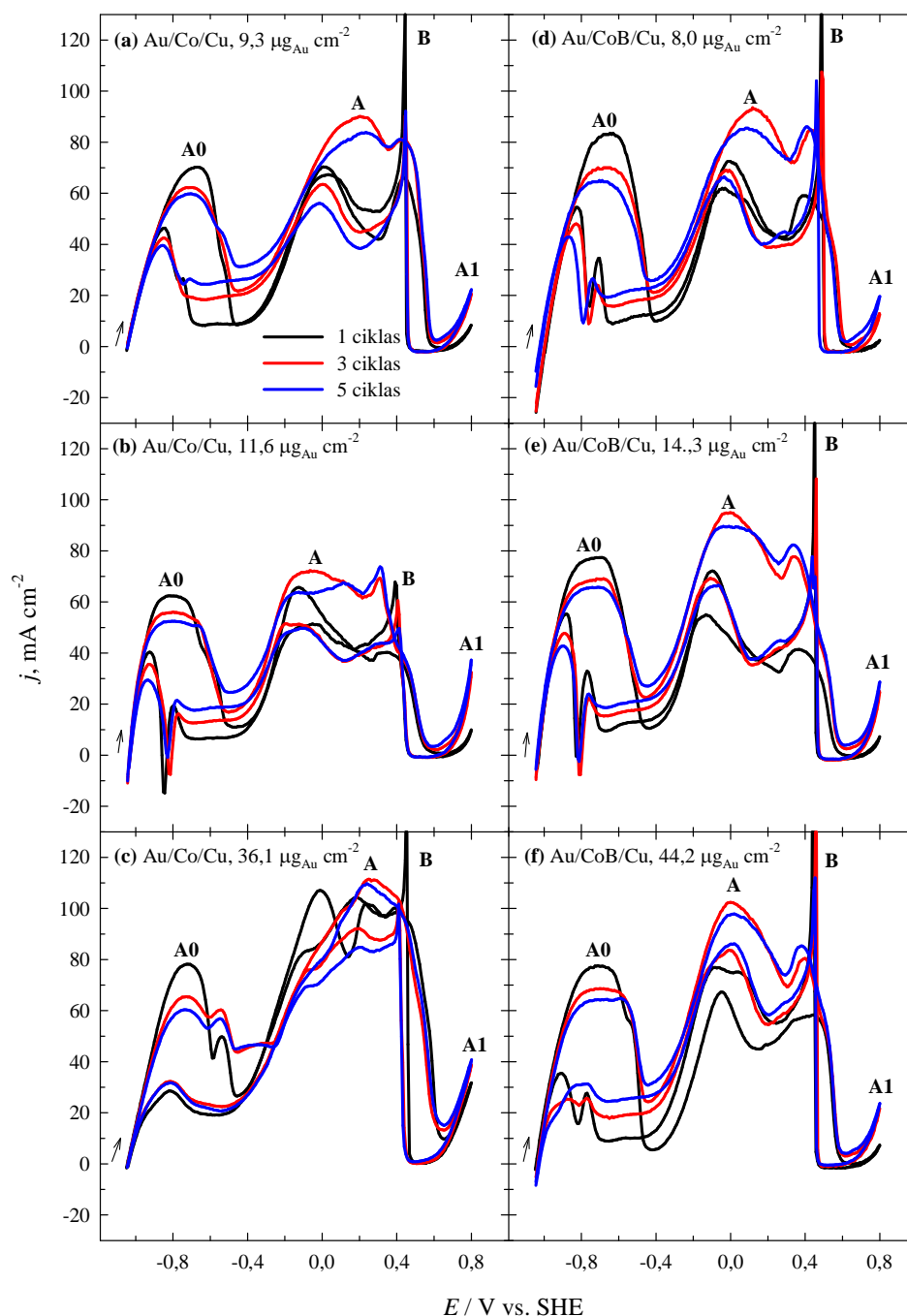
29 pav. Co/Cu (a) ir CoB/Cu (b) katalizatorių CVs, užrašytos 0,05 mol l⁻¹NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH 25 °C temperatūros tirpale, esant elektrodo potencialo sklaidymo greičiui 10 mV s⁻¹. Skleidimo ciklai: 1 - juoda linija, 3 - raudona linija, 6 - mėlyna linija ir 10 - violetinė linija.

Toliau tyrinėjome borhidrido oksidaciją ant švaraus Au elektrodo (30 pav.). CV kreivėje yra taip pat stebima anodinė smailė **A**, esant potencialo vertei ~ -0,2 V (matuota pagal SHE). Ši smailė siejama su tiesiogine borhidrido oksidacija, kuri vyksta pagal 19 lygtį, BH₄⁻ oksidacija vyksta iki BO₂⁻ (metaborato) ir vandens, generuojant 8 elektronus. Matyti, kad, skleidžiant elektrodo potencialą nuo -0,8 iki 0,8 V, sekančiuose cikluose borhidrido oksidacijos srovių vertės mažėja, tai rodo, kad Au elektrodas yra apnuodijamas, jo paviršiuje adsorbuojasi tarpiniai borhidrido oksidacijos produktai, kaip ir buvo aprašyta literatūroje [112,130,144]. Smailė **B** atitinka reaktyvacijos procesą.

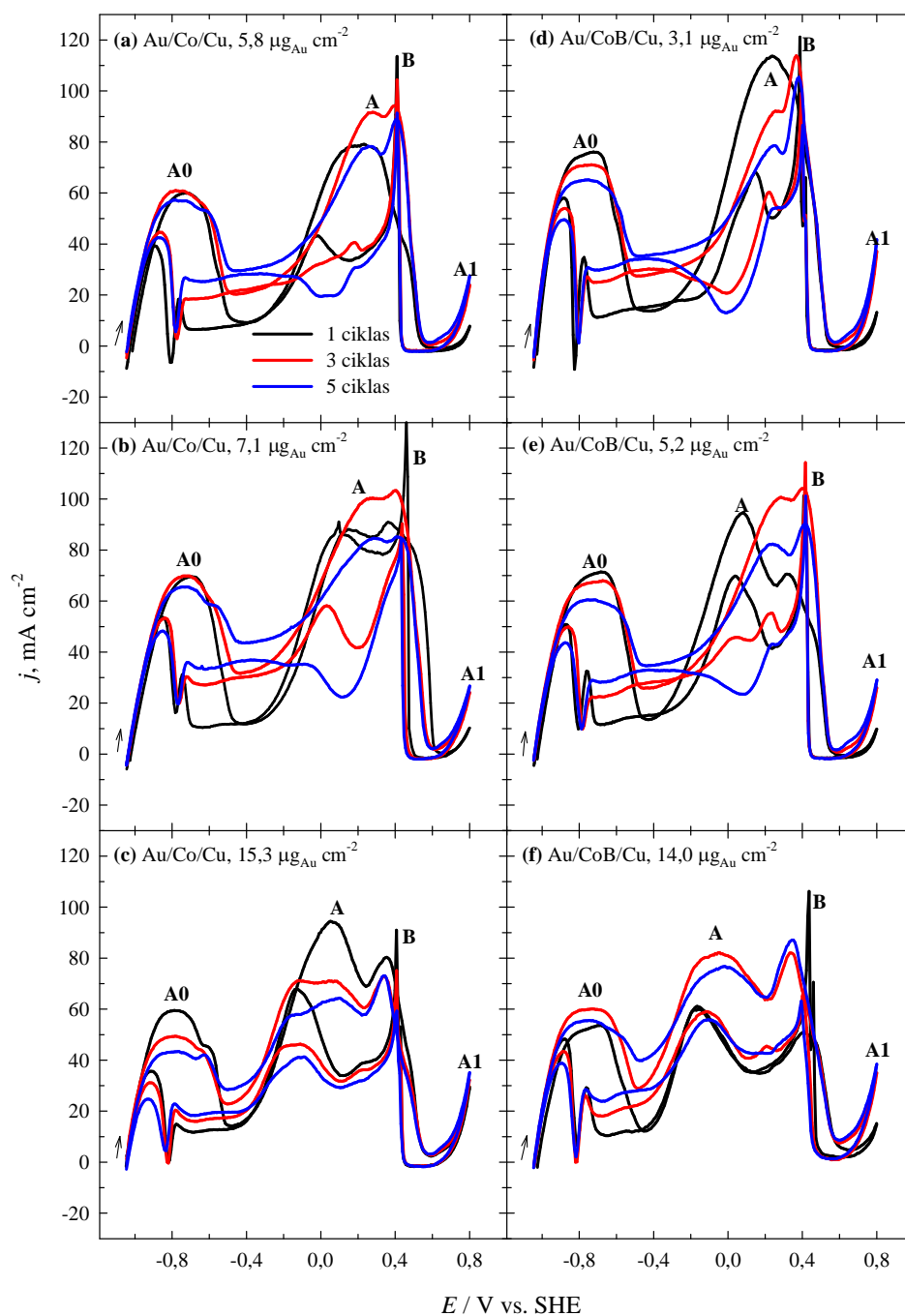


30 pav. Au elektrodo ciklinės voltamperogramos, užrašytos $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaBH}_4 + 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 10 mV s^{-1} . Skleidimo ciklai: 1 - juoda linija, 3 - raudona linija ir 5 - mėlyna linija.

Toliau nusprendėme patyrinėti nanostruktūrizuotų AuCo/Cu ir AuCoB/Cu katalizatorių aktyvumą borhidrido oksidacijos reakcijai, esant skirtingai nusodinto Au įkrovai ant Co/Cu ir CoB/Cu paviršių. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai gauti įmerkiant Co/Cu and CoB/Cu dangas į 1 mmol l^{-1} Au chloridinį tirpalą (pH 1,8) (31 pav.) arba į 5 mmol l^{-1} Au citratinį kompleksą tirpale (pH 5) (32 pav.). Visais atvejais, CV kreivėse stebimos **A** ir **A0** smailės. Vadinasi, ant šių skirtingai suformuotų katalizatorių, vyksta vandenilio, susidariusio BH_4^- hidrolizės metu oksidacija (**A**) ir tiesioginė BH_4^- oksidacija (**A0**) [112,130,144]. Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorių atveju (29 pav. smailė **A**) buvo stebimos žymiai mažesnės borhidrido oksidacijos srovės nei naudojant Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorius (31, 32 pav. smailė **A**). Tai yra siejama su Au dalelių, nusodintų ant Co/Cu arba CoB/Cu paviršiaus, elektrokataliziniu aktyvumu.



31 pav. Au/Co/Cu (a-c) katalizatorių su nusodinto Au įkrova 9,3 (a), 11,6 (b) ir 36,1 (c) $\mu\text{g cm}^{-2}$ ir Au/CoB/Cu (d-f) katalizatorių su nusodinto Au įkrova 8,0 (d), 14,3 (e) ir 44,2 (f) $\mu\text{g cm}^{-2}$ CVs, užrašytos 0,05 mol l⁻¹ NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH tirpale (25 °C, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 1 mmol l⁻¹ Au chloridinį tirpalą (pH 1,8): 0,5 min (a, d), 1 min (b, e) ir 5 min (c, f). Skleidimo ciklai: 1 - juoda linija, 3 - raudona linija ir 5 - mėlyna linija.

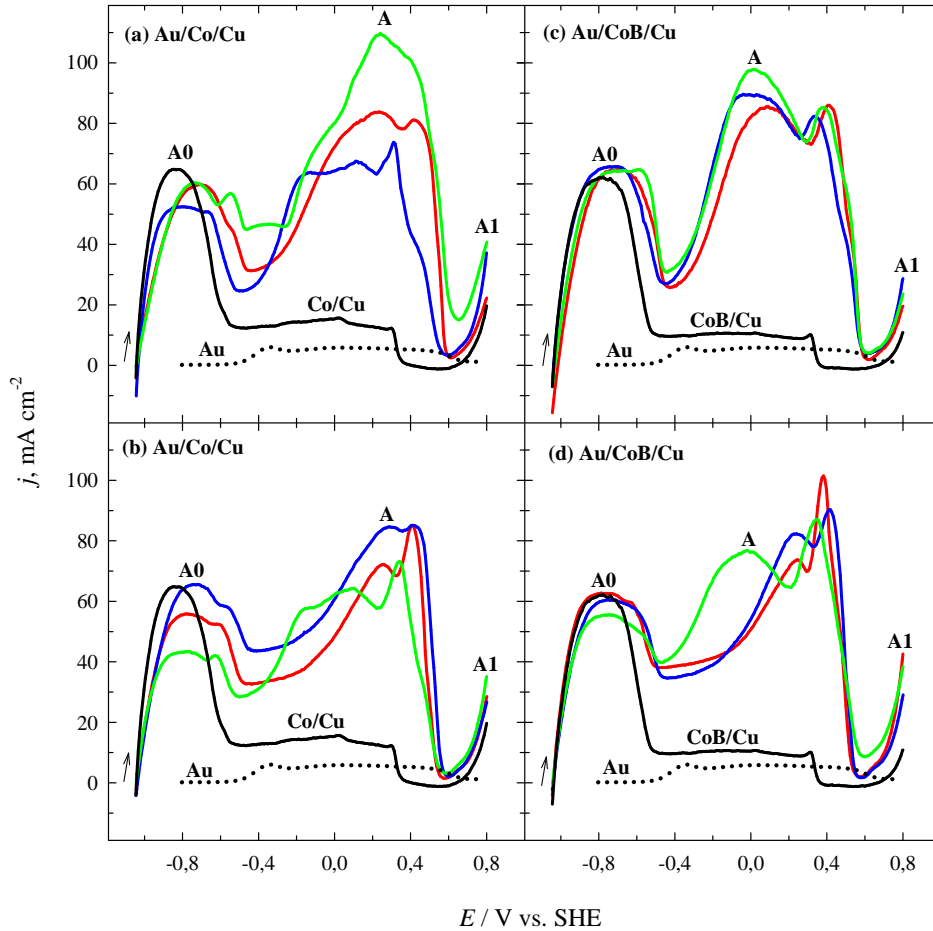


32 pav. Au/Co/Cu (a-c) katalizatorių su nusodinto Au įkrova 5,8 (a), 7,1 (b) ir 15,3 (c) $\mu\text{g Au cm}^{-2}$ ir Au/CoB/Cu (d-f) katalizatorių su nusodinto Au įkrova 3,1 (d), 5,2 (e) ir 14 (f) $\mu\text{g cm}^{-2}$, CVs užrašytos 0,05 mol l⁻¹ NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH tirpale (25 °C, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH 5,0) 0,5 min (a, d), 1 min (b, e) ir 5 min (c, f). Skleidimo ciklai: 1 - juoda linija, 3 - raudona linija ir 5 - mėlyna linija.

29-32 paveikslė pavaizduotos Au ir skirtingai suformuotų Co/Cu, CoB/Cu, Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių ciklinės voltamperogramos (5 ciklai) užrašytos 0,05 mol l⁻¹ NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH tirpale, kai potencialo skleidimo greitis yra 10 mV s⁻¹. Co/Cu, CoB/Cu ir AuCo/Cu, Au/CoB/Cu katalizatorių su skirtingomis nusodinto Au įkrovomis, srovės tankių vertės, atitinkančios vandenilio, susidariusio BH₄⁻ hidrolizės metu, oksidaciją (smailė **A0**) labai artimos ir beveik vienodos. Tuo tarpu, srovės tankio vertės, atitinkančios tiesioginę BH₄⁻ oksidaciją (smailė **A**), išmatuotos ant Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių su skirtingomis nusodinto Au įkrovomis, yra ženkliai didesnės lyginant su srovės tankio vertėmis naudojant gryno Au elektrodą ar Co/Cu ir CoB/Cu katalizatorius. Tuo atveju, kai Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai buvo gauti, įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu į 1 mmol l⁻¹ Au chloridinį tirpalą (pH 1,8) 0,5, 1 ir 5 min, Au/Co/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 9,3, 11,6 ir 36,1 μg cm⁻² srovės tankio vertės (smailė **A**) yra 14-12-19 kartų didesnės už gryno Au, ir 5,3-4,3-7,0 kartų didesnės už Co/Cu (33 pav. a). Tuo tarpu, Au/CoB/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 8, 14,3 ir 44,2 μg cm⁻² srovės tankio vertės (smailė **A**) yra 15-16-17 kartų didesnės nei gryno Au atveju ir 8,0-8,4-9,1 karto didesnės nei naudojant Co/B/Cu. (33 pav. c)

Panašūs duomenys gauti naudojant Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorius, kurie gauti įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH 5,0), kai Au nusodinimo trukmė yra 0,5, 1 ir 5 min (33 pav. b, d). Au/Co/Cu katalizatorių, su nusodinto Au įkrova 5,8, 7,1, ir 15,3 μg cm⁻², srovės yra 12-15-11 kartų didesnės nei gryno Au atveju (33 pav. b). Au/CoB/Cu katalizatorių, su nusodinto Au įkrova 3,1, 5,2 ir 14,0 μg cm⁻², srovės tankio vertės (smailė **A**) yra 13-14-13 didesnės nei gryno Au atveju (33 pav. d). Tuo tarpu, minėtų Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių srovės tankio vertės (smailė **A**) yra 4,8, 5,4 ir 4,1 karto didesnės, lyginant su srovės tankio vertėmis ant Co/Cu ir CoB/Cu (33 pav. b, d).

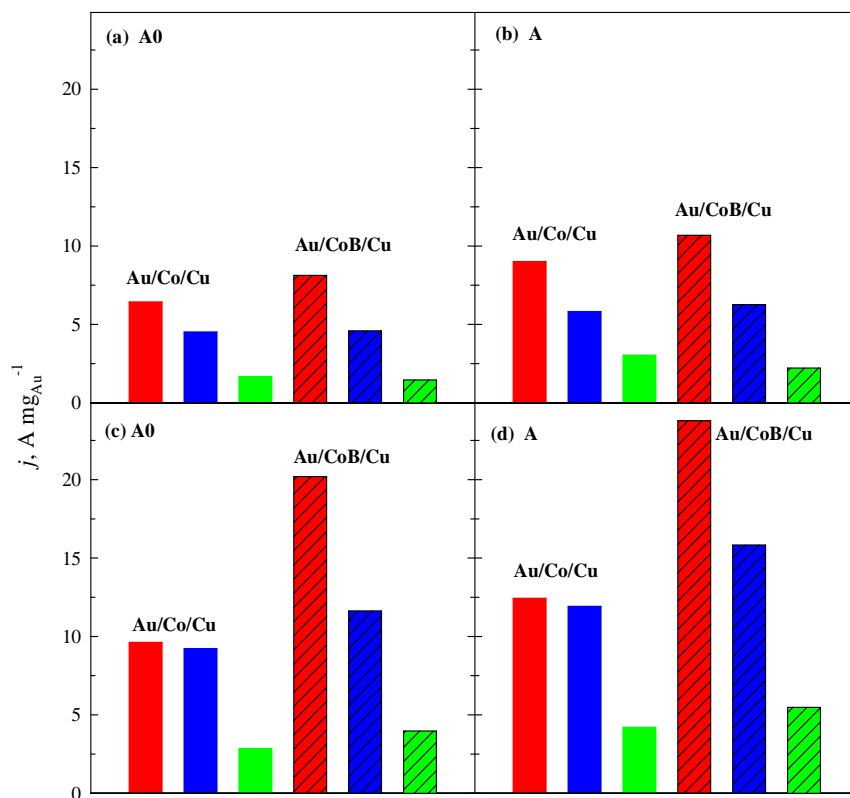
Palyginamieji minėtų katalizatorių aktyvumo duomenys, oksiduojant borhidridą, pateikti 33 pav.



33 pav. Au (*taškinė linija*), Co/Cu ir CoB/Cu (*juoda linija*), Au/Co/Cu (a, b), Au/CoB/Cu (c, d) katalizatorių anodinio skleidimo voltamperogramos (5 ciklas), užrašytos $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaBH}_4 + 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tirpale, esant elektrodo potencialo skleidimo greičiui 10 mV s^{-1} . Au/Co/Cu (a, b) ir Au/CoB/Cu (c, d) katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 1 mmol l^{-1} Au chloridinį tirpalą (pH 1,8) (a, c) arba į 5 mmol l^{-1} Au citratinį kompleksą (pH 5,0) (b, d): 0,5 min (*raudona linija*), 1 min (*mėlyna linija*) ir 5 min (*žalia linija*).

Pav. 34 pateiktos borhidrido oksidacijos srovės tankio vertės, išmatuotos ant tiriamų Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių ir normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovas smailėse **A0** (a, c) ir **A** (b, d). Kaip matyti iš pateiktų duomenų pav. 34, didžiausiu kataliziniu aktyvumu ($A \text{ mg}_{\text{Au}}^{-1}$) borhidrido oksidacijos reakcijai pasižymi Au/CoB/Cu katalizatorius su nusodinto aukso

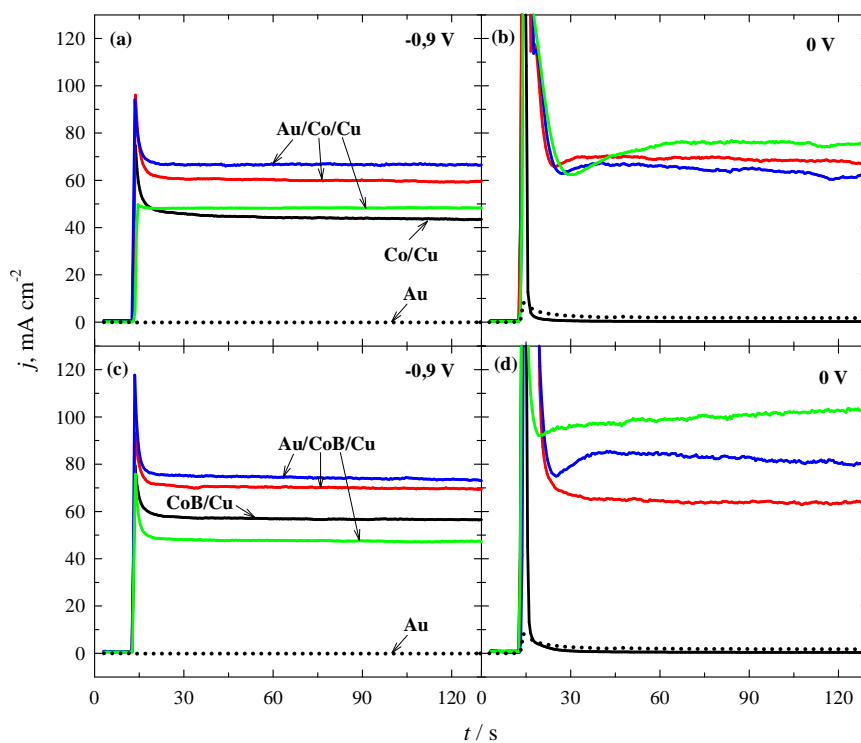
įkrova $3,1 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ ir su nusodintomis Au nanodalelėmis ant CoB paviršiaus $\sim 4 \text{ nm}$ dydžio, naudojant 5 mmol l^{-1} Au citratinio komplekso tirpalą (pH 5,0) (pav. 34c, d).



34 pav. BH_4^- oksidacijos srovės tankio vertės smailėse **A0** (a, c) ir **A** (b, d) normalizuotos pagal Au įkrovas. Duomenys gauti iš 33 pav. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai gauti merkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 1 mmol l^{-1} Au chloridinį tirpalą (pH 1,8) (a, b) arba į 5 mmol l^{-1} Au citratinį kompleksą (pH 5) (c, d), t (min): 0,5 (raudona), 1 (mėlyna) ir 5 min (žalia).

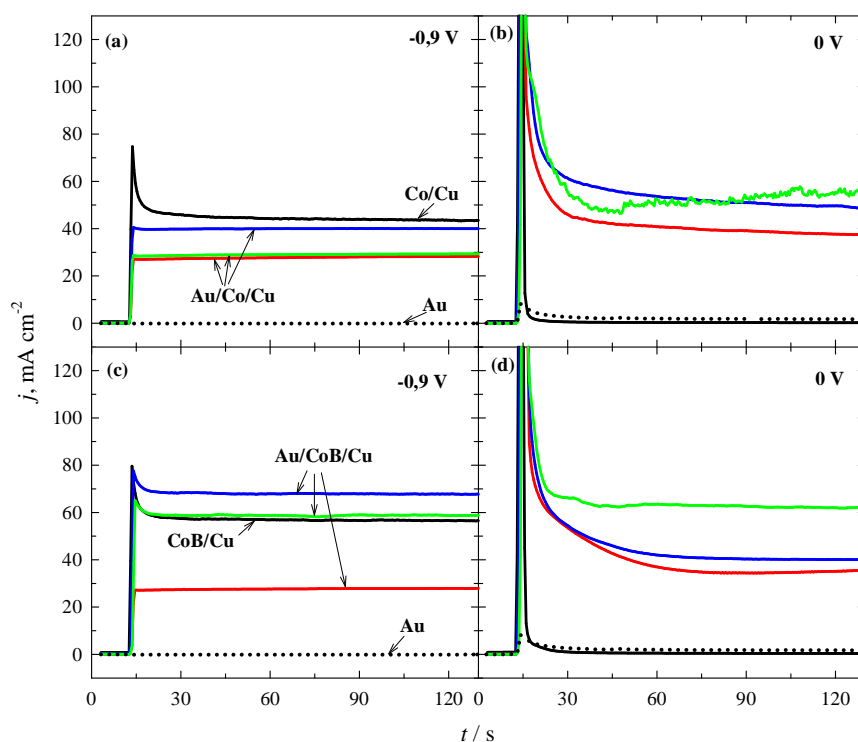
4.3.3. Katalizinių savybių borhidrido oksidacijos reakcijai tyrimas taikant chronoamperometrijos metodą

Tiriamų Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių aktyvumą borhidrido oksidacijos reakcijai patvirtino ir atlikti šių katalizatorių chronoamperometriniai tyrimai borhidrido tirpale, esant pastoviai potencialo vertei $-0,9$ V (atitinka vandenilio, susidariusio BH_4^- hidrolizės metu oksidaciją) arba 0 V (atitinka tiesioginę borhidrido oksidaciją). Iš 35 ir 36 pav. matyti, kad skirtingai suformuotų katalizatorių srovės tankių vertės laike stabilizuojasi ir išlieka pastovios. Šie chronoamperometrinių matavimų rezultatai sutampa su ciklinių voltamperogramų rezultatais.



35 pav. Au (taškinė linija), Co/Cu ir CoB/Cu (juoda linija), Au/Co/Cu (a, b), Au/CoB/Cu (c, d) chronoamperometrinės kreivės, užrašytos $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaBH}_4 + 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ tirpale, $T = 25^\circ\text{C}$, $E = -0,9$ V (a, c) ir 0 V (b, d), $t = 2$ min. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai, gauti įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 1 mmol l^{-1} Au chloridinį tirpalą (pH 1,8): $0,5$ min (raudona linija), 1 min (mėlyna linija) ir 5 min (žalia linija).

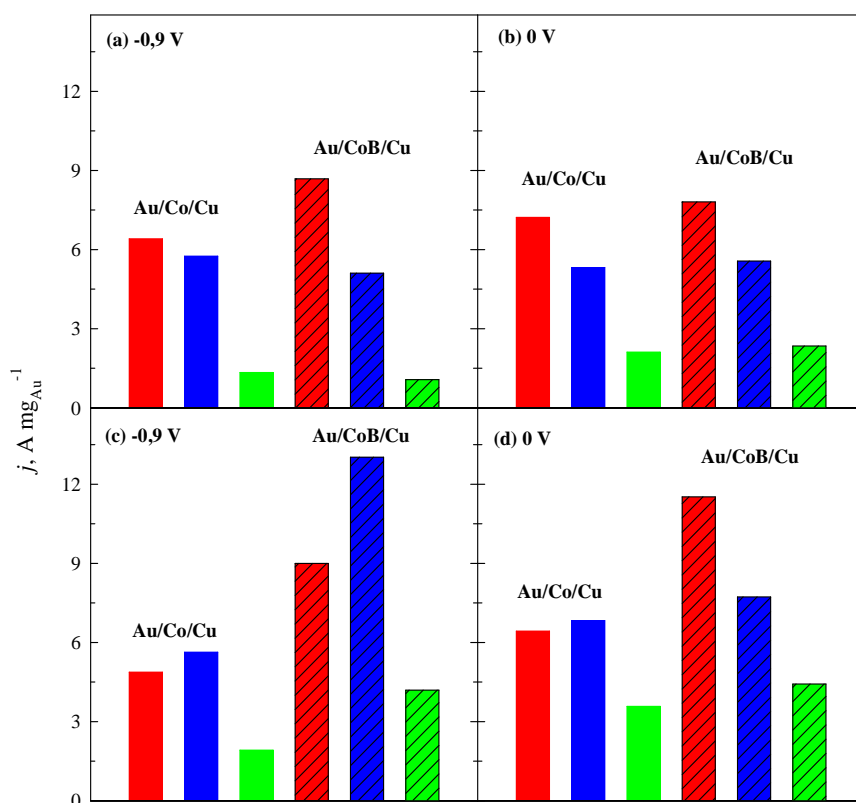
Pastebėta, kad Au/Co/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 9,3, 11,6 ir 36,1 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (35 pav. b) ir Au/CoB/Cu katalizatorių su nusodinto Au įkrova 8,0, 14,3 ir 44,2 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (35 pav. d) buvo gautos 260-320 ir 170 -280 kartų didesnės BH_4^- srovės už Co/Cu (35 pav. b) ir CoB/Cu (35 pav. d) ir 39-44 bei 36-60 kartų didesnės už gryno Au.



36 pav. Au (*taškinė linija*), Co/Cu ir CoB/Cu (*juoda linija*), Au/Co/Cu (a, b), Au/CoB/Cu (c, d) chronoamperometrinės kreivės, užrašytos 0,05 mol l⁻¹ NaBH₄ + 1 mol l⁻¹ NaOH tirpale, T = 25°C, E = -0,9 V (a, c) ir 0 V (b, d), t = 2 min. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai gauti, įmerkiant Co/Cu ir CoB/Cu elektrodus į 5 mmol l⁻¹ Au citratinį kompleksą (pH 5,0): 0,5 min (*raudona linija*), 1 min (*mėlyna linija*) ir 5 min (*žalia linija*).

Panašiai buvo pastebėta ir Au/Co/Cu su nusodinto Au įkrova 5,8, 7,1 ir 15,3 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ir Au/CoB/Cu su nusodinto Au įkrova 3,1, 5,2 ir 14,0 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (36 pav. b, d). Au/Co/Cu (36 pav. b) ir Au/CoB/Cu (36 pav. d) katalizatorių BH_4^- oksidacijos srovės 150- 200 ir 98-170 kartų yra didesnės už Co/Cu ir CoB/Cu ir 22-32 ir 21-36 už Au.

Reiktų pažymėti, kad suformuoti katalizatoriai su mažu Au kiekiu pasižymi geresniu kataliziniu aktyvumu borhidrido oksidacijos reakcijai. Lyginant katalizatorių aktyvumą tarpusavyje (34 pav. ir 37 pav.), didžiausiu kataliziniu aktyvumu ($A \text{ mg}_{\text{Au}}^{-1}$) tiesioginei borhidrido oksidacijai (smailė **A**) (pav. 37d) pasižymėjo taip pat Au/CoB/Cu katalizatorius su nusodinto aukso įkrova $3,1 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ ir su nusodintomis Au nanodalelėmis ant CoB paviršiaus $\sim 4 \text{ nm}$ dydžio, naudojant 5 mmol l^{-1} Au citratinio komplekso tirpalą (pH 5,0).



37 pav. BH_4^- srovės tankių vertės normalizuotos pagal nusodinto Au įkrovas. Duomenys gauti iš CA 35 ir 36 pav., $E = -0.9$ (a, c) ir 0 (b, d) V. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai buvo gauti merkiant Co/Cu ir CoB/Cu dangas į 1 mmol l^{-1} Au chloridinį tirpalą (pH 1,8) (a, b) arba į 5 mmol l^{-1} Au citratinį kompleksą (pH 5) (c, d): 0.5 min (*raudona*), 1 min (*mėlyna*) and 5 min (*žalia*).

Apibendrinant, galima pasakyti, kad taikant paprastus ir nesudėtingus cheminio metalų nusodinimo metodus, galima suformuoti efektyvius, stabilius Au/Co/Cu ir Au/Co/Cu katalizatorius su nusodinto Au įkrova nuo 3 iki 44 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Nanostruktūrizuoti Au/Co/Cu ir Au/Co/Cu katalizatoriai su nusodinto Au įkrova nuo 3 iki 44 $\mu\text{g cm}^{-2}$ pasižymi žymiai geresniu kataliziniu aktyvumu borhidrido oksidacijos reakcijai, lyginant su gryno Au ar Co/Cu ir CoB/Cu katalizatoriais. Chronoamperometriniai tyrimai taip pat patvirtino šių Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatorių aktyvumą borhidrido oksidacijos reakcijai. Todėl, nanostruktūrizuoti Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai yra perspektyvios medžiagos ir gali būti naudojami tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose.

IŠVADOS

Chemiškai nusodinant Co dangas glicininiuose tirpaluose reduktoriumi naudojant hipofosfitą:

1. Nustatyta, kad didinant tirpalų pH, CoP ir CoWP dangų nusėdimo greitis ir P kiekis dangose didėja, o didinant volframoto koncentraciją, kobalto dangų nusėdimo greitis ir P kiekis dangose mažėja. Parinkus tinkamas sąlygas buvo gautos kokybiškos kobalto dangos, į kurias patenka nuo 2,9 iki 6,3 at.% P ir nuo 3 iki 5 at.% W.
2. Ištirtas buferuojančių rūgščių tinkamumas kobaltavimo tirpaluose. Boro rūgštis ir sočiosios dikarboninės rūgštys gerina tirpalų buferines savybes, pagreitina kobalto dangų nusėdimą ir didina fosforo kiekį jose. Tirpalų buferinės savybės gerėja augant $-CH_2-$ grupių skaičiui dikarboninės rūgšties grandinėje.
3. XRD ir XPS tyrimai parodė, kad plonos CoWP dangos nusodintos glicininiame tirpale yra tinkamas barjeras, įgalintis išvengti Cu atomų migracijos į ribojančius sluoksnius.

Chemiškai nusodinant Co dangas glicininiuose tirpaluose reduktoriumi naudojant morfolino boraną:

4. Santykinai žemoje temperatūroje (30 °C) galima gauti ir praktiškai grynas kobalto dangas, neturinčias boro, ir dangas, į kurias patenka iki 13 at.% boro.
5. Nustatyta, kad kobalto dangose gali būti dvi boro atmainos: elementinis boras (ryšio energija 187,7 eV) ir boras deguoniniuose junginiuose (ryšio energija 193 eV).

6. Nustatyta, kad nusodinant kobalto dangas, glicino koncentracijos didinimas kobaltavimo tirpaluose sumažina neproduktyvų morfolino borano sunaudojimą.
7. Au/Co/Cu ir Au/CoB/Cu katalizatoriai su nusodinto Au įkrova nuo 3 iki $44 \mu\text{g cm}^{-2}$ bei $\sim 4\text{-}50$ nm dydžio nusodinto Au nanadalelėmis pasižymi didesniu elektrokataliziniu aktyvumu borhidrido oksidacijos reakcijai, lyginant su masyvaus Au, Co/Cu ir CoB/Cu elektrodais, ir gali būti naudojami tiesioginiuose borhidrido kuro elementuose.
8. Nustatyta, kad didžiausiu kataliziniu aktyvumu borhidrido oksidacijos reakcijai pasižymi Au/CoB/Cu katalizatorius, kai nusodinto aukso įkrova yra $3,1 \mu\text{g Au cm}^{-2}$ ir Au dalelių dydis yra ~ 4 nm.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Brenner, G. Riddell. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37** (1946) 31; **39** (1947), 385; *Proc. Amer. Electroplat. Soc.*, **34**, (1947) 156; *pat. JAV*, № 2.532.284 (1950); *Plating*, **33** (1946) 16; **34** (1947) 154.
2. К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Садаков, В. П. Моисеев, М. В. Иванов. *Физико-химические основы процесса химического кобальтирования*, Наука, Москва (1974).
3. К. М. Горбунова, А. А. Никифорова. *Физико-химические основы процесса химического никелирования*, АН СССР, Москва (1960).
4. L. Cadorna, P. Cavallotto, G. Salvago. *Electrochim. Metallorum*. **1** (1966) 177.
5. O. Takano, S. Masai, S. Ishibashi. *J. Metal. Finish. Soc. Japan* **18**, (1967) 180.
6. Y. Moradzadeh. *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 891.
7. Б. Я. В. Казначей, М. А. Шувалова, Т. И. Соловьева. *Нанесение металлических покрытий методом химического восстановления*. Ленинград, ЛДНТИ (1965).
8. O. Takano, S. Iosida, S. Ishibashi. *J. Metal. Finish. Soc. Japan* **18** (1967) 99.
9. J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis. *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 547.
10. O. Takano, S. Iosida, S. Ishibashi. *J. Metal. Finish. Soc. Japan* **17** (1966) 299.
11. Е. И. Саранов, Н. К. Буламов, С. Г. Мокрушин. *Известия ВУЗ. Химия и химич. Технология* **10** (1967) 403.
12. H. Matsuda, O. Takano. *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 183.
13. А. М. Луныцкас, Г. И. Розовский, А. И. Савицкас. *ЖПХ* **48** № 8 (1975) 1703.
14. R. K. Tarozaitė, A. M. Luneckas. *Lietuvos TSR MA Darbai, B serija* **4(155)** (1986) 3.

15. И. К. Гянутене, А. М. Луныцкас. *Защита металлов* **24** (1988) 687.
16. R. Tarozaitė, J. Butkevičius. *Chemija* **3** (1996) 22.
17. R. Tarozaitė, J. Butkevičius. *Chemija* **2** (1995) 8.
18. W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, W. J. Chen. *J. Electrochem. Soc.* **151**(10) (2004) 680.
19. В.П. Мойсеев, Г. А. Садаков, К. М. Горбунова. *ЖФХ* **42** (1968) 2751.
20. K. Aoki, S. Ishiki, S. Ishibashi. *J. Metal. Finish. Soc. Japan* **19** (1968) 301.
21. С. А. Шасова, С. А. Андреева, Н. В. Королева. *Защита металлов* **3** (1967) 744.
22. R. D. Fisher, D. E. Kooptan. *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 263.
23. R. D. Fisher, W. H. Chilton. *Plating* **54** (1967) 537.
24. R. D. Fisher, W. H. Chilton. *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 485.
25. O. S. Edwards, H. Lipson. *J. Inst. Metal.* **69** (1943) 177.
26. J. S. Junge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis, G. Bate. *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 681.
27. D. E. Speliotis, J. S. Junge, J. R. Morrison. *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1157.
28. M. G. Miksic, R. T. Travieso, A. Arcus, R. H. Wright. *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 360.
29. U. Admon, A. Bar-Or, D. Treves. *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 2300.
30. J. S. Junge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis, J. K. Depen. *Plating* **54** (1967) 533.
31. G. Hughes. *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 5306.
32. M. Schlesinger, X. Meng, W. T. Evans, D.A. Saunders, W.P. Kampert. *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1706.
33. H. Mirzamaani, L. Romankiw, C. McGrath, J. Karasinski, J. Mahlke, C. N. Anderson. *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2813.
34. V. Morton, R. Fisher. *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 188.
35. G. Jones, M. Aspland. *Phys. Status Solid. A* **11** (1982) 637.

36. T. Osaka, T. Homma, K. Inoue, Y. Yamazaki, T. Namikawa. *J. Magn. Soc. Jpn.* **13** (1989) 779.
37. C. Byun, G. C. Rauch, D. J. Young, C. A. Kepper. *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5575.
38. H. Matsuda, O. Takano, H. Gohoku, P. J. Grundy. *J. Magn. Mater.* **110** (1992) 227.
39. R. Tarozaitė, M. Kurtinaitienė, A. Džiūvė, Z. Jusys. *Surf. Coat. Technol.* **115** (1999) 57.
40. C. H. de Minjer, A. Brenner. *Plating* **44** (1957) 1297.
41. J. Kivel, F. C. Albers, D. A. Olsen, R. E. Johnson. *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 1235.
42. R. M. Lukes. *Plating*. **51** (1964) 969.
43. *Electroless plating: Fundamentals and Applications*, Eds. G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando (1990).
44. М. Шалкаускас, А. Вашкялис. *Химическая металлизация плазмасс, Химия*, Ленинград (1985).
45. *Plastics Finishing and decoration*. Ed. D. Satas, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1986).
46. *Coatings Technology Handbook*, Ed. A. A. Traton, 3rd, Taylor & Francis Group (2006).
47. S. L. Cheng, T. L. Hsu, T. Lee, S. W. Lee, J. C. Hu, L. T. Chen. *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 732.
48. J. E. A. M. Van Den Meerakker. *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 395.
49. А. А. Сутягина, К. М. Горбунова, М. П. Глазунов. *Докл. АН СССР* **147** (1962) 1133.
50. А. А. Сутягина, К. М. Горбунова, М. П. Глазунов. *ЖФХ* **37** (1963) 2022.
51. W. Franke, J. Monch. *Ann. Chim.* **550** (1942) 1.
52. З. З. Юсис, Ю. Ю. Ляуконис. *ЖНХ* **34** (1989) 337.

53. З. З. Юсис, Ю. Ю. Ляконис, Ю. И. Лянкаитене, А. М. Луныцкас. *Защита металлов* **24** (1988) 843.
54. O. Takano, K. Deguti, S. Ishibashi. *J. Metal Finish. Soc. Japan.* **18** (1967) 46.
55. G. W. Lawless, R. D. Fisher. *Plating* **54** (1967) 709.
56. Mahbur R. Khan, E. L. Nicholson. *J. Magn. Magn. Mater.* **54** (1986) 1654.
57. A. Luneckas, M. Šalkauskas, R. Tarozaitė. *Lietuvos TSR MA Darbai, B serija* **4(155)** (1986) 3.
58. M. R. Khan, J. I. Lee. *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 4028.
59. I. Žitkevičiūtė, R. Tarozaitė, F. Frolova. *Chemija* **3(182)** (1991) 104.
60. R. Tarozaitė, A. Luneckas. *Chemija* **2** (1993) 81.
61. R. Tarozaitė, Z. Jusys. *Chemija* **10** (1999) 5.
62. T. S. N. Sankara Narayanan, S. Selvakumar, A. Stephen. *Surf. Coat. Technol.* **172** (2003) 298.
63. W. L. Liu, W. J. Chen, T. K. Tsai, S. H. Hsieh, S. Y. Chang. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 3843.
64. H. Matsubara, A. Yamada. *J. Electrochem. Soc.* **141(9)** (1994) 2386.
65. R. Tarozaitė, G. Stalnionis, A. Sudavičius, M. Kurtinaitienė. *Surf. Coat. Technol.* **138** (2001) 61.
66. T. Homma, M. Suzuki, T. Osaka. *J. Electrochem. Soc.* **145(1)** (1998).
67. C. Y. Lee, K. L. Lin. *Thin Solid Films* **239** (1994) 93.
68. E. J. O'Sullivan, A. G. Schrott, M. Paunovic, C. J. Sambucetti, J. R. Marino, P. J. Bailey, S. Kaja, K. W. Semkow. *IBM J. Res. Dev.* **42** (1998) 607.
69. F. Pearlstein, R. F. Weightman. *Plating* **54** (1967) 714; pat JAV. № 3.578.468 (1968).
70. Г. А. Садаков, А. А. Никифорова. *Авт. свид. СССР* , № 185 179; Бюлл. № 24 (1969).
71. А. А. Бабад-Захряпин, Ю. Ф. Березкина. *Ж. структ. химии* **4** (1963) 346.

72. D. A. Shiskov, E. Koleva. *C. r. Akad. Bulg. Sci.* **17** (1964) 909.
73. T. Inni. *J. Metal Finish. Soc. Japan* **9** (1958) 288.
74. Г. А. Садаков, В. П. Моисеев, К. М. Горбунова. *ЖФХ.* **42** (1973) 3025.
75. Ю. М. Полукаров, Л. Н. Расторгуев, И. Г. Шевкун. *ЖФХ.* **36** (1962) 1299.
76. Y. Shacham-Diamand, S. Lopatin. *Microelectron. Eng.* **37/38** (1997) 77.
77. C.-H. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, C. Sambucetti, A. K. Stamper, A. Domenicucci, X. Chen. *Microelectron. Eng.* **70** (2003) 406.
78. G. S. Chen, S.T. Chen, R. F. Louh, T. J. Yang, C. K. Lin. *Electrochem. Solid State Lett.* **7** (2004) C17.
79. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand. *Appl. Surf. Sci.* **212-213** (2003) 367.
80. S. T. Chen, G. S. Chen. *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) D99.
81. S. Armyanov, E. Valova, A. Franquet, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, D. Kovacheva, D. Tatchev, Ts. Vassilev. *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C612.
82. Y. Sverdlov, V. Bogush, Y. Shacham-Diamand. *Microelectron. Eng.* **83** (2006) 2243.
83. T. Osaka, H. Matsubara, T. Homma, S. Mitamura, K. Noda. *Jap. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1939.
84. R. Tarozaitė, G. Stalnionis, A. Sudavičius, M. Kurtinaitienė. *Surf. Coat. Technol.* **161** (2002) 150.
85. J. J. Valsiūnienė, A. J. Prokopčik. *Lietuvos TSR MA Darbai, B serija* **1 (68)** (1972) 19.
86. М. В. Иванов, В. П. Моисеев, К. М. Горбунова. „Нанесение металлических покрытий на металлические и не металлические подложки“ Киев, КДНТП, (1972).
87. К. М. Горбунова, М. В. Иванов, А. А. Никифорова. *Защита металлов* **6** (1970) 522.

88. K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov, V. P. Moisejev. *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 613.
89. T. Sato, E. Sato, M. Matsuoka, C. Iwakura. *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 559.
90. Y. Sverdlov, Y. Shacham-Diamand. *Microelectron. Eng.* **70** (2003) 512.
91. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5508.
92. Y. Sverdlov, V. Bogush, H. Einati, Y. Shacham-Diaman. *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C631.
93. H. Nakano, T. Itabashi, H. Akahoshi. *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C163.
94. Y. Shacham-Diamand, Y. Sverdlov, V. Bogush, R. Ofek-almog. *J. Solid. State Electrochem.* **11** (2007) 929.
95. S. Y. Chang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. H. Shih, M. H. Tsai, S. L. Shue, C. H. Yu, M. S. Liang. *Thin Solid Films* **515** (2006) 1107.
96. S. Y. Chang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. H. Shih, S. L. Shue. *J. Electrochem. Soc.* **155**(1) (2008) D62.
97. C. Rayment, S. Sherwin, *Introduction to Fuel Cell*, University of Notre Dame, USA, (2003) 156.
98. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd. (2003) 433.
99. *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, West Virginia (2004) 427.
100. D. M. F. Santos, C.A.C. Sequeira. *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6775.
101. D. Milčius. *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje*. VšĮ Šiaulių universiteto leidykla (2007) 196.
102. V.C. Kong, F.R. Foulkes, D.W. Kirk, J.T. Hinatsu. *Int. J. Hydrogen Energy* **24** (1999) 665.
103. J.H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed. *Chem. Rev.*, **85** (1985) 51.
104. C. Celik, F. G. B. San, H. I. Sarac. *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2012) 8678.

105. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A398.
106. A. Verma, S. Basu. *J. Power Sources* **145** (2005) 282.
107. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3097.
108. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda. *J. Power Sources* **126** (2004) 28.
109. X. Geng, H. Zheng, W. Ye, Y. Ma, H. Zhong. *J. Power Sources* **185** (2008) 627.
110. G. Rostamikia, M. J. Janik. *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1175.
111. C. Celik, F. G. B. San, H. I. Sarac. *J. Power Sources* **195** (2012) 2599.
112. E. L. Gyenge. *Electrochim. Acta* **49** (2004) 965.
113. M. H. Atwan, Ch. L. B. Macdonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge. *J. Power Sources* **158** (2006) 36.
114. R. Jasinski. *Electrochem. Technol.* **3** (1965) 40.
115. M. E. Indig, R. N. Snyder. *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 1104.
116. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, S. Sharp-Goldman, M. Binder. *J. Power Sources.* **84** (1999) 130.
117. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda. *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A868.
118. C. P. Poncede Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman. *J. Power Sources* **155** (2006) 172.
119. A. Verma, S. Basu. *J. Power Sources* **174** (2007) 180.
120. E. L. Gyenge, M. H. Atwan, D. O. Northwood. *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A150.
121. J. I. Martins, M. C. Nunes. *J. Power Sources* **175** (2008) 244.
122. C. Celik, F. G. Boyaci, H. I. Sarac. *J. Power Sources* **185** (2008) 197.
123. C. Celik, F. G. Boyaci, H. I. Sarac. *J. Power Sources* **195** (2010) 2599.
124. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, Ph. Capron, A. Martinent-Beaumont. *J. Power Sources* **176** (2008) 287.
125. U. B. Demirci. *J. Power Sources* **172** (2007) 676.
126. G. Rostamikia, M. J. Janik. *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009).

127. P. He, Y. Wang, X. Wang, F. Pei, H. Wang, L. Liu, L. Yi. *J. Power Sources* **194** (2011) 1042.
128. H. Cheng, K. Scott. *J. Electroanal. Chem.* **596** (2006) 117.
129. E. Antolini, E. R. Gonzalez. *Solid Stat Ionics* **180** (2009) 746.
130. M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard. *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2212.
131. J.A. Gardiner, J.W. Collat. *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1692.
132. J.A. Gardiner, J.W. Collat. *Inorg. Chem. Soc.* **4** (1965) 1208.
133. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Jagminienė, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaitytė, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, E. Norkus. *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 14232.
134. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. *J. Power Sources* **185** (2008) 1257.
135. G. J. Wang, Y.Z. Gao, Z. B. Wang, C. Y. Du, J. J. Wang, G. P. Yin. *J. Power Sources* **195** (2010) 185.
136. R. X. Feng, H. Dong, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang. *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 4544.
137. D. Miliuskas, R. Tarozaitė, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė. *Materials Science – Medžiagotyra* **14** (2008) 20.
138. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos. *Catal. Today.* **170** (2011) 126.
139. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. E. Moulder et al. *Handbook of X- ray photoelectron spectroscopy*, Perkin – Elmer corporation, Minnesota (1978) 190.
140. Internetinė prieiga: <http://srdata.nist.gov/xps/>. Žiūrėta 2014 03 07.
141. T. Homma, A. Tamaki, H. Nakai and T. Osaka. *J. Electroanal. Chem.* **559** (2003) 131.
142. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, Direct borohydride fuel cells. *J. Power Sources.* **155** (2006) 172.
143. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder. *J. Power Sources* **84** (1999) 130.

144. M. V. Mirkin and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **63** (1991) 532.
145. L. D. Burke and M.M. Murphy, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 88.
146. M. V. Mirkin, A. J. Bard. *Anal. Chem.* **63** (1991) 532.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA

Moksliniai straipsniai:

1. R. Tarozaitė, **Z. Sukackienė**, A. Sudavičius, R. Juškėnas, A. Selskis, A. Jagminienė, E. Norkus. “*Application of glycine containing solutions for electroless deposition of Co-P and Co-W-P films and their behavior as barrier layers*”. Materials Chemistry and Physics **117**, N 1 (2009) 117-124.
2. R. Tarozaitė, A. Sudavičius, **Z. Sukackienė**, E. Norkus. “*Electroless cobalt deposition in the glycinate solution using morpholine borane as a reducing agent*”. Transactions of the Institute of Materials Finishing **92**, N 3 (2014) 146-152.

Recenzuota konferencijų medžiaga:

1. **Z. Sukackienė**, A. Balčiūnaitė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė - Tamašiūnaitė, E. Norkus. “*Investigation of borohydride oxidation on nanostructured Au/Co surface*”. Chemistry and Chemical Technology of Inorganic Materials. Kaunas (2013) 26.
2. **Z. Sukackienė**, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, E. Norkus “*Development of new nanostructured Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic activity*”. ECS Transaction from the ECSEE “Electrochemical Conference of energy & the Environment”. Shanghai, China (2014) (spaudoje).

KONFERENCIJOS

1. **Z. Sukackienė**, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, E. Norkus. „*Development of new nanostructured Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic activity*“ (2014) “Electrochemical Conference of Energy & the Environment”. Shanghai, China (2014) 31. Žodinis pranešimas.
2. **Zita Sukackienė**. „*Cheminis kobalto dangų nusodinimas glicininiuose tirpaluose naudojant reduktoriumi morfolino boraną*“. LMA III jaunųjų mokslininkų konferencija “Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai”. Vilnius (2013) 16. Žodinis pranešimas.
3. **Zita Sukackienė**. „*Co-P ir Co-P-W lydinių nusodinimas siekiant sukurti variui barjerinį sluoksnį*“. 1 - oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencijos pranešimų medžiaga. Vilnius (2010) 9. Žodinis pranešimas.
4. **Z. Sukackienė**, R. Tarozaitė “*Studies of morpholine borane catalytic consumption in electroless cobalt plating solutions*”. 11th International Conference of Lithuania's Chemists. Vilnius (2013) P50.
5. **Z. Sukackienė**, A. Balčiūnaitė, A.Selskis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus “*Formation of effective nanostructured Au/CoB/Cu catalysts and studies of their catalytic properties towards borohydride oxidation*”. 15-th International Conference-School Advanced Materials and Technologies. Palanga (2013) 56.

6. **Z. Sukackienė**, A. Balčiūnaitė, A. Selskis, L. Tamašauskaitė – Tamašiūnaitė, E. Norkus. „*Investigation of borohydride oxidation on nanostructured Au/Co surface*”. Respublikinė konferencija “ Chemija ir cheminė technologija”. Kaunas (2013) 26.

7. R. Tarozaitė, **Z. Sukackienė**, A. Sudavičius. „*Electroless deposition of Co-P and Co-W-P films from glycine containing solutions as barrier layers against Cu diffusion*“. 9-th conference of Lithuanian chemists „Chemistry 2009” dedicated for 110th anniversary of academician Juozas Matulis. Vilnius (2009) 83.

8. **Z. Jasinskaitė (Sukackienė)**, R. Tarozaitė, A. Sudavičius, E. Norkus. „*Electroless deposition of CoP and CoPW coatings in glycinate solutions*“. 8th conference of Lithuanian chemists „Chemistry 2007” dedicated for 210 anniversary of Faculty of Chemistry of Vilnius University. Vilnius (2007) 52.

PADĖKA

Dėkoju savo darbo vadovui prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vertingas konsultacijas, patarimus ir vadovavimą rengiant disertacinį darbą.

Nuoširdžiai dėkoju mokslinei konsultantei dr. Rimai Tarozaitėi už visokeriopą pagalbą ir patarimus vykdant tyrimus bei ruošiant disertaciją.

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

Dėkoju prof. habil. dr. Juškėnui už atliktus XRD tyrimus.

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui už atliktus AFM bei SEM tyrimus.

Dėkoju dr. A. Sudavičiui už atliktus XPS tyrimus.

Noriu padėkoti dr. L. Tamašauskaitei Tamašiūnaitei už galimybę atlikti elektrocheminius matavimus.

Taip pat dėkoju A. Balčiūnaitei už kasdienę pagalbą ir vertingus patarimus.

Padėka visam katalizės skyriaus kolektyvui už pagalbą ir palaikymą visus studijų metus.