UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 544.653.1:546:620.3(043)

MÎRZAC VIORICA

EFECTE DIMENSIONALE ALE VITEZEI DE COROZIUNE ÎN OBȚINEREA ELECTROCHIMICĂ A NANOMATERIALELOR

144.02. ELECTROCHIMIE

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific: DICUSAR Alexandr
membru corespondent,
doctor habilitat în științe chimice,
profesor universitar

Autor: MÎRZAC Viorica

CHIȘINĂU, 2024

© Mîrzac Viorica, 2024

CUPRINS

ADNOTARE..... 5
АННОТАЦИЯ..... 6
ANNOTATION..... 7
LISTA ABREVIERILOR..... 8
LISTA TABELELOR..... 9
LISTA FIGURILOR..... 10
INTRODUCERE..... 17
1. EFECTE DIMENSIONALE ÎN ELECTROCHIMIE ȘI IMPLICAȚIILE LOR ASUPRA NANOMATERIALELOR ȘI PROCESELOR ELECTROCHIMICE 22
1.1. Efecte dimensionale în electrochimie 22
1.2. Obținerea nanomaterialelor prin metode electrochimice 31
1.3. Electrodepunerea și coroziunea cuprului în soluții de electroliți 37
1.3.1. Electrosinteza cuprului din electrolitul pirofosfat 37
1.3.2. Specificul coroziunii cuprului în soluții de electroliți 41
1.4. Electrodepunerea și coroziunea acoperirilor nanocristaline ale wolframului cu metale din familia fierului 43
1.4.1. Obținerea electrochimică a depunerilor W cu metale din familia Fe 44
1.4.2. Coroziunea depunerilor nanocristaline ale W cu metale din familia Fe 46
1.5. Rolul coroziunii în sinteza electrochimică a nanomaterialelor 50
1.6. Concluzii la capitolul 1 51
2. MATERIALE ȘI METODE 53
2.1. Materiale și caracteristica lor 53
2.2. Determinarea vitezei de depunere și compoziția acoperirii 58
2.3. Teoria cinetică a coroziunii și posibilitățile ei în descrierea proceselor de coroziune a nanomaterialelor 60
2.4. Cercetarea coroziunii prin spectroscopia de impedanță electrochimică 62
2.5. Concluzii la capitolul 2 63
3. EFECTUL DIMENSIONAL AL VITEZEI DE COROZIUNE A CUPRULUI 64
3.1. Evaluarea potențialului de coroziune a cuprului în condițiile sintezei template cu impuls și a probelor masive 64
3.1.1. Studiul probelor masive de cupru 64
3.1.2. Cercetarea coroziunii ansamblurilor de nanofire de cupru 66

3.2. Influența oxigenului în procesul de coroziune a cuprului în probe masive și în ansambluri de nanofire 72
3.2.1. Evaluarea potențialului staționar 72
3.2.2. Spectre de impedanță electrochimică ale probelor masive 73
3.2.3. Spectre de impedanță electrochimică ale ansamblurilor de nanofire de cupru 81
3.3. Cercetarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului prin spectre de impedanță electrochimică 85
3.4. Investigații voltametrice ale efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului 90
3.5. Concluzii la capitolul 3 101
4. EFECTUL DIMENSIONAL MACROSCOPIC AL VITEZEI DE COROZIUNE A DEPUNERILOR NANOCRISTALINE ALE WOLFRAMULUI CU FIERUL..... 104
4.1. Efectul dimensional al vitezei de depunere a acoperirilor Co-W prin „codepunere indusă” 104
4.2. Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W 109
4.3. Dependența densității curentului de coroziune de densitatea volumetrică de curent 115
4.4. Natura efectului dimensional macroscopic al coroziunii acoperirilor Fe-W 118
4.5. Efectul dimensional macroscopic al proprietăților ca bază în transferul rezultatelor cercetării de laborator spre studii la scară largă a aplicațiilor practice 120
4.6. Concluzii la capitolul 4 121
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI 123
BIBLIOGRAFIE 125
ANEXE 146
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII 147
CURRICULUM VITAE 148
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE 150

ADNOTARE

Mîrzac Viorica, „Efecte dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor”, teză de doctor în științe chimice, la specialitatea 144.02. Electrochimie, Chișinău, 2023.

Structura tezei: Teza este scrisă în limba română, este formată din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, și lista lucrărilor citate. Lucrarea conține 108 pagini text de bază, 68 figuri, 10 tabele, o anexă, bibliografie, care cuprinde 193 referințe. Rezultatele obținute au fost publicate în 15 lucrări științifice, inclusiv: 6 articole și 9 rezumate la conferințe.

Cuvinte-cheie: efecte dimensionale în electrochimie, potențial de coroziune, viteza de coroziune, coroziune cu depolarizare de oxigen.

Scopul lucrării a constatat în studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune în obținerea ansamblului de nanofire de cupru în baza cercetării coroziunii microelectrozilor în electrolitul pirofosfat și în soluții care modelează mediul coroziv, cercetarea coroziunii acoperirilor nanocristaline ale fierului cu wolframul, obținute în condițiile „codepunerii induse” din electrolitul citrat și a efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului Fe-W.

Obiectivele cercetării: obținerea ansamblului de nanofire de cupru în porii membranelor de oxid de aluminiu cu diferite dimensiuni din electrolitul pirofosfat și cercetarea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului; cercetarea influenței oxigenului dizolvat în procesul de coroziune a cuprului; investigarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului pe exemplul microelectrozilor cu disc; obținerea acoperirilor nanocristaline Fe-W și cercetarea dependenței vitezei de coroziune a aliajului de suprafața electrodului și de volumul electrolitului; studiul cauzei efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W.

Noutatea și originalitatea științifică: a fost arătat, pe exemplul ansamblului de nanofire de cupru și a microelectrozilor cu disc, că viteza de coroziune este dimensional dependentă, iar cauza este prezența limitărilor de difuzie pentru oricare dintre etapele cuplate a proceselor de electrod, de ionizare anodică a metalului sau de reducere a oxidantului. A fost arătat că viteza de coroziune a aliajului nanocristalin Fe-W depinde de suprafața electrodului și densitatea volumetrică de curent la obținerea lui. A fost determinat că efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajelor Fe-W se datorează formării peliculei de oxid în stratul superficial al acoperirilor.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: Stabilirea dependenței vitezei de coroziune a aliajului nanocristalin Fe-W de suprafața electrodului și densitatea volumetrică de curent la obținerea lui a condus la depistarea efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului, care se datorează formării peliculei de oxid în stratul superficial al acoperirilor și care este un factor ce determină condițiile de direcționare *a* rezultatelor cercetării de laborator la tehnologia industrială.

Semnificația teoretică: s-a arătat prezența efectului dimensional al vitezei de coroziune în intervalul de microni a dimensiunilor suprafeței electrodului, iar cauza efectului dimensional este prezența limitărilor de difuzie pentru etapele proceselor de electrod; s-a demonstrat că rolul determinant asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W revine suprafeței pe care se efectuează depunerea, în special, influența ei asupra vitezei de coroziune, fenomen care a fost numit efect dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

Valoarea aplicativă efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W este un factor major în transferul testelor de laborator către tehnologia industrială. Transferul procesului de electrodepunere este posibil, menținând constantă densitatea volumetrice de curent.

Implementarea rezultatelor științifice: unele rezultate ale tezei au fost folosite ca material didactic la disciplina „Metode fizico-chimice de analiză” la programul de studii Farmacie al USMF „Nicolae Testemițanu”.

АННОТАЦИЯ

Мырзак Виорика, «Размерные эффекты скорости коррозии при электрохимическом получении наноматериалов», диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, специальность 144.02. Электрохимия, Кишинёв, 2023.

Структура диссертации: Диссертация написана на румынском языке, состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, и списка цитируемой литературы. Работа содержит 108 страниц текста, 68 рисунков, 10 таблиц, 1 приложение, список литературы, включающий 193 источника. Полученные результаты опубликованы в 15 научных работах, в том числе: 6 статьей и 9 тезисов, представленных на конференциях.

Ключевые слова: размерные эффекты в электрохимии, коррозионный потенциал, скорость коррозии, коррозия с кислородной деполяризацией.

Цель работы состояла в изучении размерного эффекта скорости коррозии при получении ансамбля медных нанопроводов на основе исследования коррозии микроэлектродов в пирофосфатном электролите, а также в растворах, моделирующих коррозионную среду, исследование коррозии нанокристаллических покрытий железа с вольфрамом, полученных в условиях «индуцированного соосаждения» из цитратного электролита, и макроскопического размерного эффекта скорости коррозии сплава Fe-W.

Задачи исследования: получение ансамбля медных нанопроводов в порах мембран из оксида алюминия разного размера из пирофосфатного электролита и исследование зависимости скорости коррозии от площади электрода; исследование влияния растворенного кислорода на коррозию меди; исследование размерного эффекта скорости коррозии меди на примере дисковых микроэлектродов; получение нанокристаллических покрытий Fe-W и исследование зависимости скорости коррозии сплава от площади электрода и объема электролита; исследование причин макроскопического размерного эффекта скорости коррозии нанокристаллических покрытий Fe-W.

Научная новизна и оригинальность: показано на примере ансамбля нанопроводов меди и дисковых микроэлектродов, что скорость коррозии является размерно-зависимой и это объясняется наличием диффузионных ограничений электродного процесса одной из сопряженных стадий, анодного растворения металла или восстановления окислителя. Показано, что скорость коррозии сплава Fe-W зависит от площади электрода и объемной плотности тока. Установлено, что макроскопический размерный эффект скорости коррозии сплава Fe-W обусловлен образованием оксидной пленки в поверхностном слое покрытий.

Результаты, способствующие решению важной научной задачи: установление зависимости скорости коррозии нанокристаллических покрытий Fe-W от площади электрода и объемной плотности тока привело к обнаружению макроскопического размерного эффекта скорости коррозии сплава, который обусловлен образованием оксидной пленки в поверхностном слое покрытий и является одним из факторов, определяющий условия переноса результатов испытаний в промышленную технологию.

Теоретическая значимость: показано наличие размерного эффекта скорости коррозии в микронном диапазоне размеров поверхностей, причиной которого являются диффузионные ограничения стадий электродных процессов; показано, что определяющую роль скорости коррозии покрытий Fe-W выполняет площадь поверхности электрода, и именно она обуславливает макроскопический эффект скорости коррозии.

Практическое значение: макроскопический размерный эффект скорости коррозии покрытий Fe-W, является основным фактором переноса лабораторных испытаний к промышленной технологии. Перенос процесса электроосаждения возможен при сохранении постоянной объемной плотности тока.

Внедрение научных результатов: некоторые результаты диссертации были использованы в качестве дидактического материала по дисциплине «Физико-химические методы анализа» в учебной программе «Фармация» ГУМФ «Николае Тестемицану».

ANNOTATION

Mirzac Viorica, „Size effects of corrosion rate in electrochemical synthesis of nanomaterials", PhD thesis in Chemistry, speciality 144.02. Electrochemistry, Chisinau, 2023.

Thesis structure: The thesis is written in Romanian and comprises an introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, and bibliography. The work consists of 108 main text pages, 68 figures, 10 tables, 1 annexe and 193 references. The obtained results have been published in 15 scientific papers, including: 6 articles and 9 conferences abstracts.

Keywords: size effects in electrochemistry, corrosion potential, corrosion rate, oxygen depolarization corrosion.

The aim of the thesis: the study of the size effect of corrosion rate in obtaining copper nanowire arrays, using microelectrode corrosion research in pyrophosphate electrolyte and solutions simulating the corrosive environment; the investigation of the corrosion of nanocrystalline iron coatings with tungsten, obtained under „induced codeposition" conditions from the citrate electrolyte, and the macroscopic size effect of the corrosion rate of the Fe-W alloy.

Research objectives: obtaining a copper nanowire array within the pores of aluminium oxide membranes of varying sizes from the pyrophosphate electrolyte; exploring the dependency of corrosion rate on the electrode surface; investigating the impact of dissolved oxygen on the corrosion process of copper; examining the size effect of copper corrosion rate using microelectrodes as a representative example; obtaining Fe-W nanocrystalline coatings and exploring the dependency of the corrosion rate of the alloy to both the electrode surface and the electrolyte volume; unravelling the cause of the size effect of the corrosion rate observed in nanocrystalline Fe-W deposits.

Scientific novelty and originality: It has been demonstrated, using the example of the ensemble of copper nanowires and disc microelectrodes, that the corrosion rate is dependent on dimensions, attributed to the presence of diffusion limitations for any of the coupled stages of electrode processes, such as the anodic metal ionization or oxidant reduction. It has been shown that the corrosion rate of the nanocrystalline Fe-W alloy depends on both the electrode surface and the volumetric current density during its production. It has been determined that the macroscopic size effect of the corrosion rate in Fe-W alloys is due to the formation of an oxide film in the superficial layer of the coatings.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: Establishing the dependency of the corrosion rate of the nanocrystalline Fe-W alloy on the electrode surface and the volumetric current density during its production led to identifying the macroscopic size effect on the corrosion rate of the alloy. This effect arises from the formation of an oxide film within the superficial layer of the coatings, acting as a decisive factor in directing laboratory research outcomes toward industrial technological advancements.

Theoretical significance: lies in revealing the presence of the size effect on the corrosion rate within the micron range of electrode dimensions. This size effect is attributed to diffusion limitations in the electrode processes. It was established that the primary determinant of the corrosion rate of Fe-W coatings is the surface on which the deposition occurs. Specifically, its influence on the corrosion rate has been named the macroscopic size effect on the corrosion rate.

Applicative value: macroscopic size effect on the corrosion rate of nanocrystalline Fe-W coatings is a significant factor in transitioning laboratory tests to industrial technology. The transfer of the electrodeposition process is achievable while maintaining a constant volumetric current density.

Implementation of the scientific results: several results from the thesis were used as teaching material in the „Physicochemical Methods of Analysis" course within the Pharmacy program at the „Nicolae Testemițanu" State University of Medicine and Pharmacy.

LISTA ABREVIERILOR

E_{cor}	–	potențial de coroziune
j_{cor}	–	densitatea curentului de coroziune
CV	–	voltametrie ciclică
EIS	–	spectroscopie de impedanță electrochimică
SEM	–	microscopie electronică cu scanare
λ_B	–	lungimea de undă medie de Broglie
SDE	–	strat dublu electric
δ_d	–	grosimea stratului de difuzie
D	–	coeficient de difuzie
j_d	–	densitatea curentului de difuzie limită
I_d	–	curent de difuzie limită
r	–	raza electrodului
OCP	–	potențial staționar
AAO	–	oxid de aluminiu anodic
η	–	randament de curent
τ_p	–	timp de depunere
τ_{pp}	–	timp de pauză
h	–	grosimea stratului depus
S	–	suprafața
Z	–	impedanța
R	–	rezistența
C	–	capacitatea
CPE	–	element cu fază constantă
j_a	–	densitatea curentului anodic
j_c	–	densitatea curentului catodic
j_V	–	densitatea volumetrică de curent

LISTA TABELELOR

Tabelul 2.1. Dimensiunile diametrelor porilor membranelor AAO p.54

Tabelul 3.1. Influența dimensiunii electrodului asupra potențialului staționar pentru probele masive p.66

Tabelul 3.2. Potențialul staționar al cuprului electrodepus (S=2,5 cm^2) în prezența și absența oxigenului p.73

Tabelul 3.3. Valorile OCP și ale elementelor circuitului echivalent pentru plăcile de cupru cu suprafețe diferite în electrolitul pirofosfat p.74

Tabelul 3.4. Valorile OCP și ale elementelor circuitului echivalent pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în prezența și absența oxigenului p.78

Tabelul 3.5. Rezistența la coroziune pentru ansambluri de nanofire de cupru în electrolitul pirofosfat p.82

Tabelul 4.1. Influența suprafeței aliajelor Fe-W asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluția de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până (^{1}) și după (^{2}) îndepărtarea peliculei de la suprafață p.111

Tabelul 4.2. Influența suprafeței aliajelor Fe-W asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până (^{1}) și după (^{2}) îndepărtarea peliculei de la suprafață p.111

Tabelul 4.3. Influența densității volumetrice de curent la depunerea aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial $(E^1_{cor}, j^1_{cor,})$ și după (E^2_{cor}, j^2_{cor}) p.115

Tabelul 4.4. Influența densității volumetrice de curent la depunerea aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial $(E^1_{cor}, j^1_{cor,})$ și după (E^2_{cor}, j^2_{cor}) p.116

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1. Efectul lui γ asupra vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat în porii șablonului cu diametrul 200 nm la j = 10 mA/cm^2 și Q_{med} = 45 C/cm^2 în prezența oxigenului dizolvat în electrolit (1) și în atmosferă de argon (2) [11] p.30

Figura 1.2. Influența diametrului porilor șablonului asupra grosimii stratului de cupru electrodepus la Q_{med} = 45 C/cm^2, γ = 20% [11] p.31

Figura 1.3. Spectre de difracție de raze X ale acoperirilor Fe și aliajelor Fe-W obținute din soluții glicolat [150] p.48

Figura 1.4. Influența densității volumetrice de curent asupra microdurității acoperirilor [14] p.48

Figura 2.1. Micrografiile suprafețelor membranelor de oxid de aluminiu cu diametrul nominal al porilor de 100 nm – partea „de filtrare” (a) și de 200 nm – partea „de nefiltrare” (b) [10] p.54

Figura 2.2. Schema celulei electrochimice experimentale: 1 – pereții celulei, 2 – electrodul de lucru (membrane de oxid de aluminiu, microelectrozi, plăci de cupru), 3 – electrolitul, 4 – electrodul de referință (Ag/AgCl/KCl_{sat}), 5 – electrodul auxiliar (electrod de platină, plăci de cupru, nichel, fier), 6 – capilarul – Lughin p.55

Figura 2.3. Reprezentarea schematică a membranelor de oxid de aluminiu cu diametrul 20-200 nm cu porii umpluți pe jumătate p.55

Figura 2.4. Regimuri difuzionale ale microelectrozilor cu disc: difuzie aproape planară inițial (a), tranzițională de la planară la semisferică (b), semisferică (c) p.56

Figura 2.5. Imaginea microelectrozilor cu disc cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm p.57

Figura 3.1. Influența potențialului de electrodepunere a cuprului din electrolitul pirofosfat asupra randamentului p.65

Figura 3.2. Dependența vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat de potențial p.65

Figura 3.3. Secțiunea transversală a membranei cu un strat de cupru electrodepus în porii cu diametrul de 200 nm la j = 10 mA/cm^2, Q_{med} = 45 C/cm^2, γ = 20% [11] p.66

Figura 3.4. Curbe *potențial - timp* la electrodepunerea cu impuls a cuprului (τ_p - 0,5 s, τ_{pp} - 2 s) din electrolitul pirofosfat în membrane cu diametrul porilor 20 nm la j = 1 A/dm^2: a – începutul; b – sfârșitul electrodepunerii p.67

Figura 3.5. Curbe *potențial-timp* la electrodepunerea cu impuls a cuprului (τ_p - 0,5 s, τ_{pp} - 2 s) din electrolitul pirofosfat în membrane cu diametrul porilor 20 nm la j = 1 A/dm^2. Sfârșitul electrodepunerii: curba 1 corespunde expunerii electrodului în absența curentului timp de 5 min. în electrolitul de depunere, curbele 2 și 3 – după menținere în electrolit timp de 10 și, respectiv, 25 min p.68

Figura 3.6. Modificarea OCP în timp după încetarea electrodepunerii cuprului în membrane cu diferite dimensiuni ale porilor în comparație cu potențialul de coroziune a probei masive p.69

Figura 3.7. Dependența OCP a ansamblurilor de nanofire de cupru de diametrul porilor și a probei masive în electrolitul pirofosfat după expunerea lor în aer timp de cinci zile p.69

Figura 3.8. Dependența OCP a ansamblurilor de nanofire de cupru de diametrul porilor și a probei masive în soluția clorură-sulfat înregistrată după 1 oră de la electrodepunere p.70

Figura 3.9. Influența dimensiunilor nanomaterialului (d_1, d_2, d_3 – diametrul porilor) asupra vitezei de coroziune cu depolarizare de oxigen p.71

Figura 3.10. Influența dimensiunilor nanomaterialului (d_1, d_2 – diametrul porilor) asupra vitezei de coroziune în cazul controlului difuzional al procesului de dizolvare anodică p.72

Figura 3.11 Influența concentrației oxigenului ($c_2 > c_1$) asupra procesului de coroziune a cuprului cu depolarizare de oxigen p.73

Figura 3.12. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat. Simbolurile reprezintă datele experimentale (Δ – Cu metalurgic, ○ – Cu electrodepus), iar liniile continue corespund rezultatelor modelării p.75

Figura 3.13. Diagrame Bode |*Z*| – *frecvență* (a) și *unghiul de fază – frecvență* (b) pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat. Simbolurile reprezintă datele experimentale (Δ – Cu metalurgic, ○ – Cu electrodepus), iar liniile continue corespund rezultatelor modelării p.76

Figura 3.14. Circuit echivalent folosit la modelarea spectrelor EIS ale plăcilor de cupru (S=2,5 cm^2) cu și fără depunere galvanică în electrolitul pirofosfat p.77
Figura 3.15. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue – rezultatele modelării. *Insert*-ul reprezintă spectrul EIS complet p.78
Figura 3.16. Diagrame Bode *|Z| – frecvență* (a) *și unghiul de fază – frecvență* (b) ale plăcilor de cupru (S= 2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue – rezultatele modelării p.79
Figura 3.17. Circuit echivalent utilizat pentru modelarea spectrelor EIS ale cuprului (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat și în soluția de sulfat de sodiu în absența oxigenului p.80
Figura 3.18. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în soluția de sulfat de sodiu în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue corespund rezultatelor modelării p.80
Figura 3.19. Circuit echivalent utilizat pentru fitarea spectrelor EIS ale cuprului (S=2,5 cm^2) în soluția de sulfat de sodiu p.80
Figura 3.20. Diagrame Nyquist pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm după 1 oră (Δ), 24 (□) și 26 ore (○, în atmosferă de argon) de la electrodepunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue – rezultatelor modelate p.82
Figura 3.21. Circuite echivalente utilizate pentru fitarea spectrelor EIS ale ansamblurilor de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm după 26 ore de la depunere (a) și cu diametrul porilor 20 (după 1 oră și 24 ore de la depunere), 100, 200 nm (b) în electrolitul pirofosfat p.82
Figura 3.22. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 (Δ), 100 (□) și 200 (○) nm după 24 ore de la depunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue – rezultatelor modelate p.83
Figura 3.23. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 (Δ), 100 (□) și 200 (○) nm în atmosferă de

argon după 26 ore de la depunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue – rezultatelor modelate p.84
Figura 3.24. Diagrame Nyquist pentru placa de cupru (S=0,2 cm^2) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○, -0,55 V), OCP+100mV (Δ, -0,45 V), OCP+200 mV (□, -0,35 V) p.86
Figura 3.25. Circuite echivalente ale spectrelor EIS pentru placa de cupru (S=0,2 cm^2) (a) și pentru microelectrodul cu disc de aur cu diametrul 25 μm (b) în soluția de pirofosfat de sodiu p.86
Figura 3.26. Diagrame Nyquist ale microelectrodului cu disc de aur cu diametrul 25 μm în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○, 0,22 V), OCP+100mV (Δ, 0,32 V), OCP+200 mV (□, 0,42 V) p.87
Figura 3.27. Diagrame Nyquist pentru electrozii cu depunere de cupru cu diametrul 10 μm (a) și 500 μm (b) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○) și OCP+100mV (Δ) p.88
Figura 3.28. Diagrame Nyquist pentru electrozii cu depunere de cupru cu diametrul 10 (*), 25 (Δ), 50 (□) și 500 (○) μm în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (a) și OCP+100mV (b) p.89
Figura 3.29. Dependența rezistenței la coroziune de raza microelectrozilor cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV p.90
Figura 3.30. Voltamograme ciclice pentru electrodul cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu cu concentrații 0,28 (1); 0,14 (2); 0,07 (3); 0,028 (4); $2,8 \cdot 10^{-3}$ (5) mol/L, cu viteza 100 mV/s p.91
Figura 3.31. Voltamograme ciclice pentru electrodul cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L), cu viteze 100 (1), 50 (2), 10 (3), 5 (5), 1 (5) mV/s p.91
Figura 3.32. Voltamograma ciclică a electrodului cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L), cu viteza 100 mV/s p.92
Figura 3.33. Curbe de polarizare ciclică (a) și liniară (b) a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cipru în electrolitul pirofosfat p.93

Figura 3.34. Curbe de polarizare pentru electrozii cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în electrolitul pirofosfat p.94
Figura 3.35. Curbe de polarizare pentru electrozii cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru (h=15 μm) în electrolitul pirofosfat p.94
Figura 3.36. Dependența densității cantității de electricitate (a) și cantității de electricitate (b) consumată la dizolvarea cuprului de raza microelectrodului p.95
Figura 3.37. Curbe de polarizare a electrodului cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (a) și în electrolitul pirofosfat (b) fără agitare (1) și la agitare (2) p.96
Figura 3.38. Curbe de polarizare a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu p.97
Figura 3.39. Curbe de polarizare ale electrozilor de cupru cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm în soluția de pirofosfat de sodiu p.98
Figura 3.40. Dependența densității curentului de coroziune de raza electrozilor în soluția de pirofosfat de sodiu p.99
Figura 3.41. Dependența densității curentului de difuzie de raza microelectrodului pentru reducerea oxigenului dizolvat (a) și a cuprului (II) (b) la timpul fixat egal cu 0,1 s (1); 1 s (2); 10 s (3) p.100
Figura 4.1. Influența temperaturii electrolitului asupra randamentului de obținere a aliajului Co-W la j = 2 A/dm^2 p.105
Figura 4.2. Voltamograma ciclică a aliajului Co-W (S=0,159 cm^2) în electrolitul gluconat. *Zoom*-ul reprezintă CV pe întreg domeniul cercetat de la +0,6 V până la -1,5 V p.105
Figura 4.3. Voltamograme ciclice ale aliajului Co-W cu diametrul electrodului 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm și S=0,159 cm^2 (5) obținut din electrolitul gluconat la 25ºC. *Zoom*-ul reprezintă CV complet p.106
Figura 4.4. Voltamograme ciclice ale aliajului Co-W cu diametrul electrodului 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm și S=0,159 cm^2 (5) obținut din electrolitul gluconat la 80ºC. *Zoom*-ul reprezintă CV complet p.106
Figura 4.5. Curbe de polarizare ale aliajului Co-W cu diametrul 10 (1), 25 (2), 500 (3) μm și S=0,159 cm^2 (4) în electrolitul gluconat p.107

Figura 4.6. Dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea aliajului Co-W depus la temperatura 80ºC (a) și 25ºC (b) de raza microelectrodului p.108
Figura 4.7. Influența temperaturii electrolitului asupra randamentului de obținere a aliajului Fe-W p.109
Figura 4.8. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (1;2); 0,5 cm^2 (3;4); 1,25 cm^2 (5;6); 2,5 cm^2 (7;8) în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la șlefuire mecanică (1;3;5;7) și după (2;4;6;8) p.110
Figura 4.9. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (1;2); 0,5 cm^2 (3;4); 1,25 cm^2 (5;6); 2,5 cm^2 (7;8) în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la șlefuire mecanică (1;3;5;7) și după (2;4;6;8) p.111
Figura 4.10. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (a) și 2,5 cm^2 (b) în soluția de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2) p.112
Figura 4.11. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (a) și 2.5 cm^2 (b) în soluția de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2) p.113
Figura 4.12. Dependența densității curentului de coroziune de suprafața aliajului Fe-W în soluții de H_2SO_4 (■) și HCl (●) (10^{-3} mol/L) p.114
Figura 4.13. Curbe de polarizare a aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) la densitatea volumetrică de curent 10 (a) și 200 (b) mA/L în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2) p.116
Figura 4.14. Curbe de polarizare a aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) la densitatea volumetrică de curent 10 (a) și 200 (b) mA/L în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2) p.117
Figura 4.15. Influența densității volumetrice de curent asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W obținute la densitatea de curent 20 mA/cm^2 (S=0,5 cm^2) p.118
Figura 4.16. Schema de formare a aliajului Me-W și a stratului de suprafață prin mecanismul „codepunerii induse” [189] p.119
Figura 4.17. Morfologia acoperirilor Co-W depuse din electrolitul citrat la densitatea de curent 20 mA/cm^2 și rezultatele analizei elementare (Fe-W) până (a) și după (b) înlăturarea mecanică a stratului superficial [191] p.119

Figura 4.18. Schema acoperirilor Fe-W (1) cu oxidul de suprafață (2), stratul de difuzie (3) și stratul îndepărtat în timpul prelucrării abrazive (4) [190] p.120

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemelor abordate

În ultimele decenii a crescut semnificativ interesul pentru obținerea și studiul nanostructurilor datorită proprietăților unice ale nanomaterialelor, dictate de dimensiunile lor mici și aplicațiile practice în diferite domenii ale științei și tehnicii [1; 2]. Datorită nanotehnologiilor s-au dezvoltat sisteme de păstrare și prelucrare a informației, de conexiune mobilă etc. De exemplu, nanofirele de cupru sunt întrebuințate în diverse aplicații în micro- și nanoelectronică.

Printre metodele cunoscute de obținere a nanostructurilor un loc important îl ocupă depunerea electrochimică, deoarece este universală, poate fi controlată și nu necesită cheltuieli considerabile. Prin reglarea condițiilor experimentului (compoziția electrolitului, densitatea curentului, potențialul, temperatura etc.) se pot obține nanoobiecte cu caracteristici dorite.

În electrodepunerea templată, de exemplu, se obțin în porii șabloanelor nanofire și nanofibre cu *aspect ratio* (raportul lungimii porilor către diametrul lor) așteptat, care pot fi folosite la miniaturizarea componentelor electronice [3; 4]. Raportul foarte mare suprafață-volum caracteristic nanoobiectelor creează multe posibilități pentru obținerea materialelor noi cu proprietăți care depind de dimensiunea și forma particulelor. Astfel de materiale au proprietăți optice, termoelectrice, magnetice și catalitice specifice [5; 6].

Proprietățile nanostructurilor sunt determinate în mare măsură de procesele electronice și atomice care apar atât în volum, cât și la interfază. Este dificil de caracterizat și controlat aceste procese datorită dimensiunilor mici ale particulelor. Cu toate acestea, în literatură sunt prezentate studii ale unor fenomene caracteristice obiectelor cu dimensiuni mici, de exemplu ale efectelor dimensionale ale unor procese sau proprietăți. Însă efectul dimensional al vitezei de coroziune a nanomaterialelor la obținerea lor electrochimică este studiat mai puțin.

Cunoașterea proprietăților nanomaterialelor este importantă și în contextul selectării materialelor în aplicații tehnologice. Obținerea aliajelor nanocristaline ale wolframului cu metale din familia fierului este relevantă grație proprietăților lor promițătoare cum ar fi duritatea, rezistența la coroziune, proprietățile catalitice și magnetice etc. Din aliajele wolframului se obțin elemente de încălzire, termocupluri, greutăți de echilibrare, fire și arcuri de înaltă rezistență, rulmenți, scuturi de radiații etc. [1; 2]. Aliajele wolframului constituie o alternativă a acoperirilor cromului, care au o serie de dezavantaje, printre care toxicitatea electroliților de cromare și randamentul mic de curent.

Interesul pentru aceste materiale se datorează nu doar necesității soluționării problemelor aplicative, dar și a electrodepunerii specifice a acestor aliaje, numită „codepunere indusă” [7-9],

al cărei mecanism este încă în discuție. Dezvoltarea abordărilor de control a proceselor de obținere electrochimică a acestor aliaje implică studiul caracteristicilor lor, de exemplu a coroziunii.

Pe parcursul ultimelor decenii, în Laboratorul Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor „Boris Lazarenco" al Institutului de Fizică Aplicată, au fost efectuate cercetări în domeniul micro- și nanoprelucrării electrochimice dimensionale privind obținerea nanomaterialelor (depuneri electrochimice, nanocompozite, nanotuburi etc.) și studiul proprietăților acestora. Un loc important ocupă investigațiile proceselor de obținere electrochimică a ansamblurilor de nanofire de cupru [10; 11], a depunerilor nanocristaline a metalelor din familia fierului (Fe, Co, Ni) cu metale greu fuzibile (W, Mo) [12-14].

Scopul lucrării

Studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune în obținerea ansamblului de nanofire de cupru în baza cercetării coroziunii microelectrozilor în electrolitul pirofosfat și în soluții care modelează mediul coroziv; cercetarea coroziunii acoperirilor nanocristaline ale fierului cu wolframul, obținute în condițiile „codepunerii induse" din electrolitul citrat și a efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului Fe-W.

Obiectivele cercetării

Stabilirea obiectivelor de cercetare este motivată de existența efectelor dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor. Realizarea scopului lucrării a impus evidențierea următoarelor obiective:

- obținerea ansamblului de nanofire de cupru în porii membranelor de oxid de aluminiu cu diferite dimensiuni din electrolitul pirofosfat și cercetarea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului;
- cercetarea influenței oxigenului dizolvat în procesul de coroziune a cuprului;
- investigarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului pe exemplul microelectrozilor cu disc;
- obținerea acoperirilor nanocristaline Fe-W și cercetarea dependenței vitezei de coroziune a aliajului de suprafața electrodului și de volumul electrolitului;
- studiul cauzei efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W.

Ipoteza de cercetare

Analiza literaturii presupune că, la electrodepunerea templată cu impuls a cuprului din electrolitul pirofosfat, în pauze suficient de lungi, poate avea loc coroziunea metalului electrodepus; viteza de coroziune a ansamblurilor de nanofire de cupru obținute din electrolitul pirofosfat poate fi dimensional dependentă. Studiul literaturii presupune că coroziunea aliajului

nanocristalin a fierului cu wolframul, obținut prin „codepunere indusă” din electrolitul citrat poate avea caracter dimensional dependent.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse a fost stabilită metodologia de cercetare și folosită experiența cercetătorilor Laboratorului Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor „Boris Lazarenco” al Institutului de Fizică Aplicată, USM.

Studiul coroziunii nanomaterialelor a implicat metode de cercetare precum: voltametria liniară și ciclică (CV) prin înregistrarea curbelor de polarizare, voltamogramelor ciclice, evaluarea potențialului de coroziune (E_{cor}), densității curentului de coroziune (j_{cor}); spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS), care permite determinarea rezistenței transferului de electroni; microscopia electronică cu scanare (SEM), ce permite obținerea imaginilor de mărire înaltă, determinarea dimensiunii și morfologiei nanomaterialelor, compoziției elementare a probelor; metoda fluorescenței cu raze X, folosită pentru obținerea compoziției elementare.

Problema științifică soluționată constă în stabilirea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului (efectul dimensional al vitezei de coroziune) și cauza fenomenului, precum și dimensiunile electrozilor pentru care acest fenomen se observă.

Semnificația teoretică: s-a arătat prezența efectului dimensional al vitezei de coroziune în intervalul de microni a dimensiunilor suprafeței electrodului, iar cauza efectului dimensional este prezența limitărilor de difuzie pentru etapele proceselor de electrod; s-a demonstrat că rolul determinant asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W revine suprafeței pe care se efectuează depunerea, în special, influența ei asupra vitezei de coroziune, fenomen care a fost numit efect dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

Valoarea aplicativă: efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W este un factor major în transferul testelor de laborator către tehnologia industrială. Transferul procesului de electrodepunere este posibil, menținând constantă densitatea volumetrică de curent.

Implementarea rezultatelor științifice: unele rezultate ale tezei au fost folosite ca material didactic la disciplina „Metode fizico-chimice de analiză” la programul de studii Farmacie al USMF „Nicolae Testemițanu”.

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 15 lucrări științifice, inclusiv: 6 articole și 9 rezumate la conferințe.

Sumarul capitolelor tezei

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe

bibliografice din 193 surse științifice citate. Lucrarea este prezentată pe 153 pagini (108 pagini text de bază) și conține 68 figuri, 10 tabele și o anexă.

În **Introducere** este descrisă actualitatea și importanța temei lucrării, se definesc scopul și obiectivele cercetării, se remarcă metodologia de cercetare și justificarea metodelor de cercetare întrebuințate, sumarul capitolelor tezei.

Capitolul 1 „Efecte dimensionale în electrochimie și implicațiile lor asupra nanomaterialelor și proceselor electrochimice" al lucrării este structurat în 6 subcapitole și conține informații generale ale electrodepunerii, particularități ale proceselor de electrodepunere șablon a cuprului din electrolitul pirofosfat și a sintezei aliajului nanocristalin Fe-W prin „codepunere indusă". Este analizat specificul coroziunii cuprului și aliajului nanocristalin Fe-W. Sunt prezentate efecte dimensionale întâlnite în electrochimie în contextul investigării efectului dimensional al vitezei de coroziune. Se atestă o atenție insuficientă acordată studiului coroziunii nanomaterialelor cu toate că, odată cu micșorarea dimensiunilor obiectelor, rezistența la coroziune a materialelor devine o cerință fundamentală.

Capitolul 2 „Materiale și metode" conține informații despre pregătirea și implementarea practică a experimentelor. Sunt prezentate metode folosite pentru investigații, este argumentată eficiența lor în contextul obținerii rezultatelor veridice și fiabile. Sunt descrise materialele folosite pe parcursul cercetărilor, echipamentul, electroliții și condițiile generale privind decurgerea experimentelor.

Capitolul 3 „Efectul dimensional al vitezei de coroziune a cuprului" include electrodepunerea cuprului în membrane de oxid de aluminiu, pe microelectrozi cu disc și probe masive cu diferite dimensiuni din electrolitul pirofosfat, determinarea vitezei de coroziune a depunerilor. Se acordă atenție cercetării coroziunii cuprului prin măsurarea potențialului staționar, înregistrarea curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță electrochimică. Rezultatele obținute denotă dependența vitezei de coroziune a cuprului de suprafața electrodului în electrolitul de depunere și în alte soluții care modelează mediul coroziv, influența oxigenului dizolvat asupra procesului de coroziune. Se demonstrează efectul dimensional al vitezei de coroziune a ansamblurilor de nanofire de cupru pe exemplul microelectrozilor cu disc, intervalul de dimensiuni al suprafeței electrodului la care acest fenomen se observă.

Capitolul 4. „Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline ale wolframului cu fierul" prezintă obținerea aliajelor Co-W și Fe-W ca exemplu de „codepunere indusă". Se explică efectul dimensional al vitezei de depunere a acoperirilor nanocristaline Co-W și efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului Fe-W. Se demonstrează dependența vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W de suprafața electrodului și

de densitatea volumetrică de curent la ceilalți parametri de electrodepunere constanți (compoziția electrolitului, pH, temperatura, potențialul, densitatea de curent). Se explică esența și cauza apariției efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

Fiecare capitol al lucrării conține concluzii.

Cuvinte-cheie: efecte dimensionale în electrochimie, potențial de coroziune, viteza de coroziune, coroziune cu depolarizare de oxigen.

1. EFECTE DIMENSIONALE ÎN ELECTROCHIMIE ȘI IMPLICAȚIILE LOR ASUPRA NANOMATERIALELOR ȘI PROCESELOR ELECTROCHIMICE

1.1. Efecte dimensionale în electrochimie

Proprietățile fizico-chimice ale nanomaterialelor pot fi diferite de cele ale materialelor obișnuite deoarece, la același volum, suprafața lor specifică este mai mare. Proprietățile obiectelor care constau din nanoparticule încetează să fie constante și încep să depindă de forma și dimensiunea acestora [15]. Dependența proprietăților fundamentale ale obiectelor (temperatura de topire, reflexia luminii, solubilitatea etc.) de dimensiunea și geometria lor reprezintă fenomenul numit efect dimensional. Efectele dimensionale se manifestă diferit în substanțe și sunt observate atunci când dimensiunea liniară a particulelor nu depășește 100 nm, dar sunt mai evidente pentru particule mai mici decât 10 nm [16].

Efectele dimensionale cuantice afectează proprietățile electronice ale nanoparticulelor atunci când dimensiunea regiunii de localizare a sarcinii libere este proporțională cu lungimea de undă medie de Broglie (λ_B).

$$\lambda_{\mathrm{B}} \sim h/\sqrt{2m_{ef}\,E_c}, \tag{1.1}$$

unde m_{ef} este masa efectivă a electronului, E_c este energia cinetică a electronului, iar h este constanta Planck ($6{,}626\cdot10^{-34}$ J s).

Influența mărimii granulelor metalelor asupra proprietăților lor electronice se poate manifesta doar pentru cristalite foarte mici, în filme sau fire foarte subțiri. Lungimea de undă medie de Broglie pentru electronii semimetalelor și semiconductoarelor este mai mare și efectele dimensionale cuantice pot fi observate experimental. De exemplu, pentru electronii conductori din siliciu la temperatura camerei λ_B este de aproximativ 6 nm, iar electronii conductori din arsenura de galiu au λ_B de aproximativ 24 nm.

Efectele clasice dimensionale se observă în cazul conductivității electrice și termice, rezistenței specifice etc. pentru elemente cu dimensiuni care depășesc, de exemplu λ_B, dar sunt mai mici decât 100 nm.

În electrochimie, efectele dimensionale se manifestă atunci când parametrii sistemului sunt comparabili cu mărimi caracteristice care determină un semnal electrochimic. Acest semnal caracterizează proprietatea sistemului electrochimic și reprezintă dependențe ale curentului și potențialului de timp, de condițiile polarizării.

În sistemele electrochimice, se pot realiza numeroase efecte dimensionale, deoarece componentele sistemelor și dispozitivelor electrochimice au un diapazon larg de dimensiuni. De exemplu, straturile electroliților în celula electrochimică standard sunt de 10^{-3} – 0,1 m, electrozii pentru cercetare au dimensiuni de 10^{-3} – 10^{-2} m, straturile difuze și de chemosorbție – 10^{-6} – 10^{-4} m, iar stratul dublu electric (SDE) poate avea dimensiuni de 10^{-10} – 10^{-3} m [17].

Într-un sistem electrochimic există regiuni neomogene, deoarece în apropierea interfazei încărcate și în volum concentrația componentelor este diferită. Procesele care decurg la electrozi duc la epuizarea reactantului și formarea produșilor la interfaza electrod-electrolit. Din cauza că procesul de difuzie este finit, în regiunea stratului difuz concentrația speciilor depinde de distanță.

În sistemele electrochimice, regiunea interfazei numită SDE are rolul decisiv în determinarea vitezei proceselor care decurg la electrozi. În SDE particulele încărcate se repartizează sub acțiunea interacțiunilor electrostatice și concentrațiile ionilor se micșorează sau se măresc cu îndepărtarea de la interfaza electrod-electrolit. Dacă electrodul încărcat interacționează cu ionii electrolitului, atunci distribuția concentrației ionilor este analogică cu repartizarea difuză a sarcinilor în atmosferă ionică și este comensurabilă cu stratul ionic difuz.

Efecte dimensionale în cinetica difuzională

Cele mai evidente efecte dimensionale la scară largă apar în sistemele electrochimice pentru vitezele proceselor de electrod în condițiile limitărilor de difuzie. Aceste efecte se observă pentru sistemele în care dimensiunile electrozilor sau ale straturilor electrolitului sunt comparabile cu grosimea straturilor de difuzie (care au diapazon micrometric). Grosimea stratul de difuzie (δ_d) se determină după relația:

$$\delta_d = \sqrt{\pi D t}, \qquad (1.2)$$

unde D este coeficientul de difuzie, t – timpul de difuzie.

Majoritatea microelectrozilor au grosimea stratului difuz de ~10 μm, de aceea cea mai importantă aplicație a lor este asociată cu determinarea parametrilor cinetici ai proceselor care decurg la electrozi. De exemplu, densitatea curentului de difuzie limită (j_d) corespunde vitezei procesului de electrod în condițiile aprovizionării insuficiente cu reactant. În [18; 19] a fost determinată exact dependența curentului de difuzie limită (I_d) de raza r pentru microelectrozii în formă de disc, sferici sau semisferici.

Pentru electrozii cu dimensiuni obișnuite, raza depășește considerabil grosimea stratului difuz și j_d depinde de D și concentrația reactantului, dar nu depinde de configurația electrodului. Dat fiind că j_d și viteza etapei de transfer a electronului sunt proporționale cu concentrația, este

greu de depășit limitele de difuzie și determinarea vitezei de transfer a electronului pe electrozii cu dimensiuni obișnuite pentru procese rapide.

Pentru electrozii sferici cu raza $r \leq 0{,}1\ \delta_d$ se obține un curent aproape staționar. De exemplu, pentru timpul $t = 1$ s și coeficientul de difuzie $D = 10^{-5}$ cm^2/s, starea staționară se atinge la $r \leq 5{,}6$ μm.

Rezultate similare se obțin și în cazul electrozilor cu formă geometrică diferită, în special pentru microelectrozii cu disc cu firele încorporate în tub izolator de sticlă. Când diametrul firului este de câțiva micrometri, deja după câteva secunde de la aplicarea potențialului, curentul capătă o valoare staționară [20].

La migrarea rapidă a reactantului, viteza procesului de electrod este proporțională cu suprafața în apropierea electrodului. De aceea, la micșorarea lui *r,* este posibilă depășirea limitelor de difuzie pentru reacțiile rapide. Are loc tranziția de la difuzia planară la cea semisferică și datorită „efectelor de margine" crește densitatea curentului limită. Avantajul microelectrozilor se datorează faptului că nu există contribuții ale curenților de polarizare în condiții staționare.

Un singur electrod cu dimensiuni mici generează un curent mic, care poate fi dificil de detectat. Utilizarea ansamblurilor de electrozi cu dimensiuni mici, care funcționează în paralel, amplifică semnalul electrozilor individuali, dar nu pierde caracteristicile lor. Fiind folosite ca senzori, sunt evidente performanțele ansamblurilor în ceea ce privește sensibilitatea, limita de detecție și reproductibilitatea [21].

Valorile ridicate ale densității curentului de difuzie limită pe microelectrozi fac posibilă determinarea parametrilor cinetici pentru diferite etape ale reacțiilor electrochimice. Prin urmare, microelectrozii se folosesc în electroanaliză pentru soluționarea unor probleme din ecologie, biologie, medicină etc. [22; 23].

Efecte dimensionale ale stratului dublu electric

SDE se caracterizează printr-o repartizare complicată a componenților, care este influențată de factorii electrostatici și chemiosorbici. El permite modificarea controlată a energiei de activare a proceselor.

Caracteristica cea mai importantă a SDE este potențialul staționar (OCP), care depinde de natura și proprietățile electrodului. Pentru electrozii formați din filme foarte subțiri se poate manifesta efectul dimensional al lucrului de ieșire al electronului. Odată cu modificarea grosimii peliculei, se modifică dependența sarcinii electrodului de potențial [24].

Modul de organizare a SDE depinde de repartizarea spațială a potențialului în regiunile densă și cea difuză. Pentru electrozii cu neomogenitate evidentă a structurii și compoziției, poate

avea loc distribuția potențialului în SDE nu doar perpendicular suprafeței, dar și de-a lungul ei, atât în stratul dens, cât și în cel difuz. Pentru electrozii cu neomogenitate neînsemnată, SDE este considerat asemenea modelului cu strat difuz omogen. La creșterea dimensiunii neomogenității între regiunile vecine cu structură diferită a straturilor difuze apar regiuni de tranziție. Cercetarea neomogenității potențialului în apropierea suprafeței electrodului și caracterizarea interacțiunii straturilor difuze ale electrodului se poate realiza cu ajutorul metodelor cu sondă [25].

SDE este un sistem în care nu doar concentrațiile, dar și starea particulelor poate să se deosebească de cea din volum. Ca exemplu poate servi adsorbția ionilor cu transfer de sarcină [26], în urma căreia are loc umplerea (nivelarea) suprafeței până la monostraturi. Fenomenul de formare a adatomilor submonostraturilor stabilizate pe contul interacțiunii cu substratul se numește *underpotential deposition* (UPD), deoarece are loc depunerea lor până la atingerea potențialului de echilibru pentru sistemul redox respectiv. De exemplu, se depun adatomii M la valori de potențial mai pozitive decât valoarea potențialului de echilibru al sistemului M/M^{n+}. Deosebirile dintre proprietățile monostraturilor adatomilor și fazele metalice sunt argumentate și de valorile vitezelor lor de formare și dizolvare. Doar începând cu depunerea monostraturilor 3 – 4 se ating proprietățile stratului fazei.

Moleculele adsorbaților organici, ca și adatomii, formează straturi de adsorbție structural neomogene. La interacțiuni laterale puternice, la suprafața substratului apar domenii structurile cărora depind de geometria lor, de sarcină și de prezența diferitor adsorbanți. Drept exemplu de interacțiuni laterale poate fi condensarea bidimensională tipică pentru unii aminoacizi.

Un alt exemplu este adsorbția de CO pe fețele monocristalului de platină, pentru care s-a stabilit adsorbție prioritară pe regiunile defecte ale suprafeței și adsorbție specifică pe regiunile cu coordonare diferită. În acest caz, efectul dimensional se manifestă prin creșterea gradului de completare a suprafeței cu particule CO odată cu micșorarea dimensiunilor teraselor [27].

Lucrul de ieșire a electronului se deosebește în diferite puncte ale suprafeței, de aceea se folosește noțiunea de potențial local al sarcinii libere nule. Ca argument se consideră capacitatea diferită de adsorbție a suprafețelor fețelor și treptelor. În [27] pentru unele sisteme s-a reușit analiza contribuției teraselor și treptelor în procesele adsorbției reversibile și stabilirea influenței cristalografiei suprafeței asupra valorii potențialului staționar.

Un progres în soluționarea problemelor cineticii electrochimice este oportunitatea studierii structurilor nanometrice, în special a SDE, care s-a conturat odată cu apariția posibilității de vizualizare a adsorbaților *in situ* cu metode de sondă [28]. Cercetările structurii SDE la nivel atomar sunt importante pentru descrierea cantitativă a interacțiunii reactanților și produșilor cu interfaza încărcată.

Efecte dimensionale ale suprafețelor neomogene

Efecte dimensionale electrochimice se întâlnesc în procese de chemosorbție și electrocatalitice, care decurg pe electrozi cu dispersie înaltă, cu dimensiuni mici și suprafețe neomogene. În astfel de procese sunt esențiale mărimile caracteristice ale neomogenităților, comparabile cu grosimea straturilor de adsorbție (de diapazon nanometric). Mulți electrocatalizatori activi reprezintă materiale nanostructurate care se caracterizează prin neomogenitate, atât la suprafață, cât și în volum [29].

Materialele de dimensiuni nanometrice au fost implicate în cercetări electrochimice cu mult timp înainte de a fi disponibile metodele de caracterizare a structurii și morfologiei lor. Primii electrozi cu suprafața puternic dezvoltată (cu raportul suprafeței reale S_{real} la cea geometrică S de circa 1000) au fost formați din nanocristale ale metalelor din grupa platinei. Pentru astfel de electrozi, vitezele proceselor electrocatalitice de adsorbție determinate experimental și capacitățile lor de polarizare au fost comparate cu mărimile S_{real} în [30].

Corelația activitate – mărimea particulei pentru diferite procese electrocatalitice a fost analizată de autori în [31] pentru un domeniu restrâns de dimensiuni. S-a stabilit că activitatea specifică în unele cazuri crește, iar în altele se micșorează odată cu creșterea dimensiunii particulelor, atât în diapazon nanometric, cât și în cel submicronic.

În lucrarea [32], prin metoda microscopiei de scanare cu tunel (STM), au fost efectuate cercetări cu rezoluție nanometrică a diferitor materiale disperse care conțin platină și paladiu. Analiza comparativă a datelor despre suprafața reală, porozitate și mărimile fragmentelor caracteristice ale suprafeței au permis aprecierea structurii reale a electrocatalizatorilor nanometrici. Însă, la sinteza catalizatorilor disperși, au fost obținute particule cu distribuție largă după dimensiuni. Aceste rezultate denotă necesitatea revizuirii unui număr mare de corelații proprietate – dimensiune, dacă dependența a fost obținută după S_{real}. Astfel, la un grad înalt de ecranare sau în cazul concreșterii particulelor în globule diferențele obținute, pot fi de ordinul valorii.

Un aspect al efectelor dimensionale electrocatalitice se manifestă la scara dimensiunilor moleculare și este legat de construcția straturilor de chemosorbție. Procesele electrocatalitice se caracterizează prin mecanisme cu participarea adsorbaților pentru care factorii coadsorbției și adsorbției concurente joacă un rol important [33].

Un exemplu pentru cercetarea dependenței vitezei procesului de geometria și dimensiunea locurilor reacționare este procesul de eliminare a hidrogenului pe metalele din grupa platinei, modificate cu diferiți adatomi. În funcție de dimensiuni, adatomii ocupă una sau câteva poziții

vecine, pe care ar putea să se adsoarbă hidrogenul. În sistemele reale nu întotdeauna e posibil de asigurat distribuția uniformă a adausului modificat pe suprafață.

Efecte dimensionale macrocinetice se realizează în sisteme cu catalizatori poroși și șabloane [34]. Dat fiind că procesele în materialele poroase constau din câteva etape, în funcție de raportul vitezelor acestor etape sunt importante regiunile de difuzie externă și internă, și regiunea cinetică.

Efecte dimensionale în actul elementar al transferului de sarcină

Efecte dimensionale de mărimi subnanometrice sunt investigate în lucrările [35; 36] prin descrierea teoretică la nivel molecular a interfețelor și a proceselor de transfer al particulelor încărcate. În astfel de cercetări sunt esențiale dimensiunile componentelor moleculare (particulele reactanților și produșilor care participă în procesele de transfer a sarcinii, moleculele solventului adsorbit pe electrozi).

Probabilitatea transferului electronului în sistemul electrod – reactant este determinată de o serie de factori, care depind de dimensiunile stratului de reacție [36]. Factorul cu dimensiuni mai mari este distanța maximă de apropiere a reactivului de suprafața electrodului (z_{lim}), care rezultă din restricții sterice, din interacțiuni de chemosorbție și electrostatice. De obicei, pentru reactanți ionici și moleculari, aceste distanțe nu depășesc câteva zecimi de nanometru, dar dacă $z_{lim} > 1$ nm se consideră transferul „la distanță" a electronului. Viteza transferului e influențată de particulele reactantului, care se găsesc la orice distanță de suprafață, dar prevalează aportul particulelor din stratul îngust adiacent suprafeței, limitat de z_{lim}.

Transferul „la distanță" se realizează în sistemele cu straturi de barieră pe suprafața electrodului și este cercetat mai detaliat pe exemplul sistemelor tiolice în [37]. Autorii au stabilit dependențe exacte ale vitezei de transfer al electronului de grosimea stratului de barieră. În [38] au fost folosite straturi tiolice cu substituenți terminali redox-activi care au asigurat localizarea reactantului.

Efecte dimensionale pronunțate pot fi urmărite în procesele fotoelectrochimice cu participarea nanoparticulelor semiconductoare, izolate de suprafața metalului cu straturi de barieră [39]. Efectele dimensionale sunt condiționate de deplasarea marginii de absorbție odată cu modificarea diametrului particulei în intervalul 10 – 20 nm. La trecerea de la semiconductorii masivi la cei nanodimensionali, procesele fotoelectrochimice se accelerează considerabil. Acest fenomen se aplică în practică în procesele de fotoelectroliză a apei și este descris în [40].

Prognozarea cineticii proceselor de transfer al electronului în baza tuturor factorilor dimensionali e posibilă doar pentru modelele adecvate iono-moleculare ale straturilor de reacție.

Problema poate fi soluționată pentru unele sisteme cu implicarea metodelor cuanto-chimice [41] pentru actul elementar al procesului de transfer al sarcinii.

Efecte dimensionale în procesele formării unei faze noi în sistemele electrochimice

Efecte dimensionale de natură diferită se realizează în procesele electrochimice de formare a unei faze noi, de exemplu la electrocristalizare [42]. Procesul de nucleație pe suprafața electrozilor depinde de suprasaturație, care se determină prin modificarea valorii potențialului electrodului față de valoarea de echilibru. În procesul de nucleație participă acel component al sistemului redox care se formează în rezultatul transferului de electroni. Descrierea termodinamică a efectului se bazează pe probabilitatea formării și dizolvării cristalitelor (germenilor) în funcție de raza critică a lor [43].

Energia superficială și raza critică a germenului sunt influențate de structura ionică a SDE, moleculele solventului și altor componente ale soluției. Creșterea particulelor unei faze noi depinde de numărul de centre active de nucleație, constanta vitezei de nucleație, coeficientul de difuzie, constanta vitezei de transfer a electronului etc. La formarea germenilor se poate determina tipul de nucleație: creșterea bidimensională sau tridimensională, controlul difuzional sau cinetic, raportul vitezelor de nucleație și creștere. Pentru identificarea tipului de nucleație se folosesc dependențe experimentale ale curentului de timp, se analizează forma maximului curentului, care corespunde stopării creșterii când germenii vecini concresc împreună.

Prezintă interes sistemele modelate în care centrele active sunt anumite regiuni ale suprafeței, iar viteza de formare a unei faze noi e limitată de difuzia de suprafață [42]. În acest caz, factorul dimensional este distanța dintre treptele creșterii în care se încadrează adatomii care difundează lent pe suprafață. Astfel de sisteme e greu de obținut real, îndeosebi cu folosirea materialelor policristaline, deoarece un centru activ poate fi orice regiune pe suprafață care posedă raze de curbură.

Descrierea cantitativă a semnalelor electrochimice în formarea fazei noi e complicată datorită apariției zonelor de ecranare, condiționate de procesele de suprapunere a cristalitelor vecine sau straturilor difuze respective. Experimental, e posibil de evitat suprapunerea dacă distanța între centrele active este de ordinul micrometrilor. În acest caz, la ultramicroelectrod se obține și crește doar un germen [44]. În astfel de experiențe se poate de urmărit evoluția procesului de nucleație, iar apoi de folosit informația obținută la creșterea ansamblurilor.

Geometria nanostructurilor poate varia dacă formarea cristalelor decurge pe suprafețele monostraturilor adatomilor formați primar. În aceste straturi se realizează diverse tranziții bidimensionale de fază și se inițiază creșterea tridimensională a germenilor după mecanisme

diferite. Cercetările nanoscopice permit o gestionare mai subtilă a proceselor de creștere a unei faze noi în prezența adaosurilor organice, care tradițional se folosesc în galvanica aplicativă ca agenți de lustruire [45].

Efectul dimensional al vitezei de coroziune

Coroziunea electrochimică a metalelor la electrozi este un proces eterogen. Pe lângă reacția electrochimică, procesul include etape de transfer de masă realizate prin difuzie sau convecție. De exemplu, ionii metalului – produși ai procesului anodic, se deplasează de la suprafața metalului unde a avut loc procesul în volumul soluției. Totodată, particulele depolarizante ale procesului catodic se deplasează spre suprafața metalului și se îndepărtează produșii reacției de depolarizare catodică de la suprafața metalului în volumul soluției. Dacă o etapă decurge mai greu decât celelalte, atunci viteza totală a procesului depinde de viteza etapei mai lente. În procesul de coroziune transferul de masă deseori limitează procesul, de aceea stratul difuz (de ordin micrometric) joacă un rol important, iar coroziunea este descrisă și de cinetica difuzională. În condițiile limitărilor de difuzie, pentru procesele care decurg la electrozi pot apărea proprietăți dimensional dependente.

Difuzia moleculară în medii omogene este descrisă de legile lui Fick. Însă procesul de difuzie în membrane poroase se deosebește de difuzia în mediu omogen. Difuzia nu se efectuează pe toată secțiunea transversală, ci numai prin suprafața permisă de diametrele porilor. Prin urmare, fluxul de difuzie în mediu poros este proporțional cu porozitatea suprafeței. Unele caracteristici ale proceselor care decurg în pori și sunt determinate de difuzia internă se micșorează de 2 ori, iar altele – se determină experimental [34].

De obicei, densitatea de curent limită indică viteza maximă posibilă a reacției la electrod, care se realizează atunci când concentrația particulelor care reacționează la suprafața electrodului se apropie de zero (procesul catodic) sau este egală cu concentrația de saturație (procesul anodic), iar gradientul de concentrație devine maxim [46]. Densitatea de curent limită, la neglijarea migrației, este egală cu:

$$j_l = \pm n_{ef} F D \frac{\Delta C}{\delta_d}, \tag{1.3}$$

unde ΔC – gradientul de concentrație în soluție, δ_d – grosimea stratului difuz, n_{ef} – numărul efectiv de electroni transferați în reacția electrochimică, "+" și "-" – corespund proceselor anodice și catodice.

Despre coroziunea nanomaterialului în electrolitul de electrodepunere se menționează în [10], ca urmare a studiului depunerii cuprului din electrolitul pirofosfat în condițiile sintezei

template. Obținerea ansamblului de nanofire de cupru prin electrodepunerea cuprului în porii membranei de oxid de aluminiu a scos în evidență problema umplerii cu metal a porilor. La un raport mare a lungimii porilor față de diametrul lor apar limitări de difuzie a ionilor care se descarcă. Folosirea curentului cu impuls (*pc*) permite mărirea concentrației ionilor care se reduc, datorită difuziei acestora spre suprafața de descărcare în timpul pauzei. Prin urmare, viteza de depunere crește dacă procesul a fost limitat de difuzia moleculară în pori. Însă, în pauze suficient de lungi (la un raport mare γ ($\gamma = \frac{\tau_p + \tau_{pp}}{\tau_p}$, unde τ_p este timpul depunerii și τ_{pp} este timpul pauzei), viteza de depunere poate scădea și deveni mai mică decât în cazul depunerii la curent continuu *dc*).Din Figura 1.1 (curba 1) se vede că grosimea depunerii de cupru *h* în porii membranei depinde de valoarea γ la cantitate constantă de electricitate consumată *Q*. Valoarea lui *h* este mare la valori mici ale lui γ și este mai mică la valori γ mari [11]. Valoarea *h* a fost determinată din secțiunile transversale ale micrografiilor SEM ale ansamblurilor de nanofire de cupru.

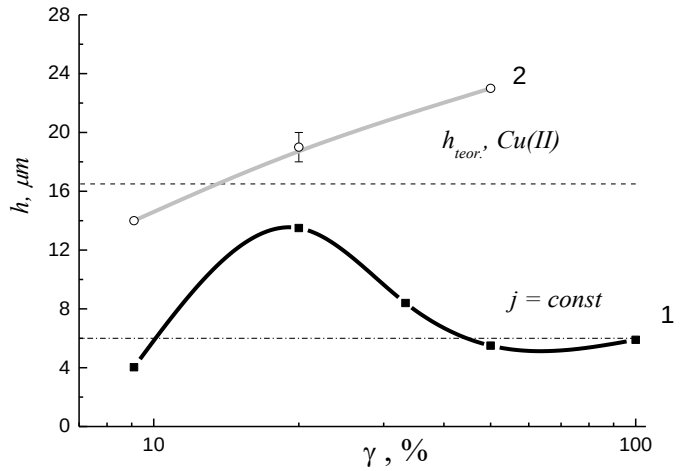


Fig. 1.1. Efectul lui γ asupra vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat în porii șablonului cu diametrul 200 nm la j = 10 mA/cm^2 și Q_{med} = 45 C/cm^2 în prezența oxigenului dizolvat în electrolit (1) și în atmosferă de argon (2) [11]

Îndepărtarea oxigenului dizolvat din sistem (la trecerea curentului de argon) duce la creșterea grosimii stratului depus în condiții similare (Figura 1.1, curba 2). Respectiv, se mărește viteza de depunere datorită creșterii aportului reacției de reducere a cuprului și scăderea vitezei de coroziune cu depolarizare de oxigen.

În condițiile în care se realizează viteza maximă de depunere, în Figura 1.1, γ = 20% (densitatea de curent în impuls, durata pauzei și valoarea cantității de electricitate sunt fixe), grosimea stratului depus *h* scade odată cu micșorarea diametrului porilor șablonului (Figura 1.2) [11]. Această dependență reprezintă efectul dimensional al vitezei de coroziune. Studiul mai amplu

al efectului menționat urmează să fie cercetat în această lucrare, atât în baza potențialului staționar, cât și cu implicarea altor tehnici de cercetare.

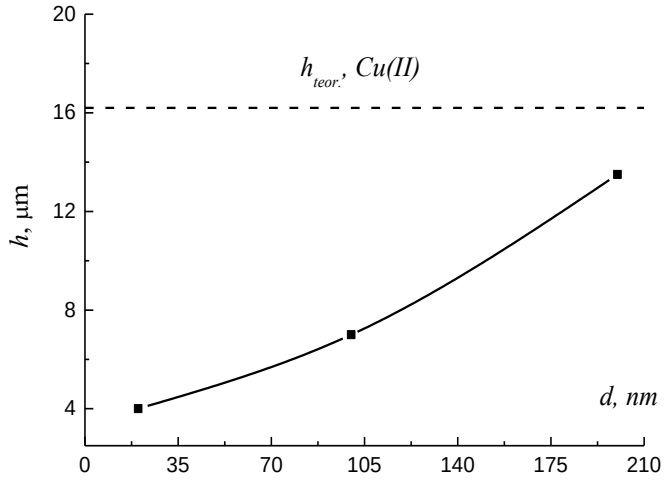


Fig. 1.2. Influența diametrului porilor șablonului asupra grosimii stratului de cupru electrodepus la Q_{med} = 45 C/cm^2, γ = 20% [11]

1.2. Obținerea nanomaterialelor prin metode electrochimice

Electrosinteza nanomaterialelor

Nanomaterialele conțin „elemente structurale” (cristalite, straturi, pori) cu mărimi până la 100 nm în cel puțin o dimensiune și se caracterizează printr-o dependență pronunțată a proprietăților de dimensiunea și forma lor. Datorită caracteristicilor sale nanostructurile, se aplică în cataliză, electronică, optică etc. [1-3]. De exemplu, nanofirele metalice se utilizează ca fire de contact pentru nanoelectronică, dispozitive magnetice, senzori chimici și biologici [47; 48].

Clasificarea metrică a nanomaterialelor este formală deoarece efectele dimensionale (influența dimensiunilor asupra proprietăților materialului) pentru diferite obiecte apar în zone diferite. Macroobiectele (obiectele clasice), conform acestei clasificări, nu manifestă efecte dimensionale, în timp ce nanoobiectele se caracterizează prin prezența lor. Clasificarea în microobiecte (cu dimensiuni de la ~1μm până la 1mm) și nanoobiecte (cu dimensiuni ≤ 100nm) depinde de numărul de elemente structurale ale nanomaterialului. Nanomaterialele masive au dimensiuni mai mari decât 1mm și sunt formate dintr-un număr foarte mare de elemente structurale (cu dimensiuni ≤100nm), iar materialele nanocompozite conțin componente din nanoobiecte [16]. La nanoobiecte se referă nanopulberi, nanofire, nanofibre, nanotuburi etc.

Nanomaterialele pot fi obținute prin diverse tehnici [49-56]. Electrodepunerea posedă avantaje față de alte metode de obținere a nanoobiectelor. Analiza structurală a arătat că nanofirele obținute prin electrodepunere sunt mai dense și continue în comparație cu cele obținute prin alte

metode. Prin electrodepunere se obțin atât nanofire din metale, cât și nanomateriale din aliaje, oxizi, hidroxizi, semiconductori, polimeri conducători, compuși complecși solizi. În funcție de scopul și condițiile procesului, depunerile obținute electrochimic pot avea compoziție, structuri, proprietăți și aspect diferit. De aceea, caracteristicile dorite ale nanoobiectelor pot fi obținute prin reglarea compoziției soluției, densității curentului, folosirea potențialului pulsat etc.

Electrodepunerea nanoparticulelor pe suprafața substratului include creșterea nanoparticulelor monodisperse, care este o etapă dificilă. Pentru sinteza particulelor coloidale cu distribuție restrânsă a dimensiunilor LaMer [57] și Reiss [58] au propus combinarea etapelor de nucleație instantanee și creșterea ulterioară a cristalitelor în condițiile difuziei limitate. În nucleația instantanee, formarea unui nou nucleu se realizează mai repede decât începe creșterea. Însă electrodepunerea metalelor pe suprafața electrodului, chiar și în cazul nucleației instantanee și creșterii controlate prin difuzia clusterilor, de obicei, duce la o distribuție destul de largă după dimensiuni. De exemplu, în [59; 60] abaterea standard a diametrului particulelor este de 20% – 50%. Iar odată cu creșterea nanoparticulelor distribuția lor atât după diametru cât și după înălțime devine și mai largă [61; 62]. Dar sunt și excepții, de exemplu, electrosinteza nanoparticulelor monodisperse de argint cu diametrul de ~100 nm [63] și electrodepunerea nanoparticulelor monodisperse de nichel [64].

În sinteza electrochimică contează efectul naturii substratului asupra procesului de nucleație. Influența substratului nu poate fi complet eliminată, dar poate fi atenuată prin utilizarea substraturilor cu energie superficială mică, de exemplu, grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG), carbon sticlos, siliciu etc.

Penner și coautorii, cercetând depunerile electrochimice ale Pt [65], Ag [66], Cu [67] pe substraturi cu energie superficială scăzută, de exemplu HOPG, prin microscopia de forță atomică fără contact (AFM), au arătat că, deși toate condițiile pentru nucleația instantanee și creșterea controlată prin difuzie au fost îndeplinite, nu a fost posibil de obținut doar nanoparticule monodisperse, iar abaterea de la dimensiunea medie a crescut pe parcursul depunerii. O soluție pentru creșterea controlată a particulelor ar fi electrodepunerea potențiostatică cu două impulsuri. Reieșind din ideile de bază ale nucleației, Penner [65] a arătat că creșterea nanoparticulelor monodisperse pe HOPG are loc dacă impulsul de nucleare este scurt și, în timpul celui de-al doilea impuls, poate avea loc doar creșterea nucleelor deja formate, accentuând importanța alegerii parametrilor impulsului.

Natter, Hempelmann și colaboratorii [68; 69] au dezvoltat o metodă de electrosinteză a metalelor nanocristaline compacte și a aliajelor cu dimensiuni controlate ale nanocristalelor în soluții apoase și neapoase prin aplicarea impulsurilor cu densitate de curent înaltă. Variația

densității curentului modifică supratensiunea, care determină dimensiunea nucleelor. După un scurt impuls de depunere a metalului, circuitul se deconectează pentru 5 – 100 ms. În timpul pauzei se restabilește concentrația inițială a soluției în apropierea substratului și este posibilă coalescența nanoparticulelor. Astfel, durata pauzei influențează dimensiunea cristalitelor. Controlul suplimentar al mărimii particulelor poate avea loc prin introducerea în soluție a unor compuși, variația temperaturii și a condițiilor hidrodinamice [70].

Depunerea catodică a metalelor din soluții apoase este adesea însoțită de eliminarea hidrogenului molecular și astfel se reduce distribuția dimensională a nanoparticulelor unor metale [71]. Acest efect a fost atribuit influenței șablon a microbulelor de hidrogen, care ecranează o parte din suprafață, împiedicând astfel nucleația pe ea. Eliminarea hidrogenului este însoțită de modificarea pH-ului în stratul adiacent electrodului și influențează electrosinteza nanostructurilor din oxizi și hidroxizi.

În sinteza nanostructurilor sunt folosite și alte procese însoțite de eliminarea gazelor. De exemplu, nanotuburi de oxid de itriu pot fi obținute la decurgerea unui proces paralel de reducere a oxidului de azot cu formare de microbule de azot [72]. Microbulele de gaz nu sunt doar ca șabloane, dar și facilitează detașarea nanoparticulelor de pe suprafață și flotarea lor.

Depunerea electrochimică prin metoda șablon

Depunerea electrochimică prin metoda șablon se desfășoară în condiții obișnuite, nu necesită echipamente scumpe, iar vitezele de reacție sunt relativ mari. Parametrii nanomaterialului sunt dictați de forma și mărimea porilor șablonului, de asemenea de cantitatea de electricitate care se consumă. Electrosinteza templată este comodă pentru obținerea atât a nanofirelor cu dimensiuni dorite, cât și a nanoparticulelor și nanotuburilor [73; 74]. Nanofirele libere se obțin ulterior după dizolvarea materialului șablonului.

Un pas important în obținerea electrochimică a nanofirelor și nanotuburilor metalice îl constituie alegerea șablonului. Sunt folosite ca șablon membrane de oxid de aluminiu, policarbonat, poliester, pelicule poroase de mică, oxid de indiu-taliu, dioxid de siliciu, TiO_2 etc. Electrodepunerea se efectuează după ce preventiv se pulverizează cu metal (de exemplu Au, Ag) o față a șablonului [75].

Șablonul din mică poate fi obținut la trecerea unei particule încărcate dintr-o sursă de radiație nucleară prin materialul dat. Particula grea lasă o urmă cu lățimea minimă de 2,5 nm, care apoi se gravează, de exemplu în soluție de acid fluorhidric. Ca rezultat, în mică se obțin pori cilindrici, iar restul materialului rămâne aproape nemodificat [76]. Porii în mică sunt distribuiți

aleatoriu, iar diametrul este destul de uniform pe toată lungimea lor. Diametrul porilor poate fi controlat prin modificarea timpului de gravare.

Nanofire metalice în nanopori din mică cu diametrul 40 nm a obținut Possion [77], iar Williams și Giordano [78] au obținut nanofire de Ag cu diametrul 8 nm, folosind aceeași tehnică de sinteză. Lucrările lui Martin și coautorii [79-81] se consideră începutul unei noi etape în dezvoltarea metodelor de obținere și întrebuințare a șabloanelor nanometrice. S-a arătat că diferite nanostructuri, inclusiv nanofire și nanocilindri polimerici ai metalelor conductoare pot fi fabricate folosind șabloane negative.

Obținerea membranelor de policarbonat și poliester prin mecanismul de explozie ionică *(the ion explosion spike mechanism)* pentru formarea urmei a fost prezentată în [82]. Pentru gravarea urmelor în membranele de policarbonat se folosește un solvent alcalin. Au fost obținute membrane cu diametrul porilor de 10 nm, care sunt disponibile comercial. Avantajul acestor șabloane față de cele din mică este că suprafața lor se umectează foarte ușor și poate fi adaptată pentru multe aplicații. Un alt avantaj este dizolvarea ușoară a șablonului fără a afecta nanofirele obținute. Dar șabloanele din polimer posedă și dezavantaje. În primul rând, densitatea porilor este mică (10^9 pori/cm^2), ceea ce limitează posibilitățile de obținere a nanostructurilor și nanocompozitelor. În al doilea rând, porii sunt aranjați aleatoriu și nu întotdeauna paralel unul cu celălalt. Aceste neajunsuri pot fi admise în multe aplicații, dar pot face dificilă interpretarea rezultatelor [83].

O metodă de electrodepunere a nanotuburilor de SnO_2 în membrane poroase din policarbonat cu diametrul și lungimea controlată a fost propusă în [84]. Diametrul porilor a fost de 50 sau 100 nm și densitatea porilor de ~$6 \cdot 10^8$ pori/cm^2. Pentru obținerea lor s-au folosit soluții de clorură de staniu și nitrat de sodiu acidulat cu acid azotic. Reducerea ionilor nitrat duce la consumarea ionilor de hidrogen, soluția devine alcalină și SnO_2 se depune pe pereții porilor formând nanotuburi. *Aspect ratio* (raportul lungimii nanofirului către diametrul lui) pentru nanotuburi s-a controlat prin variația duratei electrolizei.

Un șablon întrebuințat frecvent în electrosinteză este oxidul de aluminiu anodic (AAO). Fiind cunoscut de mai bine de 100 de ani, doar în ultimele decenii acest material a devenit popular. Datorită proprietăților pe care le manifestă, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu sunt folosite ca template pentru obținerea nanofirelor și nanotuburilor cu diverse dimensiuni [85; 86]. Acest șablon se consideră perfect după aspectul canalelor porilor, care sunt perpendiculare pe suprafață. Densitatea porilor este mult mai mare (~10^{11} pori/cm^2) decât în membranele din policarbonat, ceea ce face posibilă producerea unui număr mare de nanofire. Oxidul de aluminiu poate fi ușor dizolvat și separat de nanofire. Această structură poroasă poate fi sintetizată prin metoda de anodizare într-

o etapă [87] sau în două etape [88]. Diametrul porilor, distanța dintre ei și grosimea stratului poros pot fi controlate prin modificarea compoziției electrolitului pentru anodizare, valorilor potențialului și timpului procesului.

Electrodepunerea templată în membrane de AAO a fost efectuată de multe grupuri de cercetători [89; 90]. La electrodepunerea metalului până la umplerea porilor, densitatea de curent este proporțională cu suprafața metalică și este determinată de dimensiunea și numărul de pori ai șablonului. În astfel de condiții, electrodepunerea este limitată în porii înguști și depinde de procesul de difuzie a ionilor metalici din volumul soluției în pori. Umplerea completă a porilor șablonului depinde de modul de electrodepunere. Utilizarea curentului continuu poate cauza producerea de nanofire de înaltă calitate, însă doar 10 – 20% din porii membranei sunt umpluți [91]. Folosind electrodepunerea pulsată cu anumiți parametri [92], se poate obține un grad ridicat de umplere a porilor. K Nielsch, G. Sauer și colaboratorii au dezvoltat o metodă de electrodepunere cu impulsuri [93; 94], cu umplere de 100% a porilor. Metoda constă în stabilirea unei pauze relativ lungă, înainte de fiecare impuls al potențialului, care permite ionilor de metal consumați în timpul depunerii să difuzeze în regiunea cu concentrație mai mică.

Bograchev și coautorii [95] au dezvoltat modelul de creștere electrochimică a nanofirelor în AAO, care ia în considerare transferul ionilor în straturile de difuzie din interiorul și de deasupra porilor și, de asemenea, cinetica descărcării electrochimice a ionilor. Cu anumite simplificări s-au obținut ecuații analitice pentru calculul dependenței curentului de timp, duratei necesare pentru umplerea porilor și altor parametri. Rezultatele calculelor obținute se potrivesc cu datele experimentale.

Electrodepunerea templată în membrane de AAO a fost întrebuințată nu doar pentru obținerea nanofirelor unui metal, dar și a aliajelor metalice. Electrosinteza nanofirelor Co-Pt cu *aspect ratio* diferit s-a realizat în membrane de AAO și policarbonat. Monitorizarea la electrodepunere a evoluției nanofirelor în timp [96] a arătat că proprietățile magnetice ale firelor depind de *aspect ratio* și de tipul membranei.

Mandler și colaboratorii [97] au propus o metodă de electrodepunere templată gel-sol pe oxid de indiu-taliu (ITO), folosind modificarea locală a pH-ului soluției lângă electrod în timpul electrolizei. pH-ul a variat ca urmare a descărcării ionilor de hidrogen și a moleculelor de apă, reducerea anionilor nitrat și a altor procese. Variațiile pH-ului au declanșat procese de hidroliză și condensare a derivaților organici ai siliciului, cu formarea matricei sol-gel pe suprafața electrodului.

Metoda bazată pe utilizarea șabloanelor pozitive utilizează nanostructuri precum ADN (acid dezoxiribonucleic) [98; 99], nanotuburi de carbon, șabloane polimerice [100; 101] etc. Spre

deosebire de șabloanele negative, în acest caz diametrele nanofibrelor nu sunt limitate de dimensiunile șablonului și numărul lor poate fi controlat de cantitatea de material depusă în șabloane. După îndepărtarea șablonului, se obțin nanomateriale similare nanotuburilor și nanofirelor.

Obținerea nanomaterialelor prin dizolvarea selectivă a aliajelor

Dizolvarea anodică este un proces de obținere a nanostructurilor opus electrodepunerii. Prin această metodă au fost sintetizate nanfire [102] și nanoelectrozi [103]. Dizolvarea selectivă joacă un rol important în coroziunea aliajelor atât la potențialul staționar, cât și la polarizare prin aplicarea curentului extern. În anumite condiții, dizolvarea selectivă a aliajelor omogene duce la formarea materialelor nanoporoase cu straturi ultrasubțiri, extrem de poroase pentru cataliză sau electrocataliză, senzori, dispozitive optice etc. Acest proces constă în îndepărtarea selectivă, de regulă, a metalului mai puțin nobil din aliaj.

Dizolvarea selectivă a aliajelor poate fi efectuată atât prin metode chimice, cât și prin metode electrochimice. Au fost sintetizate straturi nanoporoase de Cu, Ag, Au cu suprafețe specifice mari pe metalele corespunzătoare, cu implicarea electrodepunerii zincului pe suprafața lor, tratamentului termic la 150°C în atmosferă de azot (pentru a forma aliajul) și apoi dizolvarea chimică a zincului [104]. Cupru nanoporos cu o distribuție controlată a mărimii porilor a fost obținut prin dizolvarea chimică a aliajului Al-Cu [105] sau a peliculei Cu-Zr în soluție de HCl [106].

Dizolvarea selectivă electrochimică se efectuează fie la un potențial constant, fie la un ciclu al potențialului în anumite condiții. Aliajul se dizolvă selectiv, dacă potențialele de echilibru ale componenților diferă cu o valoare mai mare decât 0,1 V. Optimizarea procesului se realizează prin variația compoziției aliajului, prin selectarea electrolitului adecvat, potențialului (sau intervalului de potențiale), timpului de dizolvare, temperaturii. În dizolvarea chimică, reactivul reacționează cu metalul activ și în același loc pe suprafață. Însă, dacă la dizolvarea metalului activ electronii eliberați migrează spre locurile ocupate de componentul mai nobil pentru a participa la reducerea reactivului, atunci are loc dizolvarea electrochimică a aliajului.

Potențialul aliajului este parametrul cheie în dizolvarea electrochimică selectivă [107]. Dacă potențialul aplicat depășește cu mult potențialul de dizolvare al componentului mai puțin nobil, dar este mai mic decât potențialul de dizolvare al componentului nobil, atunci elementul mai puțin nobil se dizolvă rapid, iar elementul nobil formează o structură nanoporoasă. În același timp, dacă potențialul aplicat este mic, dar depășește potențialul de dizolvare al componentului mai puțin nobil, atunci componentul nobil se acumulează la suprafață și pasivizează dizolvarea.

Potențialul dintre regiunile de pasivizare și dizolvare selectivă depinde de compoziția aliajului și de viteza potențialului de baleiaj.

Abruna și coautorii în [108] au arătat, pe exemplul nanoparticulelor intermetalice de Cu_3Pt/C, că nanostructurile de tip miez-coajă pot fi preparate folosind metodele de dizolvare chimică (prin imersiune în soluție 1 M HNO_3) și electrochimică a cuprului din stratul de suprafață. Dizolvarea electrochimică a fost efectuată prin voltametrie ciclică (CV) în intervalul de la +0,05 la +1,0 V față de electrodul reversibil de hidrogen în soluție 0,1 M $HClO_4$. Dizolvarea electrochimică a dus la formarea unui strat ordonat de platină cu grosimea de 1 nm pe suprafața nanoparticulelor, în timp ce dizolvarea chimică a determinat la obținerea unei structuri dezordonate de nanoparticule, care conține numeroase goluri.

O combinație a metodei de dizolvare selectivă a aliajelor Ag-Au și a metodei de depunere templată a fost folosită în sinteza nanofirelor de aur [109]. Sun și Xia în [110] au combinat procesul de substituție galvanică cu dizolvarea selectivă pentru a pregăti nanostructuri de aur și argint care conțin goluri și pereți cristalini. Rezultatele studiilor de rezistență mecanică a aurului nanoporos, sintetizat prin dizolvarea selectivă a aliajului Ag-Au [111], sugerează că efectele dimensionale și efectele de suprafață joacă un rol substanțial în mecanismul de deformare al acestui material. Aurul nanoporos (NPG), obținut din diverse sisteme [112], combină avantajele materialelor metalice și nanoporoase de aceea este folosit în biotehnologie și biomedicină.

1.3. Electrodepunerea și coroziunea cuprului în soluții de electroliți

1.3.1. Electrosinteza cuprului din electrolitul pirofosfat

E bine cunoscut că acoperirile galvanice de cupru sunt folosite pentru a crește capacitatea de protecție a sistemelor, mărirea conductivității electrice a stratului superficial al pieselor, îmbunătățirea adeziunii acestora. Însă un alt aspect al electrodepunerii cuprului îl constituie obținerea nanomaterialelor, de exemplu nanofire, nanotuburi sau nanofibre de cupru, care se folosesc pentru aplicații în electronică și permit miniaturizarea dispozitivelor [4].

Electrodepunerea cuprului din electroliți simpli

Electrodepunerea metalelor se realizează prin reacții care se desfășoară în mai multe etape și includ procese de difuzie, adsorbție, descărcare și cristalizare a particulelor implicate în proces [113]. Cinetica proceselor, de depunere catodică și de ionizare anodică a metalului, este determinată de raportul vitezelor acestor etape. Obținerea electrochimică a metalelor din soluții apoase, de obicei, este însoțită de reacții paralele cum ar fi eliminarea hidrogenului, participarea

la proces a altor particule din electrolit, de exemplu, impurități sau compuși organici introduși pentru a controla calitatea depunerilor.

Există anumite cerințe față de electroliții cuprului folosiți pentru placare. Ei trebuie să fie, de exemplu, stabili și relativ iefteni, să se depună uniform și să posede o viteză de depunere adecvată. Electroliții se consideră simpli, dacă cuprul este sub formă de ion hidratat și se consideră complecși, dacă cuprul face parte din cationul compus sau anionul complex (cu excepția H_2O în calitate de ligand).

Drept exemplu de electrolit simplu al cuprului este electrolitul sulfat, care conține 150–250 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și 50–70 g/L H_2SO_4. Electroliza decurge la temperatura camerei și j = 0,5 - 2 A/dm^2. Reducerea ionilor de Cu(II) la catod din acest electrolit are loc în etape:

$$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+, \quad (1.4)$$

$$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu, \quad (1.5)$$

unde etapa lentă este adiționarea primului electron. Reacțiile electrochimice care decurg în etape sunt influențate de aditivii adăugați în electrolit, de obicei de natură organică. Adăugarea unui agent de umectare face ca procesul să decurgă într-o etapă [114].

Excesul ionilor de cupru monovalent în electrolit afectează calitatea acoperirii, ea devine mai întunecată și mai puțin netedă. Ionii cuprului monovalent se obțin în procesul:

$$Cu + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^+, \quad (1.6)$$

care decurge intens la insuficiență de acid sulfuric. În aceste condiții, poate avea loc și hidroliza ionilor metalului monovalent cu precipitarea hidroxidului sau oxidului de cupru (I) sub formă de suspensie fină. Acidului sulfuric se adaugă atât pentru a mări conductivitatea electrică a electrolitului, cât și pentru anticiparea formării ionilor Cu^+ sau interacțiunea lor cu apa.

Cuprul (I) poate fi oxidat, dacă aciditatea electrolitului este optimă și la proces participă oxigenul dizolvat. În consecință, crește conductivitatea electrică a soluției și puțin polarizarea catodică. Adăugarea alcoolilor în electrolit previne formarea ionilor de cupru (I), iar introducerea ionilor de amoniu facilitează formarea acoperirilor calitative datorită obținerii complecșilor amoniacați ai cuprului. Scăderea concentrației ionilor de cupru în electrolit duce la micșorarea densității curentului catodic limită.

Pentru depunerea galvanică a cuprului se recomandă folosirea anodului din cupru. În acest caz obținerea ionilor Cu^{2+} la anod poate decurge în două moduri. Primul mod include procesele:

$$Cu \leftrightarrow Cu^+ + e^-, \quad (1.7)$$

$$Cu^+ + H_2O \rightarrow CuOH^+ + H^+ + e^-, \quad (1.8)$$

$$CuOH^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O. \quad (1.9)$$

Ecuația sumară este:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$. (1.10)

Al doilea mod de dizolvare a anodului solubil de cupru include procesele:

$Cu + H_2O \rightarrow CuOH^+ + H^+ + 2e^-$, (1.11)

$CuOH^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$. (1.9)

Ecuația sumară este:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$. (1.10)

Utilizarea unui anod inert implică oxidarea oxigenului:

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. (1.12)

Se folosesc și alți electroliți acizi de placare a cuprului. De exemplu, pentru a obține acoperiri plastice de cupru, cu porozitate scăzută, sunt folosiți electroliții nitrat care au randamentul de aproape 100 %.

Electrodepunerea cuprului din electrolitul pirofosfat

Pentru electrodepunerea cuprului sunt utilizați electroliții complecși în mediul bazic cu liganzi de cianură, difosfat (pirofosfat), amoniac, etilendiamină etc. Electroliții care conțin etilendiamină sau polietilenpoliamină se folosesc rar, deoarece sunt foarte toxici. Electroliții complecși care conțin ligandul CN^- se evidențiază prin simplitatea compoziției lor și prin capacitate mare de nivelare a suprafeței. Acești electroliți duc la obținerea acoperirilor cristaline fine, cu porozitate scăzută, dar deoarece sunt toxici au fost înlocuiți cu electroliții pirofosfat.

Depunerile cuprului din electroliții pirofosfat sunt, de asemenea, netede, fine și strălucitoare. Exemple de electroliți pirofosfat sunt prezentate mai jos cu compozițiile (g/L) și condițiile de electroliză:

a) 80 – 90 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 350 – 370 $K_4P_2O_7$, 20 – 30 NH_4NO_3, pH 8,3 – 8,7, t = 40 ÷ 50°C, j_c = 0,8 – 3 A/dm^2.

b) 30 – 65 $Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, 260 – 270 $K_4P_2O_7$, 9 – 10 KH_2PO_4, 5 – 6 KNO_3, amoniac (25%) – până la pH 8,3 – 8,5, *t* = 50 – 55 °C, j_c = 1,5 – 5 A/dm^2.

Soluția de sulfat de cupru la amestecare cu pirofosfat de potasiu sau de sodiu formează $Cu_2P_2O_7$. Pirofosfatul de cupru se dizolvă în exces de $K_4P_2O_7$ și formează ionul complex $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$, care poate trece în $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ în exces mai mare de $K_4P_2O_7$. Depunerea cuprului la catod decurge după procesele [115]:

$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} \rightleftarrows [Cu(P_2O_7)]^{2-} + P_2O_7^{4-}$, (1.13)

$[Cu(P_2O_7)]^{2-} + 2e^- \rightarrow Cu + P_2O_7^{4-}$. (1.14)

La valori mari ale pH-ului e posibilă reducerea complexului:

$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} + 2e^- \rightleftarrows Cu + 2P_2O_7^{4-}$. (1.15)

Conform [116], procesul (1.13) decurge în câteva etape:

$[Cu(P_2O_7)]^{2-} + e^- \rightarrow [Cu(P_2O_7)]^{3-}$, (1.16)

$[Cu(P_2O_7)]^{3-} + e^- \rightleftarrows Cu + P_2O_7^{4-}$, (1.17)

unde etapa (1.16) este lentă. La o polarizare suficient de mare, viteza procesului crește la amestecarea electrolitului.

Descărcarea ionilor de cupru se caracterizează printr-o polarizare semnificativă, care crește odată cu mărirea concentrației ionilor liberi $P_2O_7^{4-}$ în soluție și a valorii pH-ului. Polarizarea este determinată de adsorbția ionilor $P_2O_7^{4-}$, formarea peliculei pasive la catod la densități mici de curent și de concentrația ionilor complecși ai cuprului care se descarcă. Pentru formarea ionului $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ care duce la obținerea depunerii catodice, se menține raportul de concentrații Cu(II) : $P_2O_7^{4-}$ de 1 : (7 – 8) [116].

Concentrația maximă a ionilor complecși $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ se află în electrolitul pirofosfat la pH-ul de 8,0–8,5 [117]. La potențial catodic mai mare de – 0,65 V este posibilă adsorbția specifică a complexului pe catodul de cupru și formarea unui compus de tipul $Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$. La electrolitul pirofosfat de depunere se poate adăuga amoniac, nitrați și fosfați, pentru a îmbunătăți calitatea acoperirii. În prezența amoniacului, care este al doilea ligand, în soluție se pot forma ioni complecși de pirofosfat și amoniu de tipul $[Cu(P_2O_7)(NH_3)_2]^{2-}$ și $[Cu(P_2O_7)(NH_3)]^{2-}$. Se presupune că ionul complex $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ poate participa în procesul de descărcare. El apare ca urmare a decoordonării ionilor $P_2O_7^{4-}$ din complexul mixt și adiția lui NH_3. Prezența amoniacului în exces duce la obținerea acoperirilor semilucioase și de culoare mai deschisă.

Procesul anodic în electroliții pirofosfat se caracterizează prin formarea unei pelicule pasive de oxid sau sare pe suprafața cuprului în anumite condiții, ceea ce duce la scăderea randamentului de curent anodic al metalului. Acest fenomen este facilitat de scăderea concentrației ionilor liberi $P_2O_7^{4-}$, de temperatura electrolitului și de creșterea densității curentului anodic.

Electrodepunerea templată a cuprului din electrolitul pirofosfat

Utilizarea electrolitului pirofosfat pentru obținerea componentelor electronice la depunerea cuprului în membrane de Al_2O_3 a fost descrisă în [10]. Au fost determinate condiții optime pentru obținerea nanocompozitelor de cupru prin electrodepunere.

Înălțimea stratului de metal depus în pori depinde de valoarea densității cantității de electricitate consumată Q (C/cm^2). S-a observat că, la valori mari ale cantității de electricitate, pot apărea limitări de concentrație a ionului care se descarcă. În astfel de condiții, viteza procesului de electrodepunere este determinată de difuzia ionului, care se depune pe suprafața electrodului, sau de difuzia moleculară, dacă se ține cont de dimensiunile mici ale porilor. Ca urmare, viteza de

depunere se micșorează. La valori suficient de mari ale cantității de electricitate consumată la electrodepunerea cuprului din electrolitul pirofosfat, randamentul de curent scade datorită reacției secundare de eliminare a hidrogenului [118].

Depunerea cuprului poate să decurgă nu doar în porii membranei. Pe suprafața membranei pot apărea dendrite la valori mari ale cantității de electricitate. Formarea dendritelor este o consecință a prezenței limitărilor de concentrație în procesul de electrodepunere. Aplicarea curentului pulsat poate fi o modalitate promițătoare de anticipare a formării dendritelor în condiții de sinteză șablon.

În [11] s-a arătat că vitezele experimentale de depunere templată cu impuls a cuprului din electrolitul pirofosfat sunt asemenea celor calculate după formulele Faraday la curent continuu pentru densități de curent până la 5 mA/cm^2, atât pentru porii cu diametrul de 200 nm, cât și 100 nm. La valori mai mari decât 5 mA/cm^2, dar constante, viteza de electrodepunere a cuprului este ~ 2 μm/h și nu se modifică. Depunerea cu impulsuri duce la rezultate mixte în funcție de timpul pauzei și timpul depunerii. Se consideră că motivul scăderii vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat la creșterea duratei pauzei în depunerea templată cu impuls este coroziunea produsului obținut cu participarea oxigenului dizolvat.

1.3.2. Specificul coroziunii cuprului în soluții de electroliți

Coroziunea, ca proces de degradare și deteriorare a obiectelor metalice, este relevantă pentru diverse domenii. Caracteristica specială a coroziunii electrochimice este oxidarea și reducerea, care decurg în locuri separate pe suprafața metalică. Acest lucru este posibil deoarece metalele, fiind conductoare, asigură deplasarea electronilor în metal din regiunile anodice spre regiunile catodice. Electrolitul este necesar pentru transportul ionilor.

Cuprul este unul dintre cele mai însemnate metale neferoase cu proprietăți stabile în soluții apoase neutre. Dinamica coroziunii cuprului depinde de mediu, temperatură etc. În soluții aproape neutre sau ușor alcaline, la suprafața Cu pur se formează ușor un strat pasiv care conține Cu_2O, CuO și $Cu(OH)_2$ [119; 120] conform ecuațiilor:

$$2Cu + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^-, \quad (1.18)$$

$$Cu_2O + H_2O \leftrightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^-, \quad (1.19)$$

$$Cu_2O + 3H_2O \leftrightarrow 2Cu(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-. \quad (1.20)$$

Strehblow și Titze [119] au arătat că filmul pasiv de la suprafața cuprului constă dintr-o structură duplex de oxizi-hidroxid: oxidul de cupru (I) în interior și hidroxidul de cupru (II) cu cantități mici de oxid de cupru (II) în exterior.

Cuprul nu corodează în medii acide neoxidante, deoarece nu se elimină hidrogen. Cu toate acestea, coroziunea cuprului se observă în prezența oxigenului sau altor oxidanți, de exemplu, acizii HNO_3 și H_2SO_4 concentrați, Fe^{3+}. Oxizii de cupru sunt stabili în intervalul pH = 8–12 [121], dar nu și în soluții acide în care suprafața suferă modificări:

$$Cu_2O + 2H^+ \leftrightarrow 2Cu^+ + H_2O, \quad (1.21)$$

$$CuO + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + H_2O. \quad (1.22)$$

Ionii de Cu^+ pot disproporționa conform ecuației [122]:

$$2Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + Cu \quad (1.23)$$

Coroziunea cuprului în soluții saline depinde de natura ionilor (ionii NH_4^+, CN^- etc. sunt capabili să formeze complecși ai cuprului), pH-ul și temperatura mediului. De exemplu, în soluție de clorură de sodiu de 20% la pH = 7,5, viteza de coroziune a cuprului este mică, iar în soluția amoniacală de NH_4Cl 0,5 mol/L viteza de coroziune crește de 20–60 ori. Însă în soluția de clorură de sodiu 0,5 mol/L acidulată (pH = 2), viteza de coroziune a cuprului este comparabilă cu cea din soluția amoniacală de NH_4Cl 0,5 mol/L. Creșterea temperaturii soluției de clorură de sodiu de 20% de la temperatura camerei la 100^0C duce la mărirea vitezei de coroziune de aproape 17 ori [123].

Reacția anodică a cuprului pur în soluție de NaCl 0,5 mol/L sau HCl 0,5 mol/L este ionizarea rapidă a Cu până la Cu^+ (Ecuația 1.4) și lentă a Cu^+ până la Cu^{2+} (Ecuația 1.5). Însă ionii Cu^+ în prezența ionilor Cl^- pot forma o peliculă de protecție pe suprafața electrodului de cupru [124]:

$$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl \quad (1.24)$$

Clorura de cupru (I) obținută poate forma la oxid de cupru (I) sau complexul solubil:

$$2CuCl + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2Cl^-, \quad (1.25)$$

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^-. \quad (1.26)$$

Complexul $CuCl_2^-$ format pe suprafața electrodului de cupru poate trece în soluție:

$$CuCl_2^-{}_{\text{(la suprafață)}} \rightarrow CuCl_2^-{}_{\text{(soluție)}}, \quad (1.27)$$

$$CuCl_2^-{}_{\text{(la suprafață)}} \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^- + e^-. \quad (1.28)$$

Cuprul este stabil în soluții diluate de baze alcaline. Viteza de dizolvare a cuprului în soluția de hidroxid de sodiu diluată aerată crește odată cu creșterea concentrației bazei alcaline și este maximă la concentrația bazei de 8%. Creșterea suplimentară a concentrației bazei duce la micșorarea vitezei de coroziune [123].

Dizolvarea cuprului și a stratului de oxizi poate să decurgă conform proceselor 1.18 – 1.22, dar și după schema 1.29 în prezența ionilor pirofosfat în soluție:

$$Cu + 2P_2O_7^{4-} \leftrightarrow [Cu(P_2O_7)_2]^{6-} + 2e^- \quad (1.29)$$

Dacă la anod cuprul se oxidează până la oxizi (cu mici cantități de hidroxid) [119], atunci la catod, în mediul acid sau neutru, poate avea loc reducerea oxigenului dizolvat:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O, \quad (1.30)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-, \quad (1.31)$$

iar coroziunea cuprului se consideră că decurge cu depolarizarea oxigenului.

Coroziunea metalelor cu depolarizarea oxigenului poate avea ca etape limită reacția de ionizare a oxigenului (transfer de sarcină) la catod sau difuzia oxigenului (transfer de masă) la catod. În primul caz, procesul decurge cu control cinetic și acest lucru este posibil, de exemplu, la agitarea intensivă a soluției, la concentrații mari de oxigen dizolvat în soluție. În al doilea caz, procesul decurge cu control difuzional și are loc în electroliți fără agitare, cu o concentrație scăzută de oxigen. Însă, în cazul depunerii șablon cu impuls a cuprului în porii membranelor poroase de oxid de aluminiu din electrolitul pirofosfat, în pauze relativ lungi, are loc coroziunea cu depolarizarea oxigenului și ambele etape – ionizarea oxigenului și difuzia oxigenului – simultan limitează procesul. În acest caz, procesul se consideră mixt și decurge cu control difuzional-cinetic.

Studiul vitezei de coroziune a cuprului în [125] a implicat determinarea densității curentului de coroziune și rezistenței la polarizare în timp în mediul coroziv. Micșorarea vitezei de coroziune a fost explicată prin formarea filmului protector din oxizi.

Studiul coroziunii ansamblurilor de nanofire de cupru, dar și dependența coroziunii de suprafața electrodului sunt actuale în contextul fenomenelor dimensional dependente caracteristice nanostructurilor.

1.4. Electrodepunerea și coroziunea acoperirilor nanocristaline ale wolframului cu metale din familia fierului

Wolframul este unul dintre cele mai grele metale, este foarte rezistent și suficient de stabil din punct de vedere chimic în condiții obișnuite. El nu interacționează cu mulți acizi minerali și baze alcaline în lipsa oxigenului [126]. Din cauza disponibilității limitate a wolframului în natură, se acordă preferință aliajelor cu wolfram, care în unele aspecte nu cedează caracteristicilor wolframului pur. Aliajele wolframului, obținute prin metoda galvanică, sunt mai rezistente la coroziune decât acoperirile metalelor pure din familia fierului (Fe, Co, Ni), atât datorită caracterului inert al wolframului, cât și datorită porozității scăzute a depunerilor [9].

Electrodepunerea acestor aliaje reprezintă un proces mai complex în comparație cu electrodepunerea individuală a metalelor. Condiția pentru descărcarea a doi cationi este ca potențialele reversibile individuale ale lor să fie apropiate. Această condiție se îndeplinește în cazul când potențialele standard ale metalelor, care urmează să fie depuse în aliaj, sunt apropiate sau

modificarea concentrației unuia dintre ionii din soluție poate apropia potențialele lor reversibile. Din ecuația lui Nernst se observă că modificarea de 10 ori a concentrației ionilor monovalenți în soluția de electrolit duce la deplasarea potențialul de echilibru cu 0,058 V, iar a ionilor bivalenți – doar cu 0,029 V. O alternativă pentru apropierea valorilor potențialelor de descărcare a ionilor a două metale poate fi adăugarea unui agent de complexare, care formează complecși cu constante de stabilitate diferite și care poate modifica valoarea potențialului reversibil.

$$E_{rev} = E^0 + \frac{2,3\ RT}{nF}\log K + \frac{2,3\ RT}{nF}\log c_{Me^{z+}} \quad (1.32)$$

1.4.1 Obținerea electrochimică a depunerilor W cu metale din familia Fe

Elemente precum W și Mo nu pot fi depuse individual din soluțiile lor apoase. De exemplu, la electrodepunere din soluții apoase, wolframul formează la catod oxid, care nu poate fi redus direct până la wolfram metalic, datorită afinității mari a wolframului față de oxigen și supratensiunii scăzute a eliminării hidrogenului. Însă wolframul poate fi ușor codepus cu metalele din familia fierului, proces denumit „codepunere indusă". Acest concept a fost introdus pentru prima dată de Brenner [127] în 1940 pentru situația în care obținerea aliajelor este posibilă numai prin depunerea în comun a wolframului cu metalele din familia fierului. De regulă, „codepunerea indusă" are loc în soluții apoase care conțin complecși cu liganzi organici: citrat, gluconat, citrat-borat, citrat-amoniu, gluconat-amoniu etc.

Există diferite puncte de vedere cu privire la mecanismul depunerii wolframului cu metalele din familia fierului, însă, la moment, nu există o teorie unificată. Controlul compoziției aliajului în timpul electrodepunerii se realizează, de obicei, în baza analizei curbelor de polarizare ale componenților individuali din aliaj. În cazul obținerii aliajelor wolframului cu metalele din familia fierului, acest lucru este imposibil din cauza electrodepunerii specifice a wolframului.

Obținerea aliajelor W cu metale din familia fierului decurge în soluția de electrolitică care conține sulfat sau clorură de metal (Fe, Co, Ni), ionii WO_4^{2-} ca sursă de wolfram, un agent de complexare (hidroxiacid organic) și un agent de tamponare (amoniac etc.). Dat fiind că din soluțiile acide se obțin acoperiri cu au randament mic, soluțiile moderat alcaline se utilizează mai des pentru electrodepunerea aliajelor wolframului [127].

În soluții acide, fierul (II) se oxidează cu oxigenul dizolvat, deoarece potențialul standard al reducerii oxigenului este mai pozitiv decât cel al reducerii Fe (III) la Fe (II) ($E^0_{O_2/H_2O}$ = 1,23 V, $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0,77 V) [128]. O sursă a ionilor de fier, consumați în proces, poate fi dizolvarea anodului solubil.

Acidul citric este unul dintre cei mai studiați agenți de complexare folosiți în electrodepunerea aliajelor Fe-W [129; 130], Co-W [131; 132] și Ni-W [133; 134]. La pH-ul 7-8, acidul citric disociază complet și formează ionul $HCit^{3-}$, care pretinde a fi ligandul principal în complex [135].

Agentul de complexare nu doar apropie valorile potențialelor de electrod ale două metale diferite care urmează să fie depuse, dar și previne precipitarea în soluția de electrolit a wolframaților și hidroxizilor de fier, cobalt și nichel puțin solubili. Adăugarea agentului de complexare modifică echilibrul datorită formării compușilor complecși. Pentru obținerea aliajelor menționate se folosesc și alți hidroxiacizi organici ca agenți de complexare: acizii gluconic, glicolic, tartric, malic, pirofosforic, însă sunt studiați mai puțin.

Amoniacul și sărurile de amoniu posedă acțiune tampon și mărește solubilitatea compușilor complecși ai metalelor, de aceea se utilizează des în băile de electrodepunere. În calitate de substanțe cu acțiune tampon pot fi, de asemenea: acidul boric, acidul fosforic, citratul de sodiu.

Fierul induce codepunerea wolframului mai eficient decât cobaltul sau nichelul, de aceea în aliajele Fe-W wolframul are un conținut mai ridicat în comparație cu aliajele Ni-W, care au cel mai scăzut conținut de wolfram. Conținutul W ajunge la 30-32 at.% în aliajele Fe-W și Co-W, și la 20-25 at.% în aliajele Ni-W [9]. Compoziția elementară în aliajele electrodepuse depinde de așa factori ca: compoziția soluției, densitatea de curent sau potențialul aplicat, hidrodinamica, temperatura etc.

Structura aliajelor W cu metalele Fe, Co si Ni este sensibilă față de conținutul wolframului. Creșterea conținutului de wolfram în aliaj duce la tranziția treptată de la structura cristalină la cea amorfă, datorită micșorării semnificative a dimensiunilor granulelor. Dacă mărimile granulelor în depunerile nanocristaline ale W cu Fe, Co, Ni ajung până la 100 nm, atunci în structura amorfă dimensiunile granulelor sunt de aproximativ 5-10 nm [131].

În literatură sunt prezentate mai multe teorii pentru a explica mecanismul de „codepunere indusă” a wolframului. Evaluarea mecanismului detaliat, inclusiv etapele transferului de protoni și electroni, posibilii intermediari adsorbiți, etapele care determină viteza procesului prezintă dificultăți. Există mai multe reacții care au loc în paralel, iar măsurarea densității curentului oferă doar informație despre suma vitezelor etapelor. Majoritatea mecanismelor propuse a sugerat că inițial la catod se formează oxidul de wolfram ca specie intermediară. Acest oxid este ulterior redus parțial de hidrogenul atomar, reacție catalizată de metalul proaspăt depus din familia fierului [136]. Datorită randamentului mai mic de 100%, în băile apoase se obține hidrogenul ca reacție secundară. Metalul din familia fierului poate adsorbi hidrogenul pe suprafața sa și astfel poate induce reducerea oxidului de wolfram intermediar.

Gileadi a studiat „codepunerea indusă” a aliajului Ni-W din băile moderat alcaline care conțin ioni de citrat ca agent de complexare, cu sau fără amoniac [137; 138]. El a presupus că complecșii wolframat-citrat și metal-citrat reacționează formând un complex mixt de tipul $[Ni(HWO_4)(Cit)]^{2-}$, care conține wolfram și un metal din grupa fierului, iar descărcarea acestui complex mixt duce la depunerea simultană a ambelor metale conform ecuațiilor 1.28 și 1.29 [133; 135].

$$[Ni\,(Cit)]^{-} + [(HWO_4)\,(Cit)]^{4-} \rightarrow [Ni\,(HWO_4)\,(Cit)]^{2-} + Cit^{3-}, \quad (1.33)$$

$$[Ni\,(HWO_4)\,(Cit)]^{2-} + 8e^{-} + 3H_2O \rightarrow NiW + 7OH^{-} + Cit^{3-}. \quad (1.34)$$

Un alt model au propus Podlaha și Landolt, sugerând că precursorul acoperirii aliajului Ni-Mo este un complex absorbit care conține ambele metale [139].

$$MoO_4^{2-} + NiCit^{-} + 2H_2O + 2e^{-} \rightarrow [Ni\,Cit\,MoO_2]^{-}_{ads} + 4OH^{-}, \quad (1.35)$$

$$[Ni\,Cit\,MoO_2]^{-}_{ads} + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow Mo_{(s)} + Ni\,Cit^{-} + 4OH^{-}, \quad (1.36)$$

Mecanismul a fost raportat inițial pentru electrodepunerea Ni-Mo din electrolitul citrat și apoi a fost generalizat la alte metale de codepunere din familia fierului.

Krasikov a sugerat un mecanism complex de depunere a aliajului Ni-W, precedat de etapa de formare a clusterului heterometalic nichel-wolfram, pentru a explica participarea elementelor ușoare ca oxigenul și hidrogenul în codepunere [140]:

$$NiOH^{+} + e^{-} \rightarrow NiOH_{ads}, \quad (1.37)$$

$$NiOH_{ads} + WO_4^{2-} \rightarrow [HO - NiWO_4^{2-}]_{ads}, \quad (1.38)$$

$$(HO - NiWO_4^{2-})_{ads} + e^{-} \rightarrow NiWO_4^{2-} + OH^{-}, \quad (1.39)$$

$$NiWO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^{-} \rightarrow Ni^0 + W^0 + 8OH^{-}. \quad (1.40)$$

Particule intermediare de $NiOH_{ads}$ cu durată scurtă de viață interacționează chimic cu ionii WO_4^{2-} adsorbiți la suprafață și formează un cluster heterometalic $[HO - NiWO_4^{2-}]_{ads}$ în care există o legătură directă nichel-wolfram (ecuația 1.38). Particula $[WO_4(Ni)]^{2-}$ obținută la reducere suferă o reorganizare. Slăbește brusc legătura wolfram-oxigen, ceea ce duce la instabilitatea particulei și reducerea ei cu ușurință la catod (ecuația 1.40).

Există și alte interpretări ale mecanismului „codepunerii induse” a wolframului sau molibdenului cu metale din familia fierului (Fe, Co, Ni) [23].

1.4.2 Coroziunea depunerilor nanocristaline ale W cu metale din familia Fe

Structura și proprietățile aliajelor W cu metale din familia fierului

Aliajele wolframului cu metale din familia fierului se caracterizează prin duritate mare, rezistență la uzură și coroziune, proprietăți magnetice și catalitice interesante. Structura și proprietățile aliajelor depind de compoziția lor cantitativă, iar dimensiunile granulelor – de

condițiile electrodepunerii, de exemplu, compoziția și pH-ul electrolitului, densitatea de curent și de substrat [141; 142].

După Donten [143], aliajul Ni-W electrodepus are o structură colonară cu fibre ultrasubțiri de circa 5 nm în diametru, orientate perpendicular pe suprafața substratului. Fibrele simple se unesc în coloane mai largi și grosimea depunerii se extinde la 1-2 μm. Fenomenul este bine vizibil pentru aliajele Ni-W și Co-W, mai puțin pronunțat pentru Fe-W.

Aliajele Ni-W cu un conținut mic de wolfram se depun sub formă de soluții solide cu structuri nanocristaline [144]. Creșterea conținutului de wolfram în aliaj de la câteva procente până la 15 % at. W duce la micșorarea dimensiunii granulelor cristalelor de la câțiva micrometri până la 5-10 nm [145]. Atât aliajele Ni-W cât și Co-W cu conținutul W de 16-18 at.% formează soluții solide cu structură complet amorfă [146]. Creșterea conținutului de wolfram peste 18 at.% duce la formarea fazei intermetalice Ni_4W [147]. Aliajele electrodepuse Ni-W cu conținutul wolframului de la ~20 până la ~ 35 at.% sunt complet amorfe [148]. De asemenea, structuri amorfe formează aliajul Co-W cu conținut ridicat de wolfram [149].

Aliajele Fe-W (Figura 1.3) cu conținutul wolframului mai mic decât 10 % posedă structură nanocristalină, formată din α-Fe în amestec cu soluția solidă Fe-W. Dacă conținutul wolframului este 11 at.% < W < 16 at.%, atunci aliajul e format din soluția solidă Fe-W cu cantități mici de α-Fe și are structura dependentă de condițiile electrodepunerii. Aliajele Fe-W cu conținutul wolframului mai mare decât 17 at.% posedă structură amorfă *(amorphous-like)* care constă din faza intermetalică Fe_2W și soluția solidă Fe-W. Valorile dimensiunilor cristalitelor aliajului Fe-W depind de conținutul wolframului. Pentru aliaje cu conținut mare de W (25 at.%), mărimea cristalitului este 7,5 nm, iar pentru aliajul cu conținutul W de 4 at.% dimensiunea e de 34,1 nm [150].

Aliajele wolframului cu conținutul 18–35 at.% de W obținute la curent cu impuls prezintă o structură amorfă. În comparație cu aliajele depuse la curent continuu, acestea devin mai uniforme și au o structură a coloanelor (pașilor) mai puțin pronunțată [149]. Creșterea conținutului de wolfram în aliaje la electrodepunerea cu impuls duce la formarea compușilor intermetalici, NiW la aproximativ 50 at.% W [151] și NiW_2 la aproximativ 66 at.% W [152].

Materialele electrodepuse amorfe și nanocristaline sunt, de obicei, instabile termodinamic și tind să-și mărească dimensiunea granulelor [153]. Materialele amorfe deseori sunt casante din cauza tensiunii interne mari care se datorează degajării hidrogenului în timpul electrodepunerii [154]. Prelucrarea termică poate reduce tensiunea acoperirilor și îmbunătăți proprietățile lor mecanice.

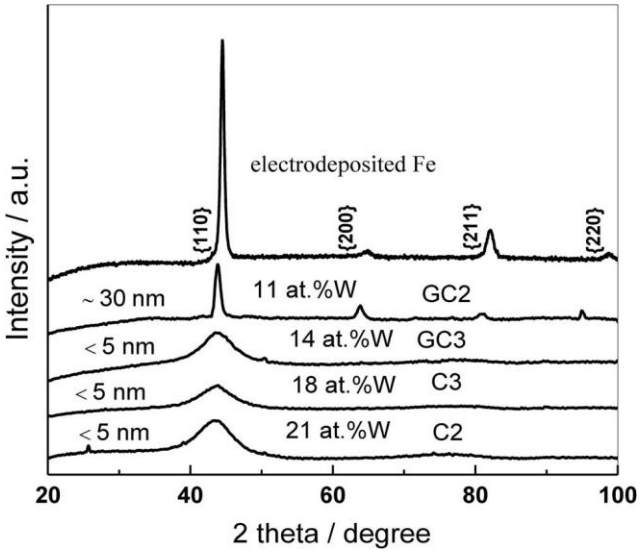


Fig. 1.3. Spectre de difracție de raze X ale acoperirilor Fe și aliajelor Fe-W obținute din soluții glicolat [150]

Stabilitatea termică a aliajelor Co-W și Fe-W depinde de conținutul de wolfram în depunere [155]. Aliajele cu conținut mai mic de wolfram încep recristalizarea la temperaturi mai joase decât cele cu conținut de wolfram mai mare.

În general, duritatea și rezistența la uzură și coroziune a aliajelor wolframului cresc odată cu creșterea conținutului de W în aliaj datorită micșorării dimensiunilor cristalitelor. S-a observat că, atunci când dimensiunea granulelor scade de la intervalul micrometric la intervalul nanometric ~ 10-15 nm, duritatea crește, iar când granulele sunt mai mici decât 10 nm, se observă o ușoară slăbire a proprietăților mecanice [156].

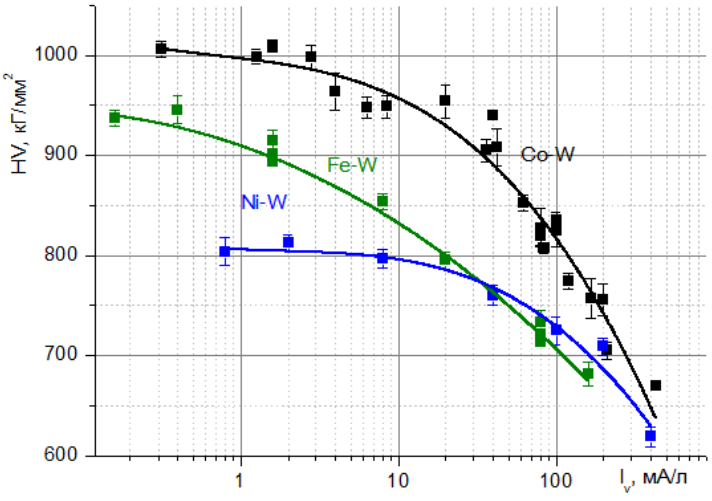


Fig. 1.4. Influența densității volumetrice de curent asupra microdurității acoperirilor [14]

În [12] a fost arătat că proprietățile aliajelor nanocristaline ale wolframului cu metalele din familia fierului depind nu doar de compoziția și pH-ul electrolitului, temperatura electrolitului și densitatea curentului (potențialul) electrodepunerii, dar microduritatea stratului proaspăt depus depinde și de suprafața pe care are loc procesul. S-a observat că microduritatea acoperirilor Fe-W, Co-W, Ni-W (Figura 1.4) obținute din electroliții citrat sau gluconat (la densitatea curentului, compoziția electrolitului, temperatură și condiții hidrodinamice constante), depinde de raportul suprafeței pe care se efectuează electrodepunerea și volumul electrolitului. În acest caz, microduritatea crește până la o anumită limită odată cu micșorarea densității volumetrice de curent j_v (odată cu micșorarea suprafeței la un volum fix de electrolit din care se efectuează depunerea) [13].

La electrodepunerea acoperirilor Fe-W din electrolitul citrat, a fost observat fenomenul care a fost numit efect macroscopic dimensional al microdurității și care se datorează oxidării suprafeței catodului grație interacțiunii chimice a intermediarului $FeOH_{ads}$ cu apa [14].

Proprietăți corozive ale aliajelor W cu metale din familia fierului

E cunoscut că proprietățile suprafețelor, inclusiv rezistența la coroziune, depind de condițiile de obținere și structura lor. Cercetările efectuate au depistat diferențe între proprietățile corozive ale metalelor din familia fierului turnate și cele electrodepuse. În particular, potențialele de coroziune au valori mai negative pentru metalele electrodepuse decât pentru metalele corespunzătoare turnate. În plus, curentul de coroziune este mai mare pentru metalele electrodepuse [157].

Hidrogenul prezintă o supratensiune relativ scăzută pe aliajele cu wolfram și molibden [158]. Coroziunea electrochimică a aliajelor W și Mo cu metale din familia fierului decurge, în special, cu depolarizarea hidrogenului. La catod, în mediul acid, are loc procesul:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad (1.41)$$

Aliajele wolframului cu metale din familia fierului în soluții neutre se pasivizează greu [159]. După expunerea acestor materiale timp de 15 zile în aer liber, valoarea potențialului de coroziune rămâne a fi negativă, dar se deplasează spre potențiale mai pozitive cu 100-200 mV. După expunerea acestor aliaje în aer liber timp de 6 luni, potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai pozitive cu 0,4-0,5 V în comparație cu valorile potențialului de coroziune al aliajelor proaspăt electrodepuse.

Coroziunea aliajelor Ni-W în soluție de acid sulfuric la potențialul de coroziune decurge cu dizolvarea preferențială a nichelului din stratul de suprafață. Cu cât durează mai mult procesul de coroziune, cu atât suprafața se comportă mai mult ca wolframul pur. Viteze inițiale mici de

coroziune au fost înregistrate în aliajele bogate în W [160]. În baza datelor obținute în soluții de sulfat și acid sulfuric [161; 162] s-a stabilit că rezistența la coroziune a aliajelor nanocristaline bogate în wolfram scade (crește densitatea curentului de coroziune) în următoarea ordine: Ni -W; Co-W; Fe-W.

Rezistența la coroziune a aliajelor wolframului cu metale din familia fierului poate fi îmbunătățită prin introducerea fosforului ca element de aliere. La aliajele care conțin P, potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai nobile, iar densitatea de curent scade. Depunerile aliajelor amorfe Ni-W, Ni-W-P și Fe-W sunt rezistente la coroziune și în soluții acide [163].

Studiul coroziunii aliajului Fe-W prin voltametrie a arătat că, la creșterea conținutului de wolfram în aliaj, densitatea curentului de coroziune (j_{cor}) devine mai mică, iar potențialul de coroziune (E_{cor}) devine mai puțin nobil. Acumularea produșilor de coroziune pe suprafața aliajului micșorează valoarea E_{cor} [149].

Reieșind din datele spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS), în [149] se presupune că, pe parcursul procesului de coroziune a aliajului, wolframul migrează preferențial spre suprafață și formează oxizi, care pot bloca suprafața și preveni propagarea coroziunii [164; 165]. Analiza produșilor coroziunii aliajului Fe-W efectuată în [166] presupune formarea compușilor $Fe_2(WO_4)_3$ și Fe_2O_3 în mediul neutru și sunt propuse următoarele etape de reacție:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow FeO \cdot H_2O, \quad (1.42)$$

$$Fe^{2+} + WO_4^{2-} \rightarrow FeWO_4, \quad (1.43)$$

$$FeO + 3FeWO_4 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_2(WO_4)_3. \quad (1.44)$$

Formarea oxizilor de Co și W într-un mecanism similar este sugerată pentru aliajul Co-W în [167]. Și rezultatele EIS arată că cea mai mică densitate a curentului de coroziune și cea mai mare rezistență la coroziune au fost obținute pentru aliajul cu cel mai mare conținut de W (25 at.%).

Din cauza că coroziunea este importantă în aplicații practice, cercetările în domeniul coroziunii continuă să fie actuale.

1. 5. Rolul coroziunii în sinteza electrochimică a nanomaterialelor

O cerință fundamentală pentru materialele implicate în micro- și nanotehnologii este rezistența la coroziune, datorită dimensiunilor mici ale componentelor. Coroziunea nanoobiectelor poate avea loc și în cadrul sintezei electrochimice a lor.

Se cunoaște că proprietățile nanomaterialelor depind de condițiile de obținere. De asemenea, uniformitatea electrodepunerii (sau electrodizolvării) la temperatură și compoziție fixă

a soluției crește odată cu scăderea densității curentului, adică a vitezei procesului electrochimic. Această situație e importantă în cazul electrodepunerii template a nanofirelor și nanotuburilor.

Un factor care asigură umplerea uniformă a porilor în sinteza electrochimică a nanofirelor este utilizarea regimului pulsat. În electrodepunerea cu impulsuri, curenții catodici limită cresc și, în consecință, crește viteza de depunere și posibilitatea obținerii electrochimice a nanoobiectelor cu un raport mare dintre lungimea și diametrul firului. Studiul depunerii template cu impuls a cuprului în electrolitul pirofosfat a arătat că în pauze relativ lungi viteza de depunere a cuprului se micșorează. Drept motiv al micșorării vitezei de depunere (la Q = const), odată cu mărirea duratei pauzei, se consideră coroziunea cuprului în absența curentului. Astfel, alegerea parametrilor depunerii cu impuls (timpul impulsului τ_p și pauzei τ_{pp}) sau a raportului $\frac{\tau_p+\tau_{pp}}{\tau_p}$ influențează viteza de obținere a depunerilor și poate controla coroziunea nanomaterialului în timpul pauzei [10; 11].

De asemenea, dacă coroziunea cuprului are loc cu depolarizarea oxigenului, atunci reducerea electrochimică a oxigenului dizolvat la catod poate influența procesul de coroziune la anod, reieșind din teoria cinetică a coroziunii.

După cum a fost menționat, electrodepunerea individuală a W din soluțiile lui apoase nu e posibil de realizat datorită formării oxidului la catod. Aliajele nanocristaline ale wolframului cu metale din familia fierului se obțin prin „codepunere indusă”. Unele teorii propuse pentru explicarea mecanismului de codepunere includ formarea la catod a oxidului de wolfram ca specie intermediară, datorită afinității mari a wolframului față de oxigen [136].

De asemenea, la electrodepunerea acoperirilor Fe-W din electrolitul citrat, se consideră că are loc oxidarea suprafeței catodului grație interacțiunii chimice a intermediarului $FeOH_{ads}$ cu apa [14]. Prezența oxigenului în stratul superficial este confirmată de analiza elementară SEM și asigură o rezistență bună la coroziune a acestor aliaje.

1. 6. Concluzii la capitolul 1

Cercetarea datelor bibliografice a arătat interesul mare față de obținerea și studiul proprietăților nanomaterialelor, de exemplu a nanofirelor de cupru sau a aliajului nanocristalin Fe-W, cu aplicații practice importante. Studiul coroziunii acestor nanomateriale este actual în contextul dezvoltării metodelor de control la obținerea lor electrochimică.

Examinarea literaturii a evidențiat apariția diferitor efecte dimensionale în electrochimie, unele dintre care se realizează în condițiile limitărilor de difuzie. Un exemplu este efectul dimensional al vitezei de coroziune a nanomaterialelor, care a fost observat la electrodepunerea cu impuls a ansamblurilor de nanofire de cupru din electrolitul pirofosfat și care este puțin studiat.

Cercetarea procesului de coroziune în astfel de sisteme necesită investigații care ar include măsurarea parametrilor electrochimici și controlul evoluției lor în timp. Apare necesitatea evaluării coroziunii ansamblului de nanofire de cupru nu doar în electrolitul de electrodepunere, dar și în soluții care modelează mediul coroziv. De asemenea, este importantă cercetarea influenței oxigenului dizolvat asupra procesului de coroziune în cazul coroziunii cu depolarizare de oxigen. Un caz particular este studiul dependenței vitezei de coroziune de dimensiunile electrodului în cazul evaluării efectului dimensional al vitezei de coroziune. Este indispensabilă aprecierea fenomenului din perspectiva teoriei cinetice a coroziunii și a posibilităților ei de descriere a coroziunii nanomaterialelor.

Analiza literaturii a arătat prezența efectului dimensional macroscopic al microdurității în cadrul studiului proprietăților acoperirilor nanocristaline Fe-W, obținute din electroliții citrat și gluconat. În contextul transferului cercetărilor de laborator la tehnologia industrială sunt necesare investigații ample ale sistemelor, printre care și studiul rezistenței la coroziune a aliajelor nanocristaline Fe-W. În special, este necesară cercetarea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului de depunere și de volumul electrolitului. Investigațiile respective ar permite aprecierea prezenței sau absenței efectului dimensional macroscopic al coroziunii, analog celui de microduritate, și ar facilita soluționarea unor situații de transfer tehnologic.

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1. Materiale și caracteristica lor

Pentru realizarea obiectivelor propuse în această lucrare au fost efectuate investigații care au inclus electroliți și electrozi prezentați mai jos. Compoziția și conținutul electroliților utilizați pentru depunere au fost selectate din literatura de specialitate și se consideră optime în obținerea nanomaterialelor cercetate.

Electroliți de electrodepunere și de cercetare a coroziunii

În lucrare au fost utilizați electroliții de electrodepunere (mol/L):

1. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,05; $Na_4P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – 0,28; pH = 8. Electrolitul pirofosfat a fost folosit la electrosinteza templată cu impuls, electrodepunerea pe microelectrozi și probe masive de cupru la temperatura 20±2°C.
2. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,05; H_3BO_3 – 0,65; $C_6H_{11}NaO_7$ (gluconat de sodiu) – 0,39; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,05; NaCl – 0,51; pH = 6,5. Electrolitul gluconat a fost folosit pentru obținerea depunerilor Co-W pe microelectrozi și probe masive la temperaturi de 25 și 80°C.
3. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2; $C_6H_8O_7$ (acid citric) – 0,17; $Na_3C_6H_5O_7$ (citrat de sodiu) – 0,33; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,5; pH = 6,9. Electrolitul citrat a fost utilizat pentru electrodepunerea acoperirilor nanocristaline Fe-W la temperatura 80°C.
4. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 1,6; HCl – 2,2. Electrolitul a fost folosit pentru depunerea nichelului.

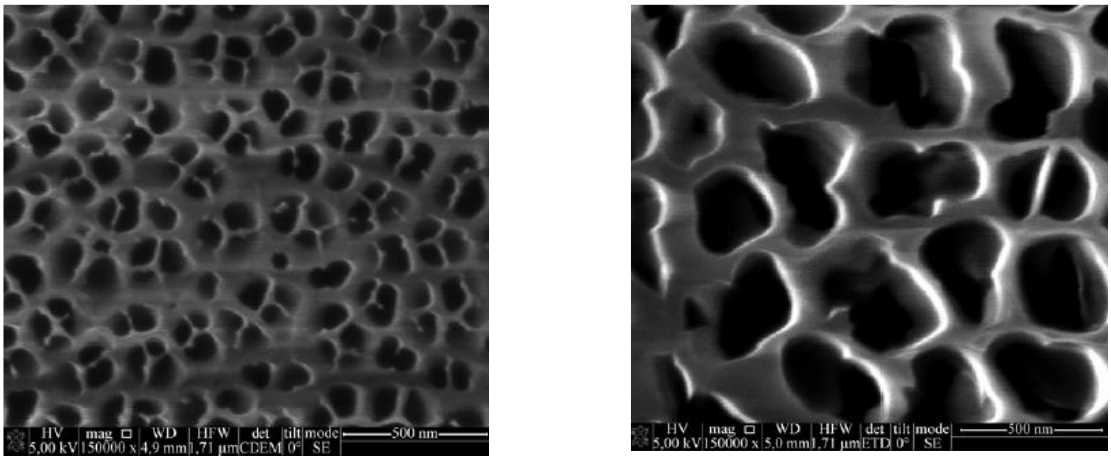
Pentru studiul coroziunii în lucrare au fost utilizați electroliții (mol/L):

1. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,05; $Na_4P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – 0,28; pH = 8;
2. Na_2SO_4 – 0,005; NaCl – 0,012;
3. Na_2SO_4 – 0,5;
4. $Na_4P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – 0,28;
5. H_2SO_4 – 10^{-3};
6. HCl – 10^{-3}.

Caracteristica membranelor de oxid de aluminiu și obținerea ansamblurilor de nanofire de cupru

Studiul coroziunii ansamblurilor de nanofire de cupru a implicat sinteza lor electrochimică templată. În calitate de șablon la electrodepunerea cuprului s-au utilizat membrane nanoporoase

comerciale de oxid de aluminiu (compania Whatman) cu diametrul nominal al porilor 20, 100, 200 nm, cu grosimea de circa 56-60 μm și porozitatea de aproximativ 50% [168] (Figura 2.1).



a) b)

Fig. 2.1. Micrografiile suprafețelor membranelor de oxid de aluminiu cu diametrul nominal al porilor de 100 nm – partea „de filtrare" (a) și de 200 nm – partea „de nefiltrare" (b) [10]

Determinarea dimensiunilor porilor și a porozității suprafețelor membranelor s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic de scanare TESCAN Vega (GB). Membranele de oxid de aluminiu (AAO) se caracterizează atât prin valori diferite ale diametrelor porilor, cât și prin diametrul variabil de-a lungul porilor în membrane [168]. Micrografiile SEM ale suprafețelor membranelor pe ambele părți au prezentat deosebiri în dimensiunile porilor. De aceea o parte a membranei a fost numită „de filtrare" și conține pori cu diametre considerabil mai mici decât partea opusă, care a fost numită „de nefiltrare". Valorile dimensiunilor măsurate ale porilor membranelor și valorile lor nominale sunt prezentate în Tabelul 2.1 [169].

Tabelul 2.1. Dimensiunile diametrelor porilor membranelor AAO

Nr.	Mărimea nominală, nm	Valoarea determinată a diametrelor porilor, nm		
		Partea "de filtrare"	Partea "de nefiltrare"	Valoarea medie
1	20	36±6	141±17	88
2	100	116±34	230±15	173
3	200	143±18	257±25	200

Depunerea electrochimică templată a cuprului s-a realizat în membrane AAO, atât pe partea „de filtrare", cât și pe partea „de nefiltrare". În cercetările efectuate au fost folosite valorile

medii calculate în calitate de dimensiuni caracteristice. Pe o parte a membranei preventiv a fost depus un strat de argint prin pulverizare în vid, pentru asigurarea contactului. Membrana cu stratul de contact de argint a fost fixată de bază cu pastă de argint și capac de teflon.

Ansamblurile de nanofire de cupru au fost obținute în celula electrochimică standard (cu trei electrozi) cu ajutorul potențiostatului PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). În calitate de electrod auxiliar (contraelectrod) s-a folosit o placă de cupru, iar ca electrod de referință a servit electrodul Ag/AgCl/KCl_{sat} (Figura 2.2).

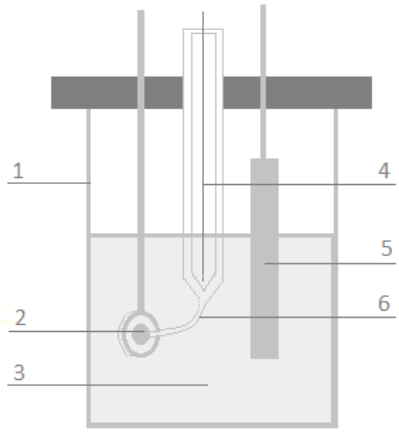


Fig. 2.2. Schema celulei electrochimice experimentale: 1 – pereții celulei, 2 – electrodul de lucru (membrane de oxid de aluminiu, microelectrozi, plăci de cupru), 3 – electrolitul, 4 – electrodul de referință (Ag/AgCl/KCl_{sat}), 5 – electrodul auxiliar (electrod de platină, plăci de cupru, nichel, fier), 6 – capilarul Lughin

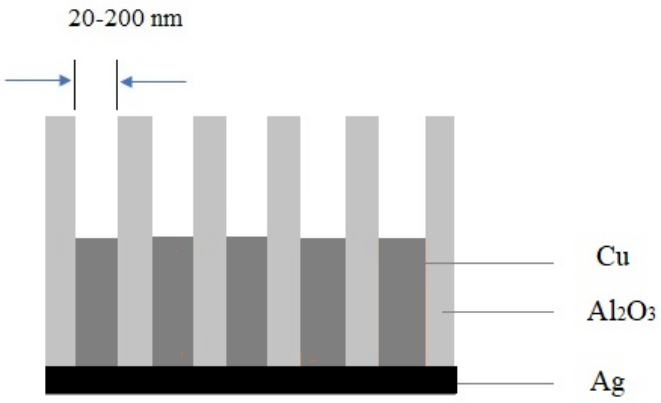


Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a membranelor de oxid de aluminiu cu diametrul 20-200 nm cu porii umpluți pe jumătate

Timpul de depunere a fost calculat în așa mod ca porii membranei să fie umpluți aproximativ pe jumătate din înălțimea lor maximă (Figura 2.3), fapt care a permis utilizarea

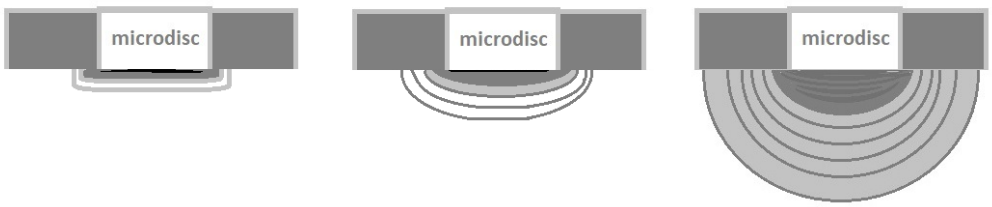
diametrului mediu al porilor, indiferent că depunerea s-a efectuat pe partea membranei „de filtrare” sau „de nefiltrare”. Au fost selectate condiții optime pentru a asigura o viteză de depunere nu prea mare pentru umplerea cât mai uniformă a porilor membranelor, dar și pentru cercetarea procesului de coroziune care decurge în timpul pauzei.

Cu toate că membranele AAO se consideră chimic stabile, se cunoaște că reactivitatea lor este determinată de pH-ul mediului. Oxidul de aluminiu este rezistent în electrolit cu pH-ul cuprins aproximativ între 4,5 și 9,5. De aceea atât electrolitul de depunere, cât și electroliții folosiți pentru studiul coroziunii nanocompozitelor, au valori ale pH-ului care se încadrează în acest domeniu pentru a preveni dizolvarea templatului, care constă din pereți subțiri de oxid de aluminiu.

Proprietățile microelectrozilor cu disc

Microelectrozii au dimensiuni mici (de zeci de micrometri), sunt comparabili sau mai mici ca grosimea stratului difuz δ_d și au un comportament diferit față de electrozii cu dimensiuni obișnuite. Deosebirea este cauzată de condițiile diferite ale transportului de masă din volumul soluției spre electrod și de organizarea specifică a stratului de difuzie.

Inițial stratul de difuzie al microelectrodului cu disc este foarte subțire, iar difuzia spre și de la electrod este planară indiferent de geometria electrodului. În acest caz, comportarea microelectrodului cu disc nu se va deosebi de cea a electrodului convențional (Figura 2.4a). Peste un timp scurt grosimea stratului de difuzie devine comparabilă (Figura 2.4b) și apoi poate depăși dimensiunile electrodului (Figura 2.4c). Difuziunea pentru microelectrodul cu disc din planară trece în semisferică și se atinge starea staționară a vitezei transferului de masă spre electrod [170].



a) b) c)

Fig. 2.4. Regimuri difuzionale ale microelectrozilor cu disc: difuzie aproape planară inițial (a), tranzițională de la planară la semisferică (b), semisferică (c)

Datorită „efectelor de margine”, se stabilește rapid starea staționară a curentului, crește densitatea curentului de difuziune limită [17; 20]. Aceste efecte oferă microelectrozilor proprietăți unice și le permite determinarea parametrilor cinetici ai proceselor care decurg la electrozi. De

exemplu, densitatea curentului limită de difuzie (j_d) corespunde vitezei procesului de depunere sau coroziune în condițiile aprovizionării insuficiente cu reactant.

În această lucrare au fost utilizați pentru studiul electrodepunerii și coroziunii microelectrozii cu disc (Figura 2.5), care reprezintă fire de aur cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm fixate în tuburi de sticlă. Suprafețele lor alcătuiesc respectiv $7{,}85 \cdot 10^{-7}$; $4{,}9 \cdot 10^{-6}$; $2{,}0 \cdot 10^{-5}$; $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm^2. În contextul studiului efectului dimensional al vitezei de coroziune ei au permis elucidarea relației dintre dimensiunea electrodului și densitatea curentului limită de difuzie în condițiile controlului difuzional al proceselor de electrod.

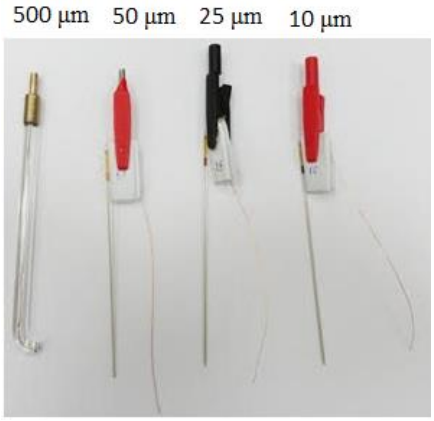


Fig. 2.5. Imaginea microelectrozilor cu disc cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm

Electrodepunerea pe microelectrozi s-a realizat în celulă electrochimică standard (Figura 2.2). Preliminar microelectrozii au fost tratați cu soluție concentrată de HCl, apoi spălați cu apă distilată.

Electrozi de platină

În această lucrare au fost folosiți electrozii de platină cu suprafața $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ (d=500 μm) și 0,159 cm^2, care în prealabil au fost curățați electrochimic fiind introduși în soluție de acid azotic de 30% la o tensiune de +1 V pentru 2-3 minute.

Electrozi din plăci masive

Pentru depunerea electrochimică pe suprafețe masive, înregistrarea curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță electrochimică au fost folosite plăci de cupru cu diferite dimensiuni. Ele au fost lustruite cu disc cu pastă GOI până la suprafețe cu aspect neted și lucios. Suprafețele probelor ulterior au fost prelucrate cu acetonă, etanol și apă distilată. Părțile plăcilor adiacente

suprafeței de lucru au fost izolate cu lac chimic stabil și timp de o oră au fost menținute la temperatura de ~ 150ºC.

Până la electrodepunere, probele masive de cupru au fost prelucrare cu soluție de acid clorhidric concentrat pentru îndepărtarea peliculei superficiale de oxid și apoi spălate cu apă distilată. În cazul depunerilor aliajelor Co-W și Fe-W, inițial a fost depus un strat subțire de nichel de ~ 0,5 μm din electrolitul pentru nichelare la densitatea de curent 30 mA/cm^2 cu anod de nichel, pentru a spori adeziunea dintre suport și aliajul care urmează a fi depus. Procesul de nichelare are capacitate de nivelare a suprafețelor.

Atât electrodepunerea cuprului, cât și a aliajelor Co-W, Fe-W s-a realizat în condițiile convecției naturale, fără separarea spațiilor anodului și catodului. Depunerea nichelului a avut loc la agitarea permanentă a electrolitului de nichelare cu agitatorul magnetic.

În calitate de anod solubil la electrodepunerea cuprului și a aliajului Fe-W au fost folosite, respectiv, plăci de cupru și fier.

2.2. Determinarea vitezei de depunere și compoziția acoperirii

Depunerea electrochimică a metalelor duce la modificarea compoziției soluției în apropierea electrodului și modificarea suprafeței lui. Aplicarea curentului electric implică reducerea electrochimică a ionilor de metal Me^{z+} cu formarea metalului pur sau aliajului lui la interfaza electrod-electrolit.

$$Me^{z+} + ze^- \rightarrow Me^0 \qquad (2.1)$$

Masa teoretică a metalului (mg) depusă la catod a fost determină după legea Faraday:

$$m_t = E_q \cdot I \cdot \tau, \qquad (2.2)$$

unde E_q este echivalentul electrochimic al metalului (mg/C), I – intensitatea curentului (A), τ – timpul de depunere (s).

Masa practică a metalului depus a fost determinată prin diferența maselor electrodului după și până la depunere. Electrozii au fost spălați cu apă distilată, uscați în exsicator până la o masă constantă și cântăriți.

Datorită proceselor secundare care pot apărea pe parcursul electrodepunerii, a fost calculat randamentul de curent (η), care reprezintă raportul dintre masa practic obținută m_p și masa calculată teoretic m_t la trecerea aceleiași cantități de electricitate:

$$\eta = m_p / m_t , \qquad (2.3)$$

unde $m_p < m_t$ și $0 < \eta < 1$.

Grosimea stratului de metal depus h (cm) a fost determinat după relația:

$$h = \frac{E_q \cdot I \cdot \tau}{\rho \cdot S} = \frac{E_q \cdot Q}{\rho}, \quad (2.4)$$

unde ρ – densitatea metalului (g/cm^3), S – suprafața depusă (cm^2), Q – densitatea de sarcină consumată (C/cm^2).

Timpul (s) necesar pentru obținerea depunerii pe suprafața S cu grosimea h a fost calculat după relația:

$$\tau = \frac{S \cdot h \cdot \rho}{E_q \cdot I}. \quad (2.5)$$

Viteza de depunere este importantă în controlul parametrilor de creștere a depunerilor. Pentru probele masive viteza de depunere a metalului (cm/h) a fost posibilă de determinat prin relația:

$$\upsilon = \frac{\Delta m}{S \rho \tau}, \quad (2.6)$$

unde Δm este masa metalului depus (g).

Viteza de depunere în condiții galvanostatice a fost obținută în conformitate cu legea lui Faraday. În timpul depunerii nu întotdeauna sarcina care trece este consumată real pentru electrodepunere, de aceea a fost luat în considerare randamentul curentului:

$$\upsilon = \frac{E_q}{\rho} j \cdot \eta, \quad (2.7)$$

unde η – randamentul curentului, j – densitatea de curent.

Abaterea medie pătratică a fost calculată după formula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.8)$$

Cunoașterea legităților cineticii electrodepunerii metalului permite alegerea rațională a densității de curent sau a potențialului care asigură o viteză adecvată procesului. Stabilirea parametrilor procesului, cum ar fi concentrația componentelor, temperatura de electrodepunere, are scopul obținerii depunerilor cu compoziție și proprietăți prestabilite.

Depunerea electrochimică a cuprului și a aliajelor Co-W, Fe-W, înregistrarea curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță electrochimică au fost efectuate cu potențiostat-galvanostatul:

1. PARSTAT 2273 (*software* PowerSuite);

2. Autolab PGSTAT 302N (*software* NOVA),

care permit realizarea investigațiilor electrochimice în regim de control staționar și cu impuls al curentului sau potențialului electrodului de lucru.

Au fost folosite următoarele metode de determinare a morfologiei și compoziției aliajului:

1. Microscopia electronică cu scanare (cu utilizarea microscopului electronic de scanare TESCAN VEGA);
2. Metoda fluorescenței cu raze X (Xenemetrix Migdal Haemek).

2.3. Teoria cinetică a coroziunii și posibilitățile ei în descrierea proceselor de coroziune a nanomaterialelor

Cauza principală a coroziunii metalelor este instabilitatea lor termodinamică. Interacționând cu electroliții, metalele se dizolvă spontan, trecând într-o stare oxidată mai stabilă. Procesele de coroziune spontane decurg cu scăderea potențialului izobar-izoterm $\Delta G < 0$, care poate fi apreciat cu ajutorul potențialelor de electrod.

$$\Delta G = -nF\Delta E,, \quad (2.9)$$

unde n este numărul de electroni care participă în proces, F – constanta Faraday, ΔE – variația potențialului, egală cu diferența dintre potențialul reversibil al reacției catodice și potențialul reversibil al procesului anodic.

Comportarea la coroziune a materialelor poate fi apreciată gravimetric pentru probele masive analogic determinării vitezei de depunere. Cu toate că această metodă este simplă și oferă informații fiabile, ea se folosește mai des în cazul coroziunii uniforme.

În această lucrare coroziunea materialelor electrodepuse a fost evaluată prin prisma teoriei cinetice a coroziunii, reieșind din posibilitățile ei de descriere a proceselor de coroziune a obiectelor dimensional limitate. Viteza de coroziune este determinată din diagrama de coroziune, care prezintă curbe de polarizare a dizolvării metalului și reducerii oxidantului.

Coroziunea electrochimică a metalelor reprezintă distrugerea spontană a obiectelor metalice datorită interacțiunii lor cu mediul electrolitic. Ionizarea atomilor de metal și reducerea oxidantului au loc în diferite acte, iar viteza acestor procese depinde de potențialul metalului. La starea staționară, viteza de ionizare a atomilor de metal devine egală cu viteza de reducere a oxidantului. Potențialul staționar, care se consideră și potențial de coroziune a metalului, va fi acel la care se stabilește starea staționară și se află între potențialul de dizolvare a metalului și potențialul de reducere a oxidantului. Conform teoriei cinetice a coroziunii, viteza de coroziune este determinată de densitatea de curent a dizolvării anodice a metalului sau a reducerii catodice a oxidantului [20].

Coroziunea a fost apreciată prin următoarele metode electrochimice:

- polarizarea potențiodinamică (PD) prin înregistrarea și analiza curbelor de polarizare, evaluarea potențialului staționar (OCP);
- voltametria ciclică (CV) prin înregistrarea și analiza curbelor CV;

- spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) prin înregistrarea și evaluarea spectrelor de impedanță.

Potențialul staționar

Comportarea la coroziune a suprafețelor cercetate, imersate în soluțiile electrolitului de depunere sau ale electroliților corozivi, a fost monitorizată prin evoluția potențialul staționar în timp, care oferă informații despre interacțiunea suprafeței materialului cu mediul coroziv. La atingerea stării staționare se găsește potențialul de coroziune E_{cor}.

Curbe de polarizare

Obținerea curbelor de polarizare constă în determinarea experimentală a dependenței curentului de polarizare în funcție de potențialul electrodului. Curbele de polarizare se folosesc pentru studiul cineticii proceselor de coroziune, evaluarea vitezei de coroziune a materialelor, studiul pasivității etc. Cu ajutorul lor se determină atât domeniul de dizolvare, care este caracterizat prin creșterea curentului de coroziune, cât și cel de pasivitate a materialului imersat în mediul coroziv, care corespunde formării la interfața material-electrolit a unei pelicule ce limitează ionizarea materialului și duce la micșorarea curentului de coroziune.

Metoda se bazează pe faptul că, la deplasarea suficientă a potențialului suprafeței materialului de la valoarea sa staționară, curentul de polarizare devine egal cu viteza procesului electrochimic care are loc pe electrod. La polarizări mici, densitatea de curent măsurată este suma algebrică a tuturor proceselor anodice și catodice posibile la potențialul dat. Polarizarea mică apare în regiunea potențialelor staționare de coroziune, care prezintă cel mai mare interes pentru studiile de coroziune.

Determinarea curentului de coroziune și a densității curentului de coroziune s-a efectuat prin metoda de analiză a rezistenței de polarizare (Polarization Resistance) bazată pe ASTMG59 Standard (sau GPES), iar în unele cazuri manual prin extrapolarea secțiunilor inițiale liniare ale curbelor de polarizare la potențialul de coroziune (E±0,025V). Pentru determinarea vitezei de coroziune, curbele de polarizare au fost scanate cu viteza potențialului 1 mV/s.

Din graficul dependenței I = f(E) a fost găsit curentul de coroziune I_{cor} apoi a fost determinată densitatea curentului de coroziune j_{cor} (A/cm^2), care reprezintă viteza procesului de coroziune:

$$j_{cor} = I_{cor}/S \tag{2.10}$$

De asemenea, densitatea curentului de coroziune și potențialul de coroziune au fost determinate din graficul dependenței j = f(E). Valori mai mari ale densității curentului de coroziune

caracterizează sisteme mai corozive. Dacă densitatea curentului de coroziune este o valoare mai mică, atunci viteza de coroziune este mai mică, iar rezistența la coroziune mai mare.

Voltametrie ciclică

Metoda voltametriei ciclice este folosită pentru studiul electrochimic al comportamentului suprafețelor. Prin metoda CV au fost obținute informații semnificative care se referă la procesele de depunere și dizolvare a cuprului, a aliajelor Co-W și Fe-W, de asemenea identificarea prezenței compușilor intermediari.

2.4. Cercetarea coroziunii prin spectroscopia de impedanță electrochimică

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este o metodă electrochimică de bază care oferă informație despre procesele care decurg la interfaza electrod-electrolit la curent alternativ. Înregistrarea spectrelor de impedanță electrochimică permite studierea cineticii și mecanismului proceselor corozive ale metalelor și aliajelor [171].

Principiul înregistrării spectrelor impedanței electrochimice este simplu. Se aplică sistemului electrochimic care se găsește în echilibru un potențial de curent alternativ (sinusoidal) la diferite frecvențe (ω) și se înregistrează răspunsul sistemului. La un semnal mic al excitației (5-10 mV) răspunsul sistemului este liniar, iar curentul este sinusoidal. Amplitudinea și faza semnalului de intrare diferă de cele ale semnalului de ieșire. Caracteristica cantitativă este rezistența complexă Z (impedanța), care se manifestă prin reacția sistemului la perturbare. Impedanța sistemului se modifică odată cu variația frecvenței semnalului alternativ.

Răspunsul staționar al sistemului este redat de diagramele Nyquist și Bode. Diagrama Nyquist este reprezentarea grafică a dependenței părții reale a impedanței în raport cu partea imaginară pentru diferite valori ale frecvenței ω. Această reprezentare a spectrelor de impedanță este deseori folosită pentru o prezicere ușoară a elementelor circuitului. Diagramele Bode obținute reprezintă dependențele fază-frecvență și amplitudine-frecvență și conțin toată informația necesară pentru analiza circuitelor.

Spectrele de impedanță au fost înregistrate în celula electrochimică standard cu trei electrozi cu ajutorul potențiostatului PARSTAT 2273 la potențialul staționar în intervalul de frecvențe 10^4 - 10^{-3} Hz, cu amplitudinea 10 mV de modificare a potențialului electrodului de lucru și determinarea a 80 puncte.

Din diagramele Nyquist și Bode au fost obținute informații ce se referă la interfaza electrod-electrolit și procesele care decurg în celulă. La frecvențe mari, intervalul de timp este mic

și difuzia nu influențează curentul, este controlul transferului de sarcină. La frecvențe mici, intervalul de timp este mare și impedanța este influențată de difuzie.

Elementele circuitului echivalent care corespund datelor experimentale înregistrate și ordinea lor de conectare au fost găsite prin modelarea diagramei Nyquist. Circuitul echivalent a fost alcătuit prin unirea în serie sau paralel a diferitor elemente: rezistență, capacitate, inductanță, element de fază constant (CPE) etc. Valorile elementelor circuitului au fost obținute cu ajutorul soft-ului ZView2 și au fost folosite pentru evaluarea proceselor care decurg și determinarea rezistenței la polarizare. Rezistența de transfer de sarcină a suprafețelor corozive a fost dedusă și prin extrapolarea arcului semicercului diagramei Nyquist la intersecția cu axa absciselor. Dar valorile elementelor circuitului pot fi obținute și din calcule [171].

Spectrul EIS se măsoară în timp, iar starea staționară este greu de menținut. Suprafața poate suferi modificări datorită adsorbției impurităților din soluție, degradării stratului, obținerii filmului de oxid, formării unor produși de reacție etc. De aceea punctele obținute la frecvențe foarte mici pot fi mai puțin exacte.

2.5. Concluzii la capitolul 2

Pentru studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune e nevoie de obținut ansambluri de nanofire, probe masive de cupru, depuneri nanocristaline ale aliajului wolframului cu fierul cu diferite dimensiuni. În acest scop se utilizează membrane nanoporoase de oxid de aluminiu, microelectrozii cu disc și alte materiale care au fost menționate în acest capitol.

Cercetarea coroziunii nanomaterialelor implică determinarea potențialului staționar, înregistrarea și evaluarea curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță electrochimică în diferite medii.

3. EFECTUL DIMENSIONAL AL VITEZEI DE COROZIUNE A CUPRULUI

Studiul electrodepunerii template cu impuls a cuprului din electrolitul pirofosfat a arătat că în pauze suficient de lungi are loc micșorarea vitezei de depunere datorită coroziunii metalului în electrolitul de depunere. Dacă coroziunea cuprului are loc cu depolarizare de oxigen, atunci reducerea electrochimică a oxigenului dizolvat pe nanoobiecte este controlată de difuzie la anumite potențiale. Pentru astfel de sisteme electrochimice se înregistrează proprietăți care depind de dimensiuni. Ca exemplu este efectul dimensional al vitezei de reducere a oxigenului [11]. Fenomenul constă în creșterea vitezei de reducere odată cu micșorarea dimensiunilor porilor membranei. Această situație conduce la efectul dimensional al vitezei de coroziune a cuprului la electrodepunerea cu impulsuri.

Studiul dependenței vitezei de coroziune a ansamblurilor nanofirelor de cupru de dimensiunile porilor șablonului, investigarea efectului dimensional al vitezei de coroziune în baza cercetării coroziunii microelectrozilor cu disc sunt prezentate în acest capitol al lucrării.

3.1. Evaluarea potențialului de coroziune a cuprului în condițiile sintezei template cu impuls și a probelor masive

3.1.1. Studiul probelor masive de cupru

Studiul coroziunii probelor masive și al ansamblurilor de nanofire de cupru este anticipat de obținerea electrochimică a depunerilor de cupru. În acest scop, pe placa de cupru cu suprafața 2,0 cm^2 s-a depus cupru cu masa de ~ 5 mg din electrolitul pirofosfat în regim potențiostatic. Randamentul procesului de electrodepunere în funcție de potențialul aplicat s-a determinat prin cântărirea probelor (Ecuația 2.2 și 2.3). Din Figura 3.1 se observă că la potențialul -1,0 V reducerea cuprului decurge cu randament maxim (aproape de 100%) și se micșorează considerabil la potențiale mai negative de -1,1 V.

Viteza de depunere a cuprului depinde de valoarea potențialului aplicat (Figura 3.2). Pentru determinarea ei s-au obținut acoperiri de cupru (S=2,0 cm^2) cu grosimea de ~ 2,5 μm la potențialul - 1,0 V. Viteza de depunere a cuprului pe suprafețe masive din electrolitul pirofosfat (calculată după Ecuația 2.6) alcătuiește ~ 2,2 μm/h. Echivalentul electrochimic al cuprului este de 0,329 mg/C, iar densitatea – 8,96 g/cm^3.

Modificarea vitezei de coroziune, la trecerea de la suprafețe masive la suprafețe care reprezintă nanofire de cupru în membrane de oxid de aluminiu și dependența ei de dimensiunile

electrozilor, a fost evaluată prin măsurarea potențialului staționar al electrodului, care este considerat potențial de coroziune [172].

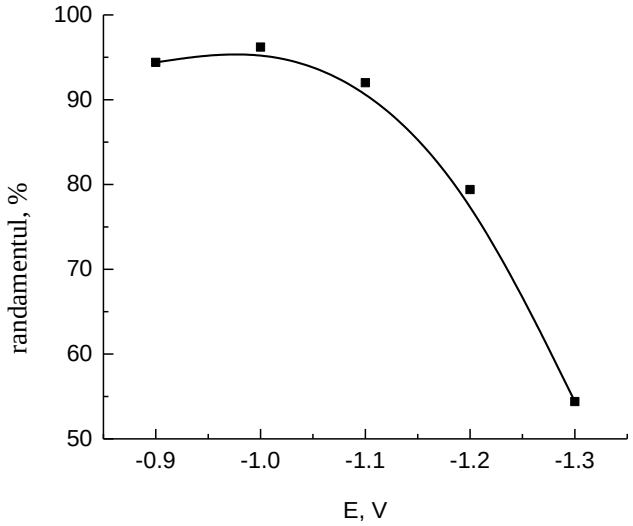


Fig. 3.1. Influența potențialului de electrodepunere a cuprului din electrolitul pirofosfat asupra randamentului

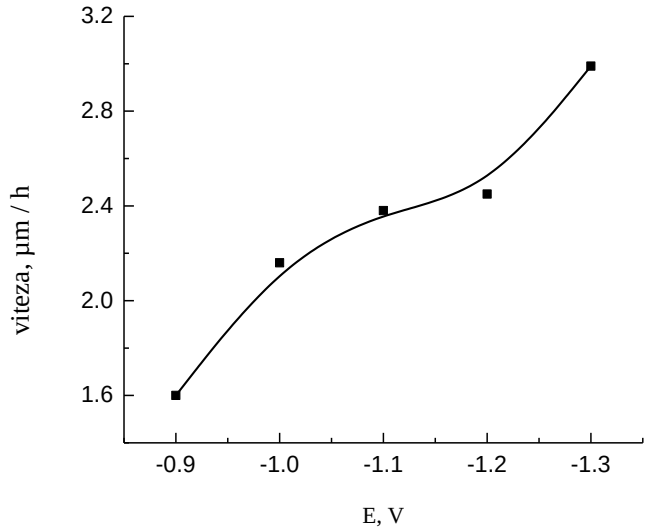


Fig. 3.2. Dependența vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat de potențial

În acest scop, în regim galvanostatic din electrolitul pirofosfat au fost obținute acoperiri de cupru (h ~ 5 µm) cu diferite dimensiuni la densitatea de curent 0,2 A/dm^2 (2 mA/cm^2). Timpul de depunere a fost calculat conform Ecuației 2.5.

Potențialele staționare ale probelor masive au fost măsurate atât în electrolitul pirofosfat, cât și în soluția clorură-sulfat care modelează mediul coroziv cu compoziția, mol/L: NaCl - 0,012,

Na_2SO_4 - 0,005 (Tabelul 3.1). Abaterile medii pătratice ale potențialelor OCP au fost calculate conform Ecuației 2.8.

Tabelul 3.1. Influența dimensiunii electrodului asupra potențialului staționar pentru probele masive

Nr	S, cm^2	OCP_{dep}, V	OCP_{med}, V	$OCP_{NaCl+Na2SO4}$ după 1 h, V	OCP_{med}, V	$OCP_{NaCl+Na2SO4}$ după 24 h, V	OCP_{med}, V
1	0,13	-0,205	-0,210±0,003	-0,142	-0,134±0,008	-0,130	-0,110±0,014
2	3,60	-0,210		-0,140		-0,101	
3	4,00	-0,212		-0,125		-0,098	
4	11,2	-0,212		-0,130		-0,112	

Valorile potențialelor de coroziune a probelor masive cu depunere galvanică de cupru în electrolitul pirofosfat și în soluția model corozivă au arătat că potențialul OCP (Tabelul 3.1) nu depinde de suprafața probelor cercetate și alcătuiește în medie -0,210 V în electrolitul pirofosfat și -0,134 V în soluția clorură-sulfat (după o oră de expunere). După menținerea probelor timp de 24 ore în soluția clorură-sulfat, potențialul OCP_{med} s-a deplasat spre regiunea anodică până la -0,110 V.

3.1.2. Cercetarea coroziunii ansamblurilor de nanofire de cupru

Alegerea condițiilor de electrosinteză cu impuls a ansamblurilor de nanofire de cupru a urmărit asigurarea unei viteze optime de depunere a cuprului în pori, care ar permite determinarea coroziunii lui în pauză și evaluarea acestui proces. Electrodepunerea cuprului în membrane de oxid de aluminiu cu diametrul nominal al porilor 20, 100 și 200 nm s-a realizat din electrolitul pirofosfat la densitatea de curent 1 A/dm^2 (10 mA/cm^2) în impuls timp de 0,5 s și pauză timp de 2 s. Secțiunea transversală a unei membrane cu un strat de cupru electrodepus în pori [11] este prezentată în Figura 3.3.

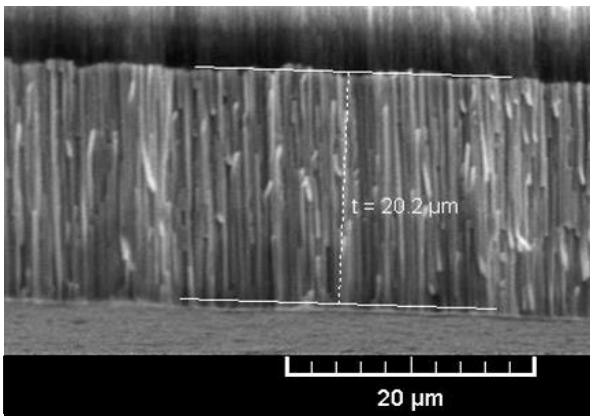
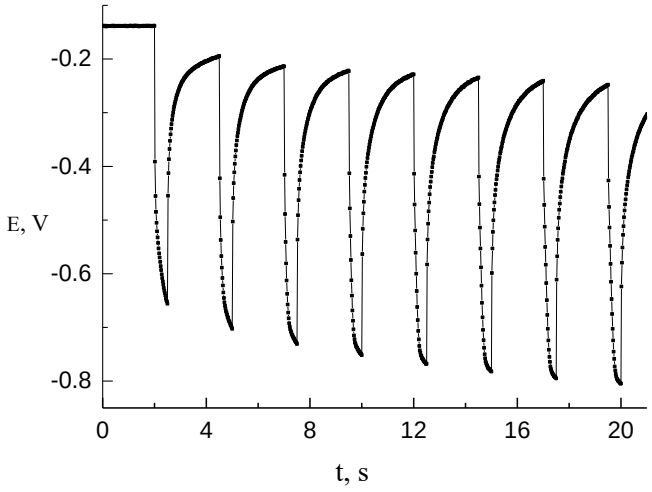
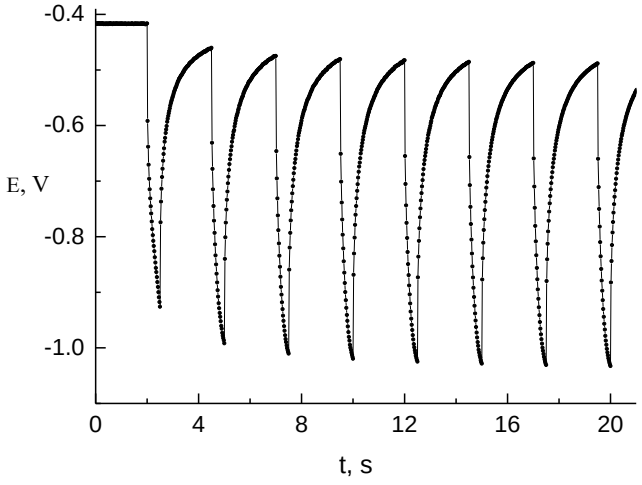


Fig. 3.3. Secțiunea transversală a membranei cu un strat de cupru electrodepus în porii cu diametrul de 200 nm la j = 10 mA/cm^2, Q_{med} = 45 C/cm^2, γ = 20% [11]

La electrodepunerea cuprului în porii membranelor se observă (Figura 3.4a) că potențialul de coroziune este deplasat spre regiunea anodică în comparație cu cel înregistrat pentru suprafața masivă. Fenomenul poate fi datorită efectului dimensional, dar și faptului că depunerea inițială a cuprului în porii membranelor are loc pe suprafața argintului care asigură contactul.



a)



b)

Fig. 3.4. Curbe *potențial - timp* la electrodepunerea cu impuls a cuprului (τ_p - 0,5 s, τ_{pp} - 2 s) din electrolitul pirofosfat în membrane cu diametrul porilor 20 nm la j = 1 A/dm^2: a – începutul, b – sfârșitul electrodepunerii

În procesul electrodepunerii cu impuls, potențialul în pauză se deplasează spre valori mai negative datorită difuziei mici. Concentrația componentului electroactiv în pori nu poate fi complet recuperată prin difuzia moleculară în timpul pauzei. De aceea, atât potențialul în pauză, cât și

potențialul de electrodepunere în timp, sunt deplasate semnificativ spre valori mai negative (Figura 3.4b) în comparație cu cel înregistrat la începutul procesului.

La expunerea ansamblurilor de nanofire de cupru în electrolitul de depunere în absența curentului timp de 5, 15, 25 min. (Figura 3.5, curbele 1-3, respectiv), potențialele de depunere și cele de coroziune se deplasează în direcția valorilor pozitive. Modificarea potențialelor este asociată cu difuzia suplimentară a ionilor care s-au consumat din volumul soluției spre suprafețele electrozilor. Deplasarea potențialului spre valori pozitive este mai mare, cu cât timpul de expunere a probei în electrolit în lipsa curentului este mai îndelungat.

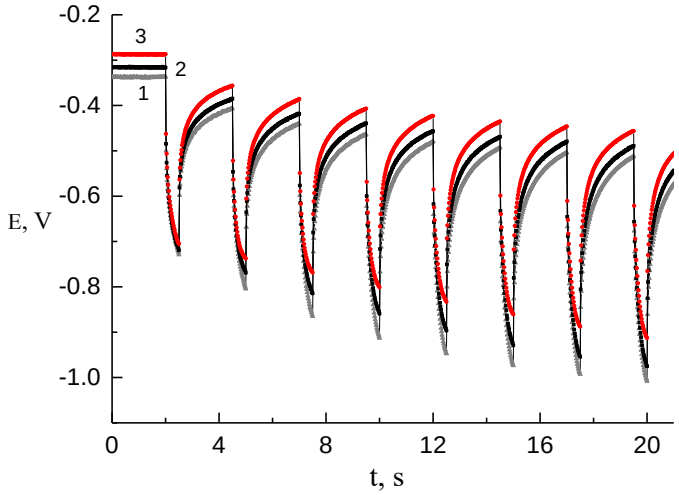


Fig. 3.5. Curbe *potențial-timp* la electrodepunerea cu impuls a cuprului (τ_p - 0,5 s, τ_{pp} - 2 s) din electrolitul pirofosfat în membrane cu diametrul porilor 20 nm la j = 1 A/dm^2. Sfârșitul electrodepunerii: curba 1 corespunde expunerii electrodului în absența curentului timp de 5 min. în electrolitul de depunere, curbele 2 și 3 – după menținere în electrolit timp de 10 și, respectiv, 25 min

După încetarea electrodepunerii, potențialul staționar al ansamblurilor de nanofire de cupru cu diferite mărimi ale porilor în electrolitul pirofosfat se deplasează, cu creșterea timpului de expunere în electrolit, în direcția potențialelor pozitive cu viteză mai mare pentru ansamblul de nanofire cu dimensiunea porilor mai mare (Figura 3.6). Viteza minimă de restabilire a concentrației este observată în cazul membranei cu diametrul porilor 20 nm.

Modificarea potențialului staționar în timp (Figura 3.6) este dependentă de dimensiunea porilor, dar trebuie de luat în considerare vitezele diferite de difuzie a componentei electroactive, în funcție de mărimea porilor.

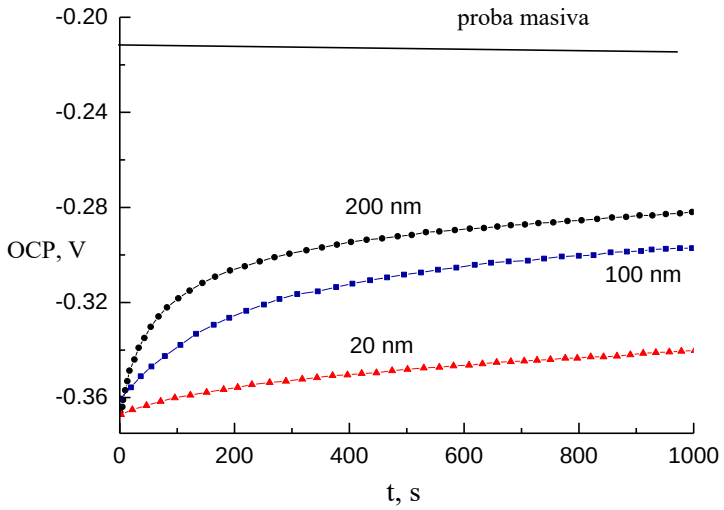


Fig. 3.6. Modificarea OCP în timp după încetarea electrodepunerii cuprului în membrane cu diferite dimensiuni ale porilor în comparație cu potențialul de coroziune a probei masive

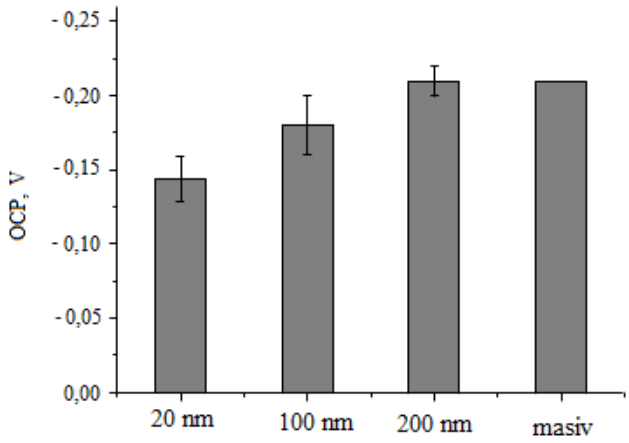


Fig. 3.7. Dependența OCP a ansamblurilor de nanofire de cupru de diametrul porilor și a probei masive în electrolitul pirofosfat după expunerea lor în aer timp de cinci zile

Valoarea potențialului de coroziune depinde de condițiile de măsurare (expunerea la aer, compoziția mediului coroziv). Din Figura 3.7 se observă deplasarea potențialelor de coroziune în electrolitul pirofosfat a probelor cercetate după expunerea lor în aer timp de cinci zile. Valorile obținute sunt valori medii ale probelor cu stratul de contact pe ambele părți „de filtrare” și „de nefiltrare”.

Deplasarea potențialului spre valori pozitive este mai mare în cazul membranei cu dimensiuni mai mici ale porilor. În această situație poate fi neglijată micșorarea difuziei, care

determină compoziția stratului adiacent suprafeței. Fenomenul observat indică mărirea vitezei de coroziune la trecerea de la suprafața masivă la suprafața ansamblului de nanofire cu dimensiuni diferite.

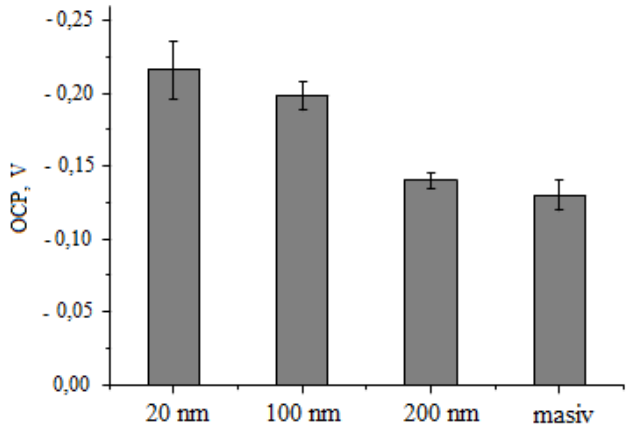


Fig. 3.8. Dependența OCP a ansamblurilor de nanofire de cupru de diametrul porilor și a probei masive în soluția clorură-sulfat înregistrată după 1 oră de la electrodepunere

În soluția de clorură-sulfat (Figura 3.8), ca și în electrolitul pirofosfat, se observă deplasarea potențialului de coroziune după expunerea ansamblului de nanofire de cupru în aer timp de o oră. Însă deplasarea are loc nu în direcția valorilor pozitive, dar în direcția potențialelor mai negative și este mai mare cu cât dimensiunea porilor este mai mică.

Rezultatele prezentate în Figura 3.7 și 3.8 indică asupra efectului dimensional al vitezei de coroziune (viteza de coroziune crește odată cu micșorarea dimensiunilor suprafeței) a ansamblului de nanofire de cupru, fenomen care nu a fost observat în cazul probelor masive (Tabelul 3.1).

Efectele observate pot fi explicate în baza teoriei cinetice a coroziunii. Conform acestei teorii, valoarea măsurată OCP este potențialul la care viteza de ionizare anodică a metalului (oxidare) este egală cu viteza de reducere catodică a oxidantului. În cazul efectului dimensional este necesar ca viteza unui proces din cele menționate să crească la micșorarea dimensiunii suprafeței care este în contact cu mediul coroziv. Acest efect trebuie să fie observat cu condiția că viteza procesului la electrod este controlată de difuzie.

Dacă procesul catodic de reducere a oxigenului dizolvat este cuplat cu procesul anodic de ionizare a metalului, atunci este cazul coroziunii cu depolarizare de oxigen. În practică, această situație este frecventă, deoarece în mediile apoase în care decurge coroziunea se găsește oxigen dizolvat. Potențialul de reducere a oxigenului este mai pozitiv decât cel al hidrogenului și se așteaptă ca prezența oxigenului să intensifice ionizarea metalului.

Procesul de reducere a oxigenului depinde de mediul electrolitului, concentrația lui în soluție și de factorii care influențează această concentrație, cum ar fi: temperatura, agitarea, presiunea parțială a oxigenului deasupra soluției (Ecuația 1.30 și 1.31).

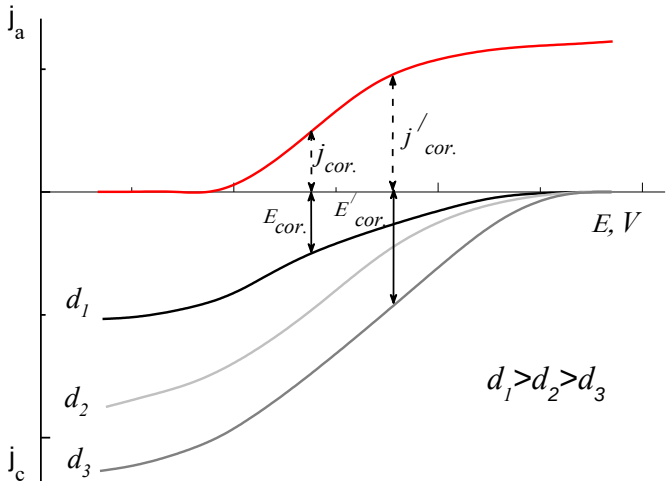


Fig. 3.9. Influența dimensiunilor nanomaterialului (d_1, d_2, d_3 – diametrul porilor) asupra vitezei de coroziune cu depolarizare de oxigen

În [11] studiul vitezei de depunere cu impuls a nanofirelor de cupru în electrolitul pirofosfat în prezența și absența oxigenului (în atmosferă de Ar) a arătat că în pauză are loc coroziunea cuprului cu depolarizare de oxigen. În acest caz trebuie să fie observat efectul dimensional al vitezei procesului difuzional de reducere a oxigenului dizolvat și, în consecință, deplasarea OCP (sau potențialului de coroziune) în direcția valorilor pozitive (Figura 3.9) [169].

Micșorarea dimensiunilor porilor membranei duce la creșterea vitezei de reducere a oxigenului (j'_{cor}), determinată de difuzie, și la deplasarea potențialului spre valori pozitive (E'_{cor}). În consecință, micșorarea dimensiunilor porilor duce la creșterea vitezei de coroziune. În Figura 3.9 valoarea densității de curent (j_{cor}), care corespunde reducerii oxigenului dizolvat (Ecuația 1.31), crește odată cu scăderea diametrului porilor.

O situație diferită este atunci când coroziunea decurge în soluția clorură-sulfat. În acest caz, rolul decisiv revine difuziei ionilor de clor la suprafața anodului. Este cunoscut că în soluții de clorură are loc dizolvarea activată, a cărei viteză este determinată de viteza de difuzie a ionilor de clor la suprafața anodului [170]. Dacă viteza procesului anodic este limitată prin difuzie, atunci și în acest caz trebuie să se observe efectul dimensional al vitezei de coroziune a metalului și potențialul de coroziune trebuie să se deplaseze spre valori mai negative (Figura 3.10).

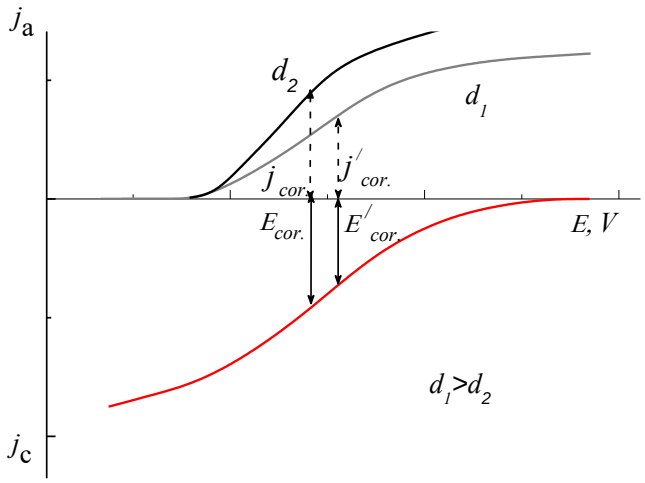


Fig. 3.10. Influența dimensiunilor nanomaterialului (d_1, d_2 – diametrul porilor) asupra vitezei de coroziune în cazul controlului difuzional al procesului de dizolvare anodică

Din curbele de polarizare se observă că pentru membrane cu diametrul mai mic d_2 ($d_1>d_2$) potențialul de coroziune E_{cor} este mai negativ și viteza de coroziune j_{cor} e mai mare.

3.2. Influența oxigenului în procesul de coroziune a cuprului în probe masive și în ansambluri de nanofire

3.2.1. Evaluarea potențialului staționar

Deoarece coroziunea cuprului în electrolitul pirofosfat decurge cu depolarizare de oxigen, diminuarea concentrației oxigenului în sistem ar trebui să micșoreze viteza de coroziune. În această ordine de idei, au fost efectuate măsurări în prezența și absența oxigenului. În acest scop s-a trecut argon timp de 30 minute prin celula standard înainte de măsurări și în timpul înregistrării datelor.

Influența oxigenului asupra coroziunii probelor masive de cupru (S=2,5 cm^2), obținute din electrolitul pirofosfat la densitatea de curent 0,2 A/dm^2, s-a cercetat atât în electrolitul pirofosfat, cât și în soluția de sulfat de sodiu cu concentrația 0,5 mol/L.

Potențialul staționar în electrolitul pirofosfat (Tabelul 3.2) se deplasează de la -0,209 V (în prezența O_2) până la -0,218 V (în atmosferă de argon). Micșorarea concentrației oxigenului în sistem (Figura 3.11) duce la scăderea vitezei de reducere a oxigenului dizolvat ($j'_{cor.} > j_{cor.}$), determinată de difuzie și, ca urmare, conduce la deplasarea potențialului staționar (potențialul de coroziune) spre valori mai negative. Totodată, micșorarea vitezei de reducere a oxigenului determină diminuarea vitezei de coroziune a cuprului în contextul coroziunii cu depolarizare de oxigen.

Tabelul 3.2. Potențialul staționar al cuprului electrodepus (S=2,5 cm^2) în prezența și absența oxigenului

Electrolitul	OCP, V (în prezența O_2)	OCP, V (în absența O_2)	ΔE, V
pirofosfat	-0,209	-0,218	0,009
sulfat de sodiu	-0,006	-0,027	0,021

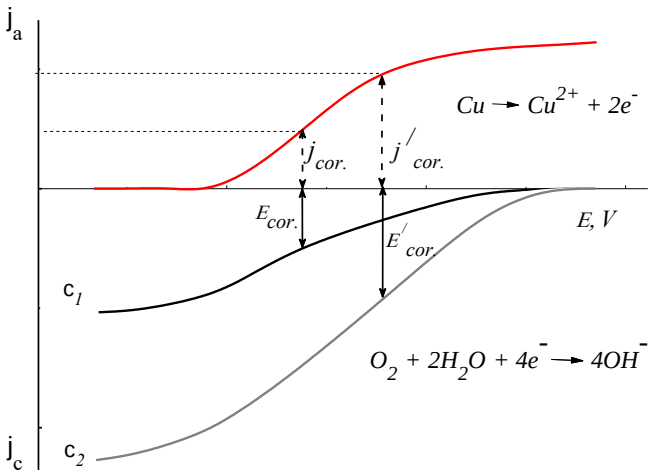


Fig. 3.11. Influența concentrației oxigenului ($c_2 > c_1$) asupra procesului de coroziune a cuprului cu depolarizare de oxigen

Potențialul staționar al plăcii masive de cupru, imersată în soluția de sulfat de sodiu 0,5 mol/L (Tabelul 3.2), de asemenea, se modifică. Îndepărtarea oxigenului din sistem duce la micșorarea potențialului de coroziune de la -0,006 V la -0,027 V. Astfel, și în soluția de sulfat de sodiu viteza de coroziune a cuprului scade odată cu micșorarea concentrației oxigenului, datorită micșorării vitezei de reducere a oxigenului (procese cuplate). Dar deplasarea potențialului de coroziune spre valori negative în soluția de sulfat de sodiu este mai mare (ΔE = 0,021 V) decât modificarea corespunzătoare în electrolitul pirofosfat (ΔE = 0,009 V), indicând un mediu mai coroziv.

Micșorarea concentrației oxigenului diminuează coroziunea cuprului în electroliții cercetați. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu teoria cinetică a coroziunii.

3.2.2. Spectre de impedanță electrochimică ale probelor masive

Evaluarea spectrelor EIS ale probelor masive în prezența oxigenului

Este indiscutabilă eficacitatea utilizării spectroscopiei de impedanță electrochimică în studiul coroziunii [174; 175]. Dacă un sistem electrochimic aflat în echilibru este supus unui

potențial de amplitudine mică, atunci răspunsul sistemului poate fi măsurat. Celula electrochimică poate fi reprezentată ca un circuit electric echivalent, care este o combinație de rezistențe, capacități și inductanțe. Fiecare element al acestui circuit caracterizează un proces fizic, chimic sau electrochimic care are loc în celulă. Studiul procesului de coroziune poate fi realizat prin determinarea rezistenței transferului de sarcină, modulului impedanței, deplasării unghiului de fază în funcție de frecvență [171].

Rezistența transferului de sarcină se determină din elementele circuitului echivalent sau prin extrapolarea arcului semicercului diagramei Nyquist la intersecția cu axa absciselor. În diagrama Nyquist, la frecvențe mici etapa difuziei limitate se manifestă prin dependența liniară Im(Z) de Re(Z) cu unghiul de 45º. În diagramele Bode, etapa difuziei limitate este vizibilă după unghiul de fază la frecvențe mici, care este aproape de 45º, în comparație cu etapele de adsorbție, pentru care unghiul de fază la frecvențe mici se apropie de 0º.

Pentru investigații EIS au fost folosite plăci cu diferite dimensiuni de cupru electrodepus la densitatea de curent 0,2 A/dm^2 din electrolitul pirofosfat și cupru metalurgic (S=2,5 cm^2). Spectrele de impedanță înregistrate la potențialul staționar au fost fitate (modelate) folosind scheme electrice echivalente care corespund proceselor din celulă. Valorile elementelor circuitului, obținute cu ajutorul soft-ului ZView, sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Valorile OCP și ale elementelor circuitului echivalent pentru plăcile de cupru cu suprafețe diferite în electrolitul pirofosfat

Condițiile experimentului		**Elementele circuitului echivalent**			
Suprafața probei S, cm^2	**Potențialul OCP, V**	**R1, kOm·cm^2 (rezistența transferului sarcinii)**	**CPE1, mF/cm^2 (capacitatea stratului dublu)**	**n (unghiul de fază al CPE)**	**R2, kOm·cm^2 (rezistența la adsorbție)**
Cu metalurgic					
2,5	-0,209	0,68	0,65	0,64	1,75
Cu electrodepus					
2,5	-0,209	0,55	0,46	0,73	2,20
3,2	-0,212	0,52	0,41	0,73	2,82
3,8	-0,207	0,54	0,45	0,73	1,87
4,7	-0,214	0,64	0,46	0,72	3,07
Valoarea medie	-0,210±0,004	0,56±0,05	0,45±0,02	0,73±0,01	2,49±0,55

Abaterea medie pătratică pentru valorile potențialelor OCP și ale elementelor circuitului echivalent (Tabelul 3.3) a fost calculată conform ecuației 2.8. Valorile potențialelor staționare a cuprului în acest electrolit, obținute la înregistrarea spectrelor EIS, sunt în concordanță cu cele

prezentate anterior (Tabelul 3.2) și indică reproductibilitatea ridicată a datelor experimentale. Valoarea rezistenței la transferul de sarcină R1 pentru placa de cupru metalurgic (fără depunere galvanică) este puțin mai mare decât cea pentru placa cuprului electrodepus și indică o viteză de coroziune mai mică.

Diagramele Nyquist pentru plăcile de cupru metalurgic și electrodepus cu suprafața 2,5 cm^2 în electrolitul pirofosfat (Figura 3.12) au aceeași formă și reprezintă semicercuri cu apendice (bucle) sub axa absciselor în domeniul frecvențelor mici. Arcul semicercului în domeniul frecvențelor mari corespunde rezistenței la transferul de sarcină. În acest caz, prezența inducției în diagrama Nyquist se referă la intermediarii adsorbiți.

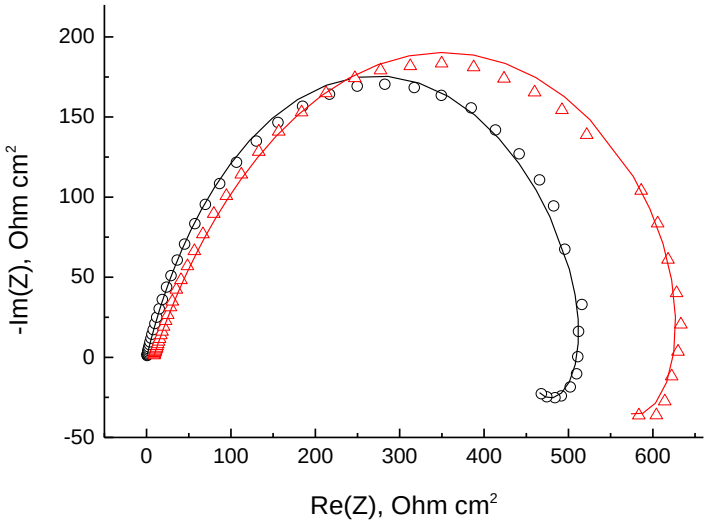
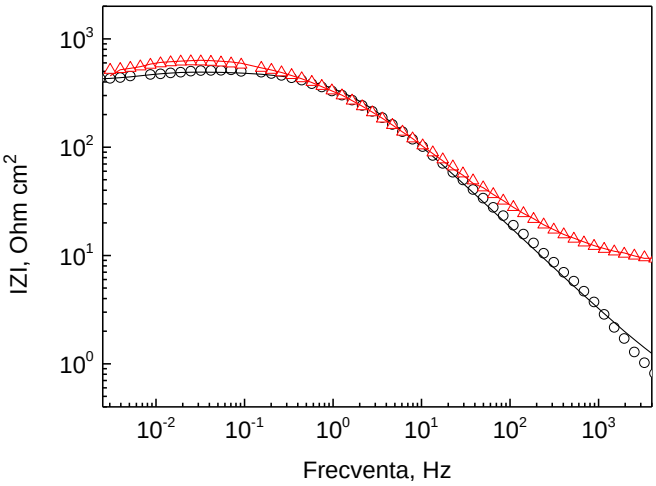


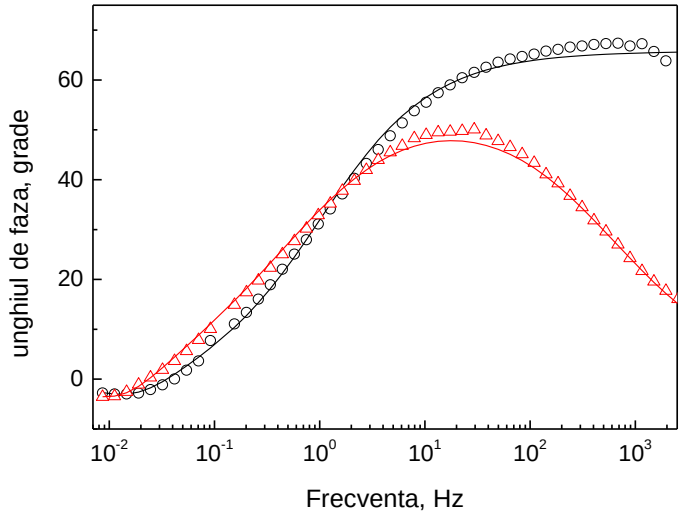
Fig. 3.12. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat. Simbolurile reprezintă datele experimentale (Δ – Cu metalurgic, ○ – Cu electrodepus), iar liniile continue corespund rezultatelor modelării

Valorile rezistenței electrolitului (Re) și de transfer de sarcină (R1) sunt valori de referință, care se pot modifica ușor în timpul fitării. Rezistența electrolitului, de obicei, este o valoare mică și se determină atât la modelarea circuitului electric echivalent, cât și la intersecția semicercului cu axa absciselor în zona frecvențelor mari. Suma rezistenței electrolitului și rezistenței de transfer de sarcină reprezintă valoarea de intersecție a semicercului cu axa absciselor în zona frecvențelor mici.

Rezistența ohmică a electrolitului (Re) este necompensată și depinde de distanța dintre electrozi. Ea poate fi găsită și din diagrama Bode (Figura 3.13a), care reprezintă dependența modulului impedanței |Z| de frecvență, la limita domeniului cu frecvențe mari, iar în zona de frecvență joasă se poate găsi rezistența la transferul de sarcină.



a)



b)

Fig. 3.13. Diagrame Bode |*Z*| – *frecvență* (a) și *unghiul de fază – frecvență* (b) pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat. Simbolurile reprezintă datele experimentale (Δ – Cu metalurgic, ○ – Cu electrodepus), iar liniile continue corespund rezultatelor modelării

Diagrama Bode (Figura 3.13b) prezintă un vârf maxim în intervalul mediu de frecvențe, indicând un decalaj în timp. Astfel, circuitul echivalent folosit pentru modelarea datelor experimentale conține doar un element cu fază constantă (CPE). Capacitatea (C) a fost înlocuită cu elementul cu fază constantă datorită unei potriviri mai exacte a rezultatelor experimentale cu cele modelate. Elementul cu fază constantă indică deviația de la capacitatea ideală și este caracterizat prin intermediul parametrilor *T* și *n*. Parametrul *T* este proporțional cu capacitatea

stratului dublu, iar exponentul *n* primește valori cuprinse între 0 și 1 și descrie unghiul de fază al CPE (abaterea de la capacitate). Istoric, acest element se folosește în cazul electrozilor cu caracter neuniform al suprafeței.

Pentru modelarea spectrelor de impedanță au fost folosite câteva circuite echivalente. Circuitul prezentat în Figura 3.14 este mai potrivit la fitare și redă adecvat procesele care decurg în sistem. El constă din următoarele elemente: rezistența ohmică a soluției Re, elementul cu fază constantă CPE1, care corespunde stratului dublu electric, rezistența la transfer de sarcină R1, rezistența la adsorbție R2. R1 este conectat în serie cu Re și în paralel cu CPE1, R2 și L1. Procesul de adsorbție este motivat de forma diagramelor Nyquist (apendice la frecvențe mici) și Bode (unghiul de fază la frecvențe mici se apropie de 0º).

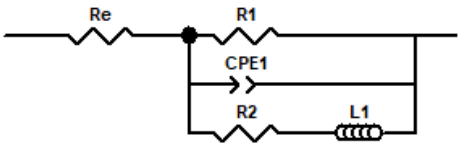


Fig. 3.14. Circuit echivalent folosit pentru modelarea spectrelor EIS ale plăcilor de cupru (S=2,5 cm^2) cu și fără depunere galvanică în electrolitul pirofosfat

Circuitul echivalent prezentat este potrivit pentru plăcile de cupru cu și fără depunere galvanică. Un element al circuitului echivalent (Figura 3.14) este inductanța (L1), care aici reprezintă adsorbția produșilor de coroziune (oxizi-hidroxid de cupru) și care apare într-un interval de frecvență strict definit. Inductanța reprezintă situația în care filmul de oxizi nu se dizolvă suficient de mult. Un astfel de circuit echivalent se întâlnește în literatură pentru multe sisteme [171; 176; 177].

Evaluarea spectrelor EIS ale probelor masive în absența oxigenului

Pentru studiul coroziunii au fost înregistrate spectre EIS ale cuprului în prezența și absența oxigenului (în atmosferă de argon), atât în electrolitul pirofosfat, cât și în soluția de sulfat de sodiu (0,5 mol/L).

Diagramele Nyquist și Bode pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat sunt prezentate în Figura 3.15 și 3.16. Diagramele Nyquist (Figura 3.15) au formă de semicerc cu abatere de la forma ideală, iar diagrama Bode (Figura 3.16b) prezintă un vârf maxim în intervalul mediu de frecvențe.

Circuitul echivalent folosit la modelarea spectrelor de impedanță a cuprului în electrolitul pirofosfat în absența oxigenului este indicat în Figura 3.17. El constă din rezistența ohmică a

soluției Re, rezistența de transfer de sarcină R1, elementul cu fază constantă al stratului dublu CPE1, rezistența la adsorbție R2 și elementul cu fază constantă al adsorbției CPE2. Valorile parametrilor circuitului echivalent obținute după modelare sunt prezentate în Tabelul 3.4 și corelează cu cele obținute din diagramele Nyquist (Figura 3.15) și Bode (Figura 3.16a).

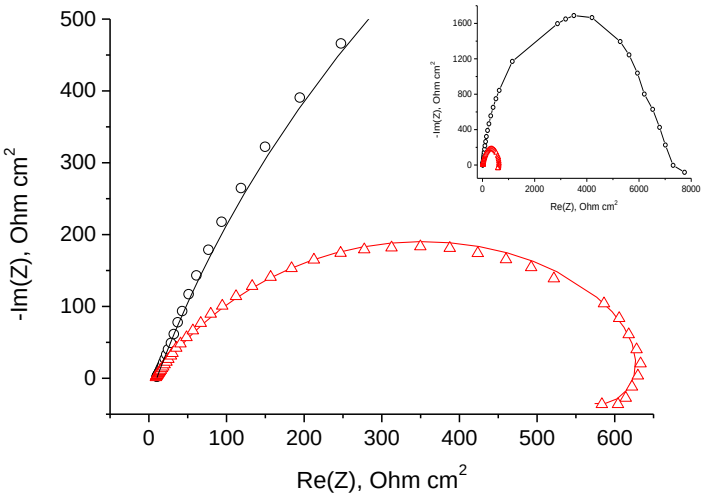


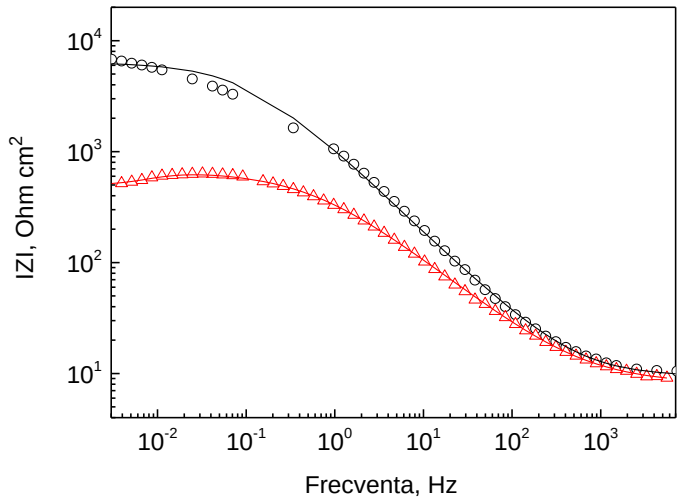
Fig. 3.15. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue – rezultatele modelării. *Insert*-ul reprezintă spectrul EIS complet

Tabelul 3.4. Valorile OCP și ale elementelor circuitului echivalent pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în prezența și absența oxigenului

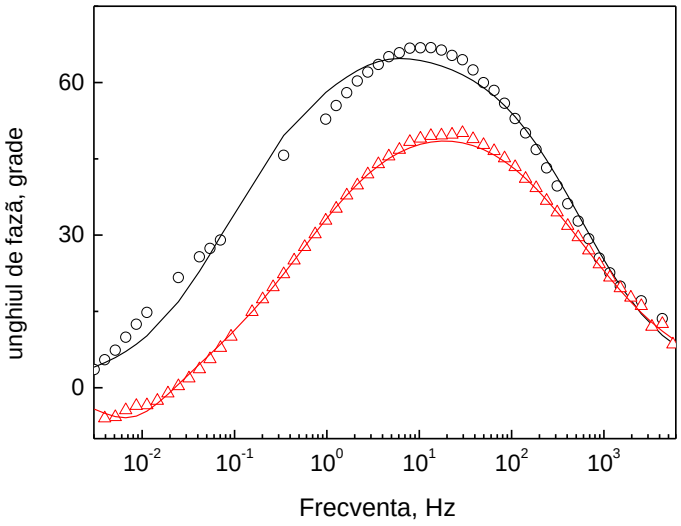
Condițiile experimentului		Elementele circuitului echivalent				
Soluția	**Potențialul, V**	**R1, kOm·cm^2 (rezistența de transfer de sarcină)**	**CPE1, mF/cm^2 (capacitatea stratului dublu)**	**n (unghiul de fază al CPE)**	**R2, kOm·cm^2 (rezistența la adsorbție)**	**CPE2, mF/cm^2 (capacitatea la adsorbție)**
Pirofosfat	-0,209	0,68	0,65	0,64	1,75	-
Pirofosfat (cu Ar)	-0,218	3,13	0,20	0,79	4,25	0,22
Sulfat	-0,006	1,25	0,35	0,73	15,00	1,11
Sulfat (cu Ar)	-0,027	15,58	0,10	0,64	0,92	0,04

Diagramele Nyquist pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în soluția de sulfat de sodiu (0,5 mol/L) sunt prezentate în Figura 3.18. Diagrama Nyquist în zona frecvențelor mari desenează un semicerc cu abatere de la forma ideală, iar în zona frecvențelor mici și medii reprezintă o linie. În

absența oxigenului, diagrama Nyquist reprezintă un semicerc asemenea celui în electrolitul pirofosfat.



a)



b)

Fig. 3.16. Diagrame *Bode* |*Z*| – *frecvență* (a) și *unghiul de fază – frecvență* (b) ale plăcilor de cupru (S= 2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue - rezultatele modelării

Circuitul echivalent folosit la modelarea spectrelor de impedanță ale cuprului în soluția de sulfat de sodiu constă din rezistența soluției Re și două „circuite Voigt" unite în serie (Figura 3.19). Primul „circuit Voigt" se referă la procesul de transfer de sarcină și include rezistența de transfer de sarcină R1 și elementul cu fază constantă al stratului dublu CPE1. Al doilea se referă la procesul

de adsorbție și include rezistența la adsorbție R2 și elementul cu fază constantă al adsorbției CPE2. Valorile obținute pentru parametrii circuitului echivalent în urma modelării sunt prezentate în Tabelul 3.4.

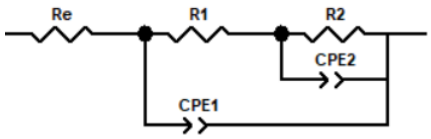


Fig. 3.17. Circuit echivalent utilizat pentru modelarea spectrelor EIS ale cuprului (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat și în soluția de sulfat de sodiu în absența oxigenului

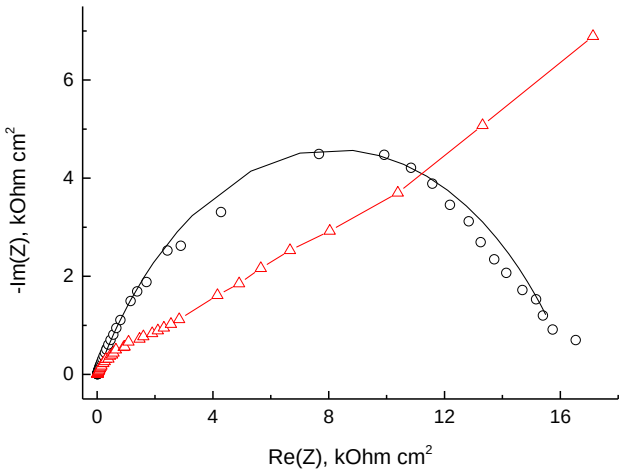


Fig. 3.18. Diagrame Nyquist pentru plăcile de cupru (S=2,5 cm^2) în soluția de sulfat de sodiu în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue corespund rezultatelor modelării

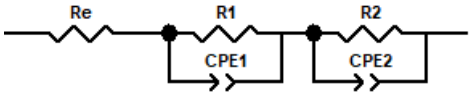


Fig. 3.19. Circuit echivalent utilizat pentru fitarea spectrelor EIS ale cuprului (S=2,5 cm^2) în soluția de sulfat de sodiu

Circuitul echivalent utilizat pentru modelarea spectrelor EIS ale cuprului în soluția de sulfat de sodiu în absența oxigenului corespunde celui în electrolitul pirofosfat (Figura 3.17). Valorile obținute pentru parametrii circuitului în urma modelării sunt indicate în Tabelul 3.4. Prezența elementelor circuitului din Figura 3.17 se explică prin modul decurgerii experimentului.

Din valorile obținute (Tabelul 3.4) se observă că atât în electrolitul pirofosfat, cât și în soluția de sulfat de sodiu în absența oxigenului crește rezistența de transfer de sarcină și se micșorează valoarea elementului de fază constantă a stratului dublu la potențialul staționar. Creșterea rezistenței la coroziune în electrolitul pirofosfat de la 0,68 până la 3,13 kOm·cm^2 odată cu micșorarea concentrației oxigenului indică scăderea vitezei de reducere a oxigenului și, respectiv, micșorarea vitezei de coroziune a cuprului, care decurge cu depolarizare de oxigen.

Creșterea rezistenței la coroziune în absența oxigenului în soluția de sulfat de sodiu este de la 1,25 până la 15,58 kOm·cm^2. Datele obținute indică o adsorbție mică a produșilor de coroziune în soluția de sulfat de sodiu în comparație cu electrolitul pirofosfat. Unghiul de fază *n* al capacității la adsorbție este 0,45 și indică aportul mare al difuziei. Însă modelarea unui circuit echivalent cu includerea elementului Warburg, pentru care n=0,5 a fost mai puțin potrivită decât pentru circuitul prezentat în Figura 3.19.

Rezultatele obținute cu ajutorul metodei spectroscopiei de impedanță electrochimică sunt în concordanță cu cele obținute prin înregistrarea potențialului de coroziune și indică asupra influenței oxigenului la coroziunea cuprului.

3.2.3. Spectre de impedanță electrochimică ale ansamblurilor de nanofire de cupru

Pentru ansamblurile de nanofire de cupru este mai dificil de evaluat viteza de coroziune deoarece contactul cu soluția se realizează la suprafața stratului de cupru depus în porii membranei de oxid de aluminiu umpluți pe jumătate.

Obținerea ansamblurilor de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm s-a realizat prin electrodepunere cu impuls cu suprafața de electrodepunere 0,033 cm^2 și porozitatea de ~ 50%.

Diagramele Nyquist pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm în electrolitul pirofosfat după 1 oră, 24 și 26 ore de la depunere sunt prezentate în Figura 3.20. Spectrele EIS după 26 ore au fost înregistrate în prezența argonului.

Circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea spectrelor de impedanță ale ansamblurilor de nanofire de cupru se deosebește de cel folosit în cazul plăcilor masive atât în prezența, cât și în absența oxigenului. Pentru ansamblurile de nanofire cu diametrul porilor 20 nm circuitul echivalent e format din rezistența soluției și două „circuite Voigt” (Figura 3.21a) după 26 ore, și din rezistența soluției și trei „circuite Voigt” (Figura 3.21b) după 1 oră și 24 ore de la depunere. Un bloc R-CPE corespunde rezistenței la transfer de sarcină și elementului cu fază constantă al stratului dublu.

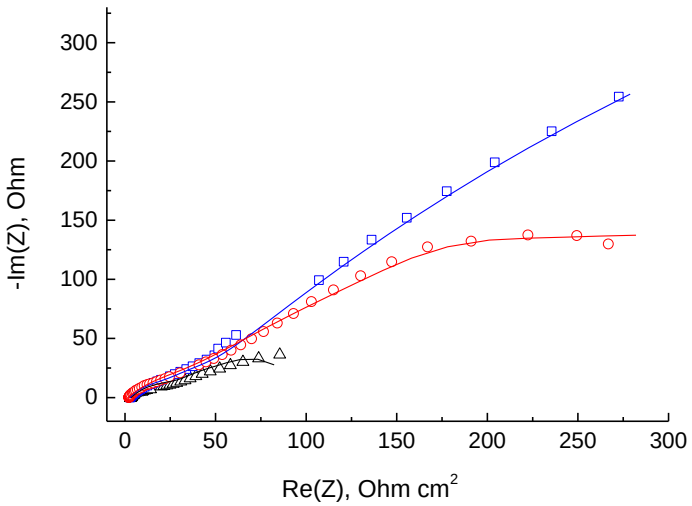
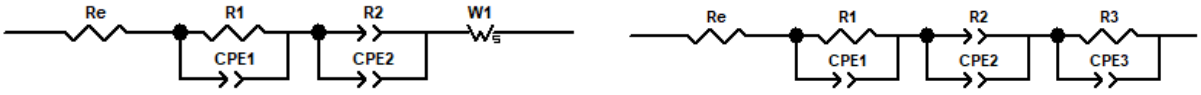


Fig. 3.20. Diagrame Nyquist pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm după 1 oră (Δ), 24 (□) și 26 ore (○, în atmosferă de argon) de la electrodepunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue - rezultatelor modelate



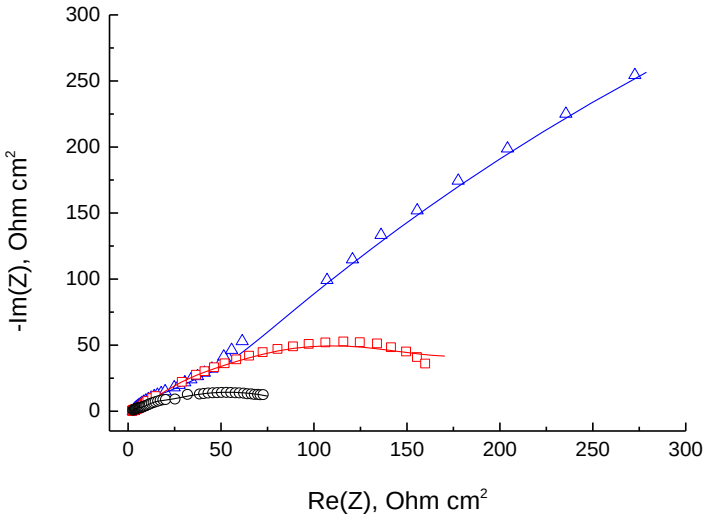
a) b)

Fig. 3.21. Circuite echivalente utilizate pentru fitarea spectrelor EIS ale ansamblurilor de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm după 26 ore de la depunere (a) și cu diametrul porilor 20 (după 1 oră și 24 ore de la depunere), 100, 200 nm (b) în electrolitul pirofosfat

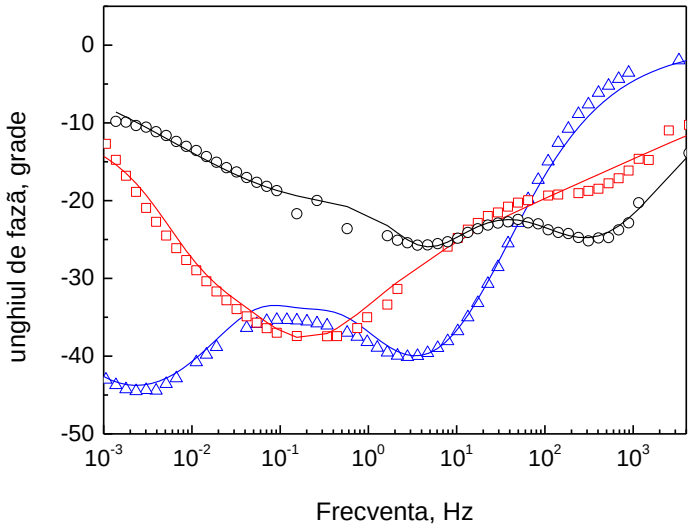
Tabelul 3.5. Rezistența la coroziune pentru ansambluri de nanofire de cupru în electrolitul pirofosfat

Diametrul membranei, nm	Timpul de la depunere, h	Rezistența la coroziune R, Ohm·cm^2
20	1 24 26 (cu Ar)	15,45 24,23 26,83
100	1 24 26 (cu Ar)	12,08 19,96 23,30
200	1 24 26 (cu Ar)	11,38 12,99 16,84

Rezistențele la transfer de sarcină au fost obținute atât cu ajutorul circuitului echivalent, cât și la intersecția semicercului cu axa absciselor din diagrama Nyquist la frecvențe mari. Valorile rezistențelor la coroziune ale ansamblurilor de nanofire de cupru sunt prezentate în Tabelul 3.5. În cazul ansamblurilor de nanofire cu diametrul porilor 20 nm, valoare mai mică are rezistența la coroziune înregistrată după 1 oră de la încetarea depunerii și crește cu timpul. În atmosferă de argon se observă mărirea rezistenței la coroziune, micșorarea vitezei de reducere a oxigenului și, respectiv, diminuarea vitezei de coroziune [178; 179].

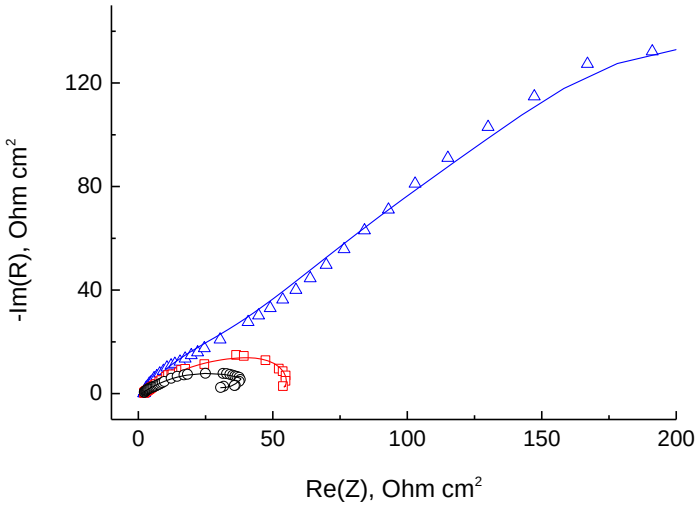


a)

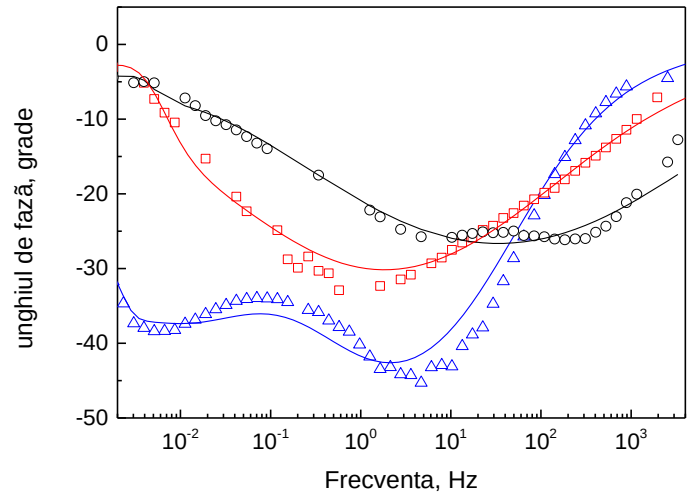


b)

Fig. 3.22. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 (Δ), 100 (□) și 200 (○) nm după 24 ore de la depunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue – rezultatelor modelate



a)



b)

Fig. 3.23. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 (Δ), 100 (□) și 200 (○) nm în atmosferă de argon după 26 ore de la depunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue – rezultatelor modelate

În Figura 3.22 și 3.23 sunt prezentate diagramele Nyquist și Bode pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm în electrolitul pirofosfat după 24 și 26 ore (în prezența argonului) de la electrodepunerea cuprului. Din Figura 3.22a și 3.23a se observă că rezistența la coroziune a cuprului depinde de diametrul porilor membranei în care a fost depus. Ansamblurile de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm posedă o rezistență la coroziune mai mare decât în cazul celor cu diametrul porilor 100 și 200 nm (Tabelul 3.5).

Din Figura 3.22b și 3.23b se observă că unghiul de fază pentru ansamblul de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm la frecvențe medii și joase este aproximativ 45 grade și caracterizează activitatea sporită a difuziei în acest domeniu. Pentru ansamblul de nanofire de cupru cu diametrul porilor 100 nm unghiul de fază ajunge la 30-35 grade la frecvențe medii.

Rezultatele obținute cu ajutorul metodei spectroscopiei de impedanță electrochimică confirmă influența oxigenului la coroziunea ansamblului de nanofire de cupru în electrolitul pirofosfat, însă nu e posibil de pronunțat univoc asupra efectului dimensional al vitezei de coroziune. Rezultatele cercetării dependenței coroziunii de diametrul porilor sunt ambigui și se datorează, probabil, difuziei diferite în porii înguști. Un motiv este și exactitatea mică a suprafețelor cuprului în contact cu soluția, având în vedere diametrele diferite ale porilor și faptul că porii sunt umpluți doar pe jumătate.

Efectul dimensional al vitezei de coroziune a fost evaluat în baza cercetării coroziunii microelectrozilor cu disc în electrolitul pirofosfat și în soluții care modelează mediul coroziv.

3.3. Cercetarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului prin spectre de impedanță electrochimică

Pentru studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune prin impedanță electrochimică, inițial s-a depus cupru (h=6 μm) din electrolitul pirofosfat la potențialul -1,0 V pe electrozi cu disc cu diametrul 10, 25, 50, 500 μm și pe placa de cupru cu suprafața 0,2 cm^2. Spectrele de impedanță electrochimică au fost înregistrate la potențialul staționar (OCP), OCP+100 mV și OCP+200 mV în soluția de pirofosfat de sodiu cu concentrația 0,28 mol/L. Se folosește această soluție, deoarece la depunerea cuprului din electrolitul pirofosfat în apropierea catodului se micșorează considerabil concentrația ionilor complecși care se reduc în cazul difuziei limitate.

Diagramele Nyquist obținute pentru plăcile de cupru (S=0,2 cm^2) în soluția de pirofosfat de sodiu sunt prezentate în Figura 3.24. Studiul coroziunii cuprului la potențialele menționate este motivat de deplasarea potențialul staționar spre valori mai pozitive (în regiunea anodică) în cazul ionizării metalului.

Circuitul echivalent folosit la modelarea spectrelor de impedanță ale plăcii de cupru (S=0,2 cm^2) este prezentat în Figura 3.25a. El conține elementele: Re – rezistența soluției, R1 – rezistența de transfer de sarcină, C1 – capacitatea stratului dublu, R2 – rezistența de adsorbție și C2 – capacitatea de adsorbție.

Valorile obținute pentru elementele circuitului echivalent indică că rezistența la coroziune a cuprului crește cu 6,4 Ohm la modificarea potențialului cu 100 mV și cu 6,7 Ohm la modificarea

lui cu 200 mV. Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive micșorează tendința metalului de dizolvare în electrolitul respectiv.

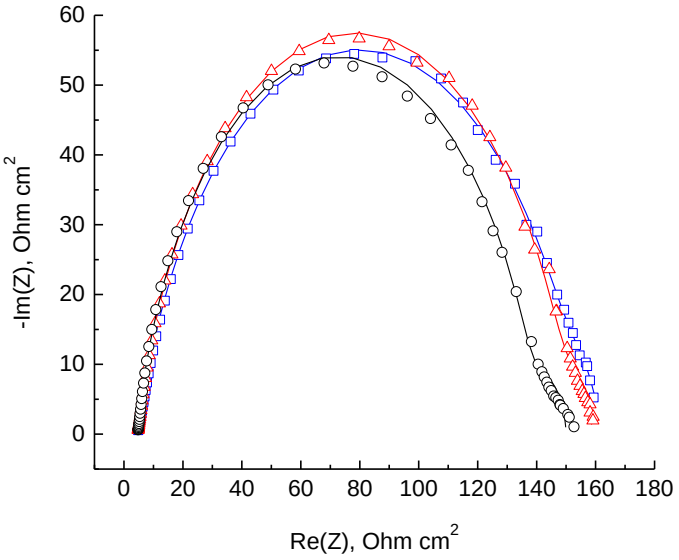
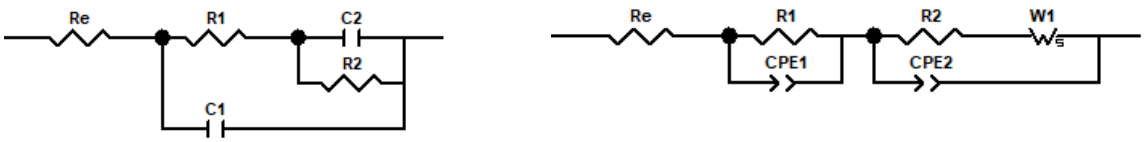


Fig. 3.24. Diagrame Nyquist pentru placa de cupru (S=0,2 cm^2) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○, -0,55 V), OCP+100mV (Δ, -0,45 V) și OCP+200 mV (□, -0,35 V)



a) b)

Fig. 3.25. Circuite echivalente ale spectrelor EIS pentru placa de cupru (S= 0,2 cm^2) (a) și pentru microelectrodul cu disc de aur cu diametrul 25 µm (b) în soluția de pirofosfat de sodiu

Diagramele Nyquist ale electrodului cu disc de aur cu diametrul 25 µm în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialul OCP, OCP+100mV și OCP+200 mV sunt prezentate în Figura 3.26. Forma diagramelor corespunde procesului mixt, care e controlat de transferul de sarcină în domeniul frecvențelor mari (semicercul) și de procesul de difuzie în domeniul frecvențelor mici (linia dreaptă). Diagrame Nyquist similare au fost obținute pentru electrozii cu disc de aur cu diametrul 10, 50 și 500 µm.

Circuitul echivalent folosit la modelarea spectrelor de impedanță ale electrozilor cu disc este prezentat în Figura 3.25b și se deosebește de cel folosit în cazul plăcii masive de cupru (Figura 3.25a). El e format din rezistența soluției (Re), rezistența de transfer de sarcină (R1), elementul de

fază constantă al stratului dublu (CPE1), rezistența la adsorbție (R2), elementul de fază constantă al adsorbției (CPE2), elementul Warburg (W) și corespunde datelor din literatură [180; 181]. Difuzia limitată se manifestă în diagrama Nyquist (Figura 3.26) la frecvențe mici prin dependența liniară cu unghiul de înclinare ~45º.

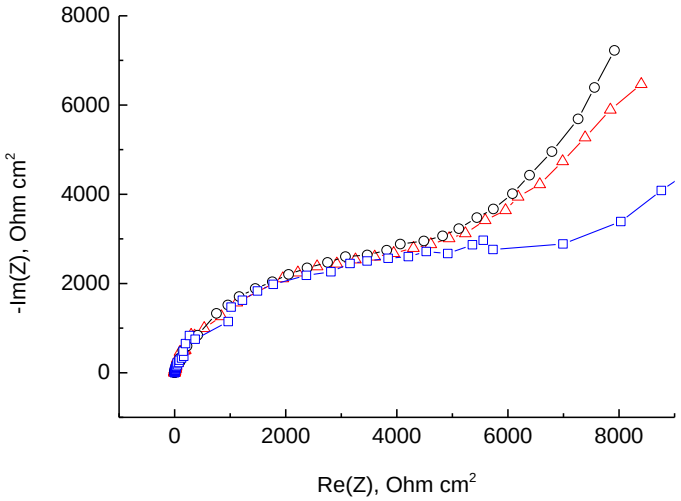


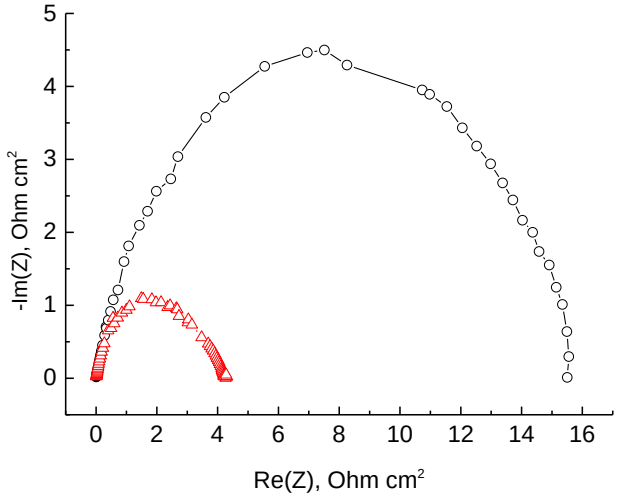
Fig. 3.26. Diagrame Nyquist ale microelectrodului cu disc de aur cu diametrul 25 µm în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○, 0,22 V), OCP+100mV (Δ, 0,32 V), OCP+200 mV (□, 0,42 V)

În Figura 3.27 sunt prezentate diagramele Nyquist pentru electrozii cu disc cu depunere de cupru, cu diametrul 10 µm (a) și 500 µm (b) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV. Circuitul echivalent folosit la modelarea spectrelor de impedanță ale electrozilor menționați este identic cu cel utilizat în cazul spectrelor EIS pentru placa de cupru cu suprafața 0,2 cm^2 (Figura 3.25a).

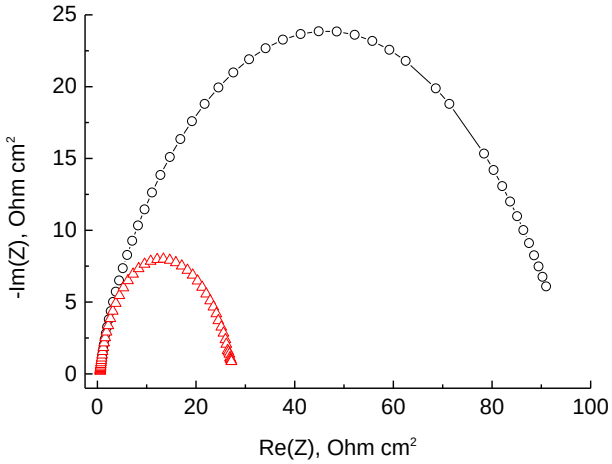
Rezultatele obținute arată că rezistențele la transferul de sarcină pentru ambii electrozi sunt mai mari la potențialul staționar în comparație cu cele obținute la potențialul cu 100 mV mai mare. Rezistența la transfer de sarcină pentru microelectrodul cu diametrul 10 µm este mai mică decât pentru cel cu diametrul 500 µm, iar viteza de coroziune este mai mare. Astfel, pentru electrozii cu disc cu depunere de cupru se observă dependența rezistenței la coroziune de dimensiunile liniare ale electrozilor.

Diagramele Nyquist în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV pentru microelectrozi cu disc cu diferite dimensiuni, pe care s-a depus cupru, sunt prezentate în Figura 3.28. Ele reprezintă semicercuri, iar arcurile devin mai înalte și mai mari odată cu creșterea diametrului electrodului. Atât rezistența la coroziune a electrodului cu disc de aur cu diametrul 25

µm, cât și a electrozilor cu diametrul 10, 50 și 500 µm în soluția de pirofosfat de sodiu este mare, în comparație cu rezistențele electrozilor cu depunere de cupru cu aceleași dimensiuni.



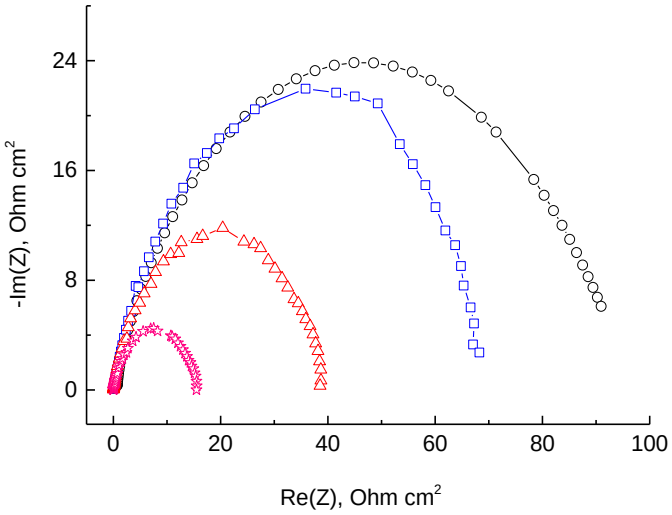
a)



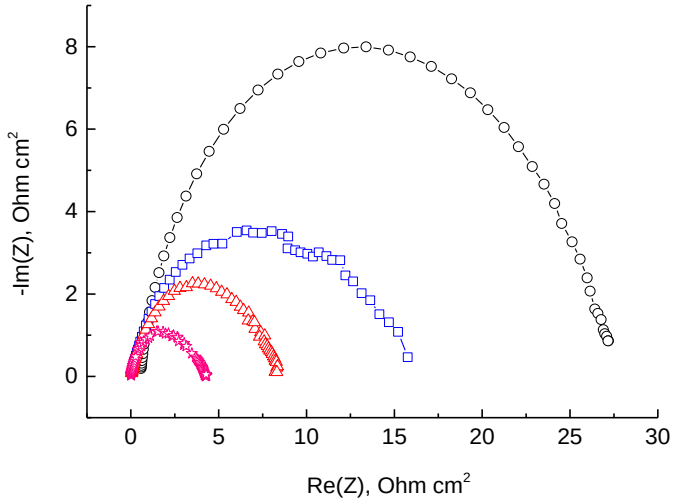
b)

Fig. 3.27. Diagrame Nyquist pentru electrozii cu depunere de cupru cu diametrul 10 µm (a) și 500 µm (b) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (○) și OCP+100mV (Δ)

Dependența rezistenței la coroziune a microelectrozilor cu disc cu depunere de cupru de raza lor (diametrul/2) în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV este prezentată în Figura 3.29. Se observă că, la mărirea razei și, respectiv, a suprafeței electrodului cu disc, crește rezistența la coroziune atât la potențialul staționar, cât și la potențiale cu 100 mV mai pozitive. Rezistența la coroziune (rezistența la transferul de sarcină în schemele echivalente) caracterizează viteza de coroziune a cuprului și este dimensional dependentă (Figura 3.29).



a)



b)

Fig. 3.28. Diagrame Nyquist pentru electrozii cu depunere de cupru cu diametrul 10 (*), 25 (Δ), 50 (□) și 500 (○) μm în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP (a) și OCP+100mV (b)

Studiul spectrelor EIS pentru microelectrozii cu disc cu depunere de cupru a arătat că viteza de coroziune (care este invers proporțională cu rezistența la coroziune) este mai mare pentru suprafețe mai mici (în domeniul micronic). Astfel, s-a stabilit că efectul dimensional al vitezei de coroziune se observă pentru microelectrozii cu disc cu raza de 5 – 25 μm. Pentru electrozii cu diametrul mai mare de 50 μm, viteza de coroziune depinde puțin de dimensiunea electrodului (Figura 3.29).

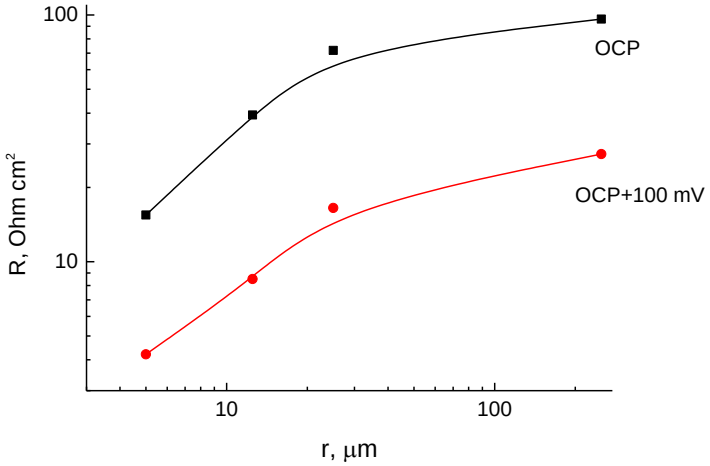


Fig. 3.29. Dependența rezistenței la coroziune de raza microelectrozilor cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV

3.4. Investigații voltametrice ale efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului

Procese catodo-anodice la electrozi

Este actuală implicarea unor măsurări directe ale vitezei de coroziune a cuprului în electrolitul pirofosfat de depunere și în soluția de pirofosfat de sodiu, precum și determinarea dimensiunilor liniare caracteristice pentru care se observă efectul dimensional. Pentru studii ale proceselor catodo-anodice au fost utilizați electrozii cu disc cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm cu depuneri de cupru (h=10 μm).

Au fost înregistrate curbe de polarizare ale electrozilor de cupru cu diferite dimensiuni, cu viteza de scanare a potențialului 1 mV/s în intervalul potențialelor de la – 0,8 V până la + 0,5 V, cu contraelectrod de platină. Măsurările au fost efectuate atât în electrolitul pirofosfat de depunere, cât și în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L), care corespunde stării de insuficiență a ionilor complecși de cupru în apropierea electrodului la electrodepunere. Concentrația soluției de pirofosfat de sodiu și viteza de modificare a potențialului folosite în experimente au fost selectate reieșind din voltamogramele ciclice ale electrodului cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru (Figura 3.30 și 3.31).

Se poate observa că forma voltamogramei ciclice depinde de concentrația soluției de pirofosfat de sodiu **(**Figura 3.30) și de viteza de scanare a potențialului (Figura 3.31). Dacă ramurile catodice se modifică mai puțin, atunci cele anodice, care corespund dizolvării cuprului, se deosebesc esențial. Micșorarea concentrației pirofosfatului de sodiu diminuează înălțimea ramurilor anodice, respectiv, densitatea curentului anodic **(**Figura 3.30). La viteze mai mici de

scanare a potențialului, ramurile anodice, de asemenea, devin mai joase (se micșorează viteza procesului), cu toate că suprafața electrodului nu se modifică, iar concentrația pirofosfatului de sodiu în soluție variază puțin **(**Figura 3.31).

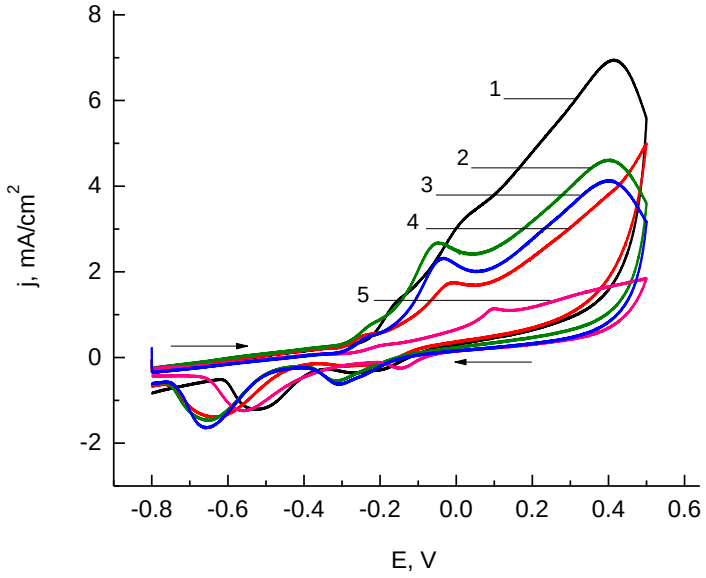


Fig. 3.30. Voltamograme ciclice pentru electrodul cu diametrul 500 µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu cu concentrații 0,28 (1); 0,14 (2); 0,07 (3); 0,028 (4); $2{,}8\cdot10^{-3}$ (5) mol/L, cu viteza 100 mV/s

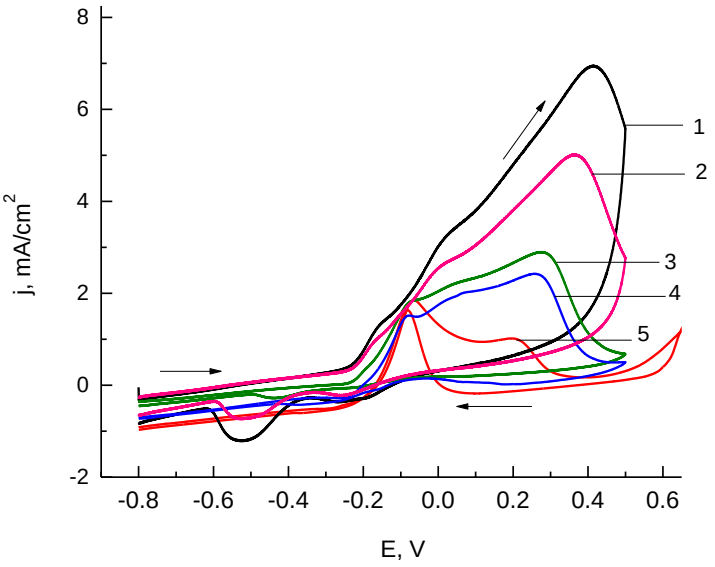


Fig. 3.31. Voltamograme ciclice pentru electrodul cu diametrul 500 µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L), cu viteze 100 (1), 50 (2), 10 (3), 5 (5), 1 (5) mV/s

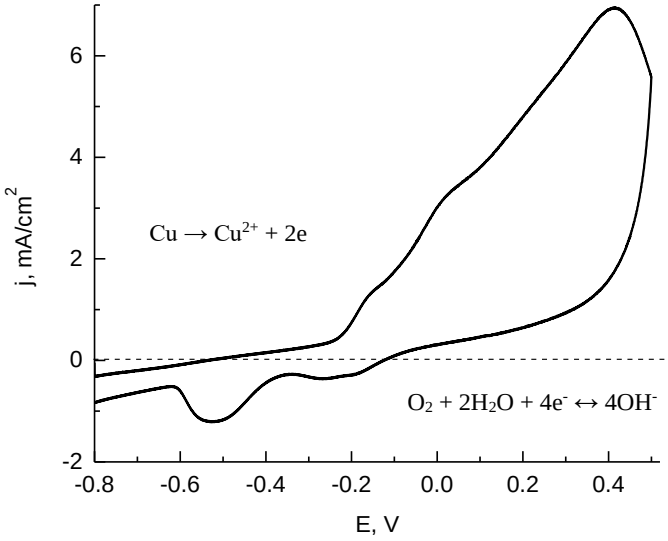


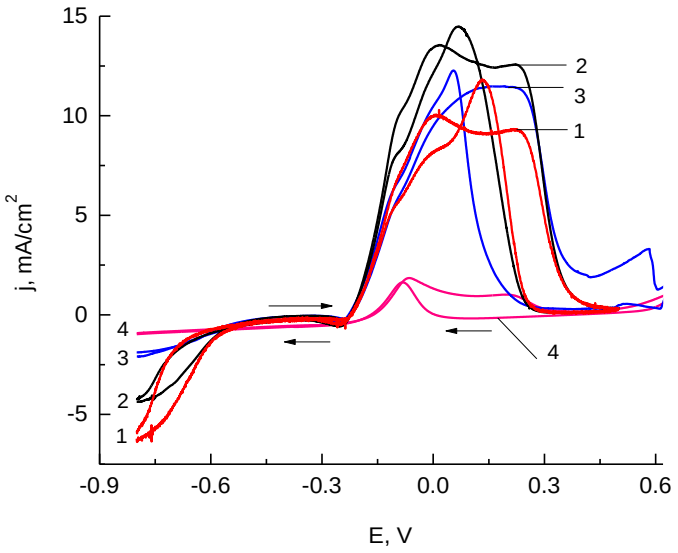
Fig. 3.32. Voltamograma ciclică a electrodului cu diametrul 500 µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L), cu viteza 100 mV/s

Din Figura 3.32 se vede că cuprul ionizează cedând 2 electroni în regiunea anodică (la potențialele mai mari ca -0,2 V). Dizolvarea cuprului și a produșilor coroziunii cuprului în soluția de pirofosfat de sodiu poate duce la formarea complecșilor cu număr de coordonare diferit ($[Cu(P_2O_7)]^{2-}$, $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$). La catod, decurge reducerea oxigenului (Ecuația 3.31) la potențialul -0,5 V.

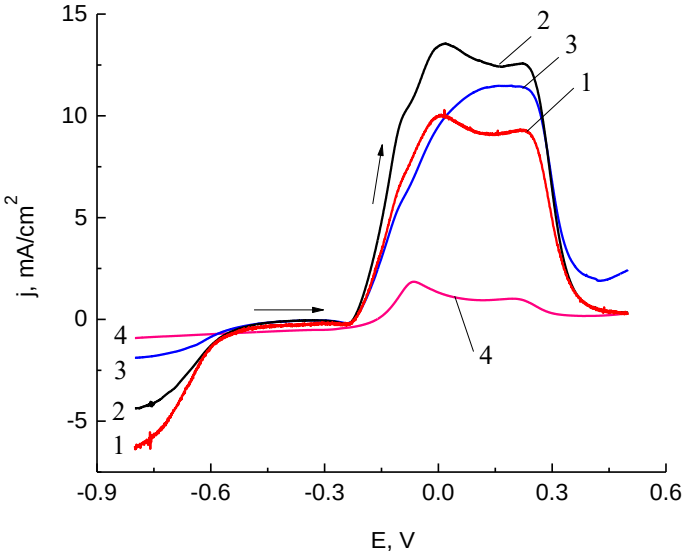
Din curbele de polarizare ciclică (a) și liniară (b) a cuprului, prezentate în Figura 3.33, se observă că ramurile catodice și anodice depind de dimensiunile electrodului. Se poate constata că viteza procesului de reducere a cuprului (ramurile catodice ale voltamogramelor) crește odată cu micșorarea diametrului electrodului cu disc pentru toate dimensiunile menționate ale electrodului (la un potențial fix).

Prezența unei astfel de dependențe este o consecință a efectului dimensional al vitezei de electrodepunere (creșterea vitezei de depunere odată cu scăderea dimensiunilor electrodului). Totodată, crește masa metalului depus odată cu mărirea dimensiunilor suprafeței (Figura 3.33) la curent constant (masa metalului depus sau dizolvat) este proporțională cu mărimea electrodului.

Creșterea vitezei de electrodepunere odată cu micșorarea diametrului electrodului se poate observa, de asemenea, din Figura 3.34. Din Figura 3.33 și 3.34 se constată prezența efectelor dimensionale ale proceselor de precipitare-dizolvare a cuprului în electrolitul pirofosfat. Efectul dimensional este observat pe suprafețe de dimensiuni micronice.



a)



b)

Fig. 3.33. Curbe de polarizare ciclică (a) și liniară (b) a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în electrolitul pirofosfat

Din Figura 3.35 se observă că, în electrolitul pirofosfat atât potențialul de coroziune, cât și densitatea de curent depind de diametrul electrozilor cu disc. Viteza de coroziune a cuprului este mai mare pentru electrodul cu diametrul 10 μm, urmată de cea pentru electrozii cu diametrul 25 și 50 μm [182].

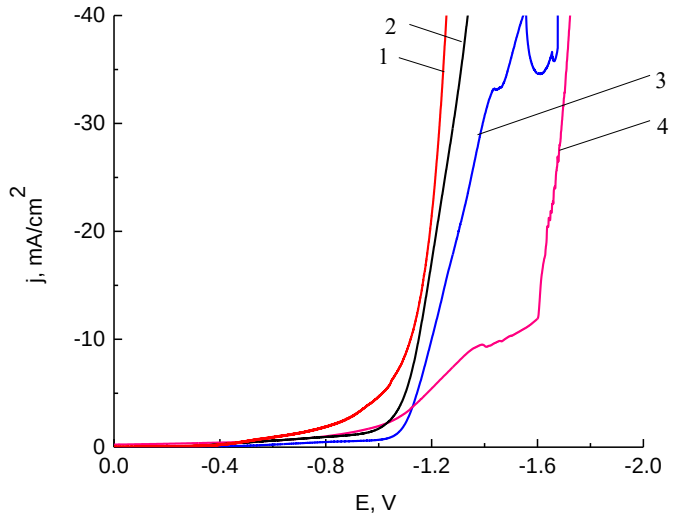


Fig. 3.34. Curbe de polarizare pentru electrozii cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm cu depunere de cupru în electrolitul pirofosfat

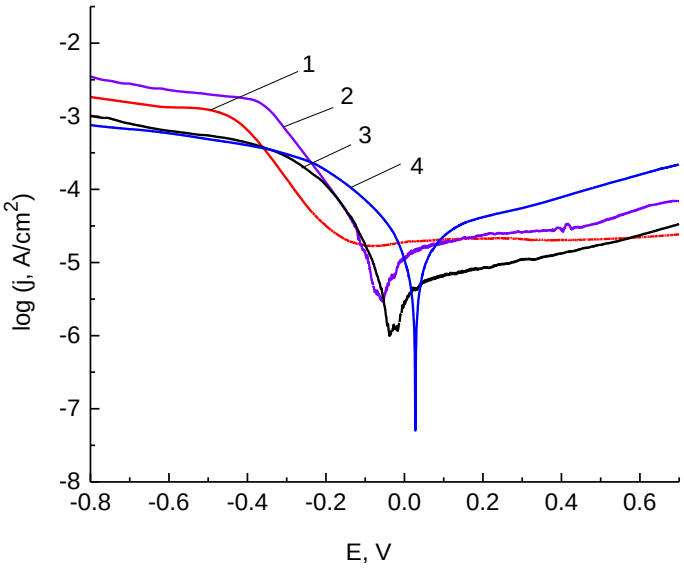
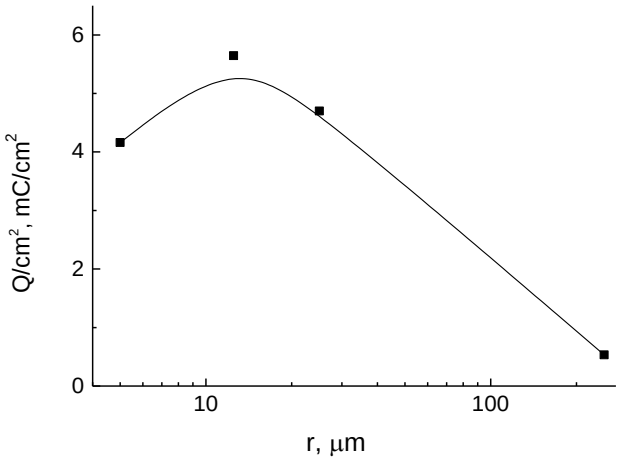


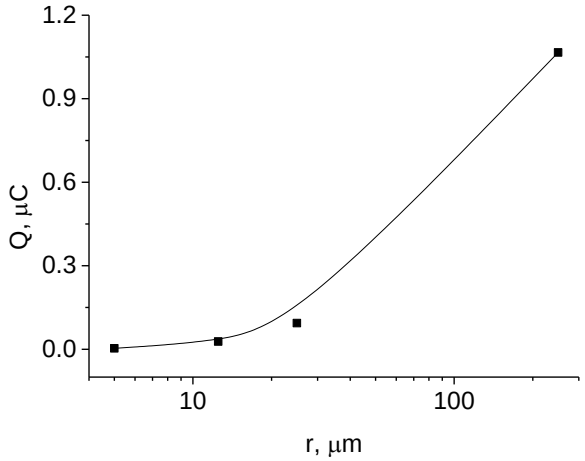
Fig. 3.35. Curbe de polarizare pentru electrozii cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm cu depunere de cupru (h=15 µm) în electrolitul pirofosfat

În ceea ce privește procesul de dizolvare, dependența observată a densității de sarcină consumată la dizolvarea cuprului (ramurile anodice ale curbelor de polarizare) de dimensiunile suprafeței este mai complexă (Figura 3.36a) și se datorează mărimilor foarte mici ale electrozilor. De exemplu, în cazul microelectrodului cu diametrul 10 µm pe care s-a depus cuprul cu grosimea de 15 µm, densitatea cantității de electricitate consumată la dizolvarea cuprului (Figura 3.36a) este

mai mică grație suprafeței reale mai mari. Situația este diferită atunci când se ia dependența sarcinii consumate la dizolvarea cuprului de raza microelectrodului (Figura 3.36b).



a)

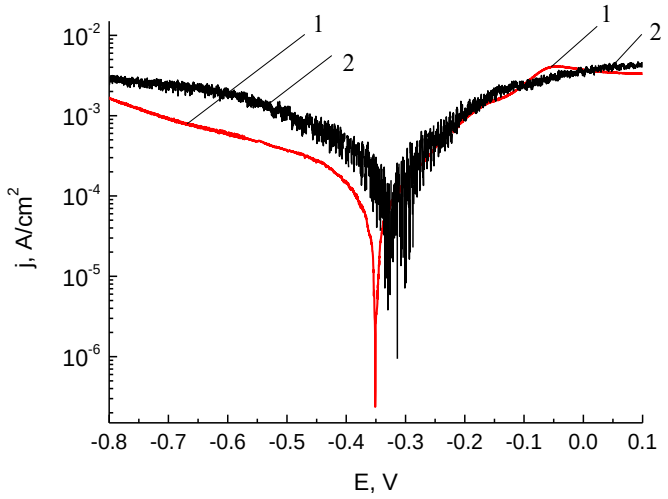


b)

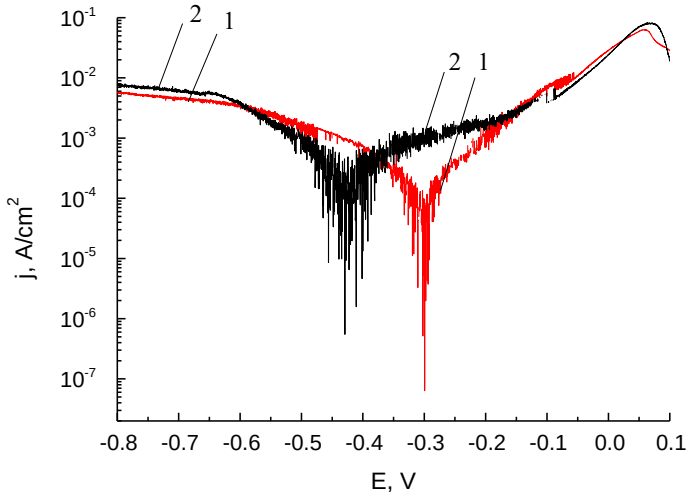
Fig. 3.36. Dependența densității cantității de electricitate (a) și cantității de electricitate (b) consumată la dizolvarea cuprului de raza microelectrodului

În scopul determinării naturii procesului de coroziune au fost înregistrate curbe de polarizare în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.37a) și în electrolitul pirofosfat (Figura 3.37b) la agitare și în absența agitării pentru electrodul cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru (h=6 μm) și viteza de scanare 1 mV/s în diapazonul potențialelor de la -0,8 până la +0,1 V.

Se poate observa din Figura 3.37a că la agitare, viteza procesului catodic crește, iar potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai pozitive. Totodată, viteza procesului anodic nu se modifică la agitare. Acest fenomen indică prezența restricțiilor de concentrație (de difuzie) a vitezei procesului catodic și a procesului de coroziune în ansamblu.



a)



b)

Fig. 3.37. Curbe de polarizare a electrodului cu diametrul 500 µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu (a) și în electrolitul pirofosfat (b) fără agitare (1) și la agitare (2)

În cazul curbelor de polarizare înregistrate în electrolitul de depunere pirofosfat (Figura 3.37b), se poate observa că, de asemenea, există o deviere a potențialului de coroziune la agitare, dar în direcție opusă (catodică). În electrolitul pirofosfat, procesul de coroziune este controlat de viteza procesului anodic, care depinde și de agitare. Potențialul de coroziune, în acest caz, este considerat potențialul staționar de depunere-dizolvare a cuprului în această soluție. În cazul restricțiilor de difuzie (de concentrație) a vitezei reacțiilor electrodului pe suprafețe suficient de

mici, se pot observa efecte dimensionale, inclusiv ale vitezei de coroziune, dacă fenomenul se datorează restricțiilor de difuzie a proceselor catodice (sau anodice) [182].

Dependența vitezei de reducere de dimensiunile electrodului este observată și pentru procesul catodic în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.38). Fiindcă experimentul s-a realizat fără îndepărtarea oxigenului dizolvat din soluție, cel mai probabil este ca procesul de reducere dimensional dependent să fie procesul de reducere a oxigenului dizolvat (ecuația 1.31). Acest lucru este confirmat indirect de rezultatele care au demonstrat creșterea vitezei de electrodepunere cu impuls din acest electrolit la îndepărtarea oxigenului dizolvat din electrolit [10].

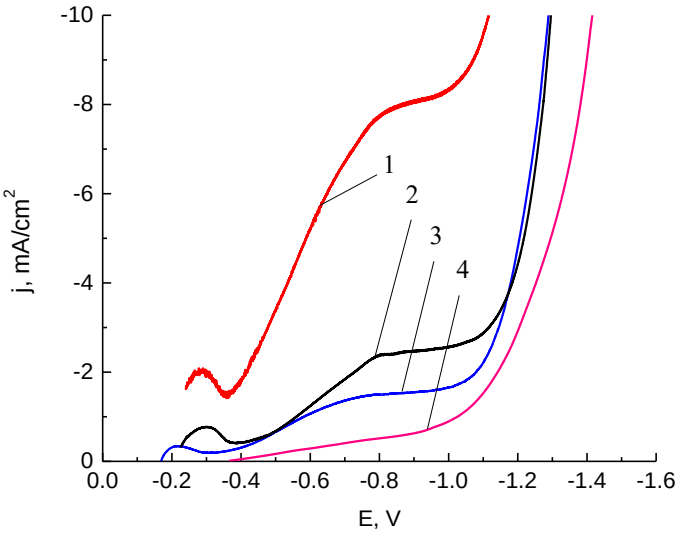


Fig. 3.38. Curbe de polarizare a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu

Curbe de polarizare în coordonate semilogaritmice pentru electrozi cu diferite dimensiuni, cu depunere de cupru (h=15 μm) în soluția de pirofosfat de sodiu, sunt prezentate în Figura 3.39. În baza acestor curbe a fost determinată dependența vitezei de coroziune a cuprului de raza microelectrodului, care e prezentată în Figura 3.40.

Este important de menționat că procesul de reducere catodică în soluția de pirofosfat de sodiu are efect dimensional în intervalul de dimensiuni ale electrozilor utilizați pentru investigare r ~ 5–25 μm (Figura 3.38). Dacă procesul catodic în timpul coroziunii cuprului în acest electrolit este procesul de reducere a oxigenului dizolvat, atunci un astfel de proces este coroziunea cu depolarizare de oxigen. Acest lucru este confirmat de rezultatele măsurării curbelor de polarizare catod-anodice în prezența și absența agitării, prezentate în Figura 3.37a. Într-un astfel de electrolit

ar trebui să aibă loc nu numai efectul dimensional al vitezei de reducere, ci și al procesului de coroziune.

Curbele de polarizare prezentate în Figura 3.39 confirmă concluzia de mai sus. Atât în electrolitul pirofosfat (Figura 3.35), cât și în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.39), se observă dependența densității de curent de dimensiunea electrozilor. Este evident, din Figura 3.40, că pentru microelectrozii cu raza mai mică de 25 μm, viteza de coroziune crește brusc. La trecerea de la microelectrodul cu raza 25 μm la cel cu rază de 5 μm, viteza de coroziune a cuprului crește de 8 ori. De asemenea, de 8 ori crește viteza procesului de reducere catodică (cel mai probabil, a oxigenului dizolvat) pentru dimensiunile electrozilor menționate mai sus (Figura 3.39).

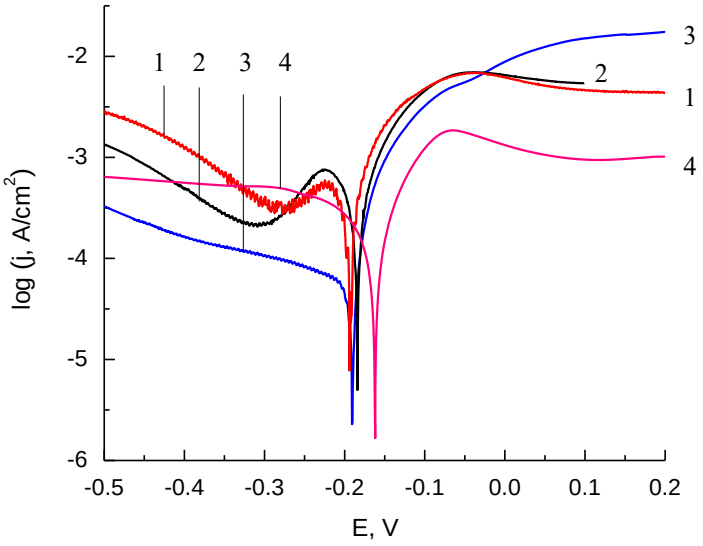


Fig. 3.39. Curbe de polarizare ale electrozilor de cupru cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm în soluția de pirofosfat de sodiu

Pentru microelectrozii cu raza 25–250 μm, viteza de coroziune rămâne constantă, independentă de dimensiunea electrodului. Astfel, pare evident că coroziunea cuprului în electrolitul pirofosfat și în soluția de pirofosfat de sodiu este dimensional dependentă pentru electrozii cu raza mai mică de 25 μm, și este controlată de procesul de reducere catodică, care respectiv este controlat prin difuzie. Ca rezultat, potențialul de coroziune la agitare se deplasează spre regiunea anodică (Figura 3.37a).

Cele menționate mai sus demonstrează existența efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului în soluția de pirofosfat de sodiu, care nu conține sare de cupru. Acesta este cazul apropiat al procesului real de electrodepunere în condiții de sinteză șablon, deoarece concentrația ionilor complecși ai cuprului la suprafața de depunere în condiții de concentrații limite

ar trebui să fie aproape de zero. Cu toate acestea, un efect similar se observă și în prezența ionilor de cupru în electrolitul pirofosfat. După cum rezultă din curbele de polarizare prezentate în Figura 3.34 și 3.35, viteza de dizolvare anodică în acest caz este de asemenea dependentă de dimensiunea electrodului. Ținând cont de faptul că potențialul de coroziune în electrolitul de electrodepunere pirofosfat (potențialul staționar de depunere-dizolvare a cuprului în această soluție) se deplasează în direcția catodică la agitare (Figura 3.36b), este evident că procesul de coroziune în acest electrolit este controlat de procesul anodic. Și deoarece el este, de asemenea un proces dependent de difuzie și pentru coroziune în acest electrolit, ar trebui observat efectul dimensional de dimensiuni micronice (și mai mici).

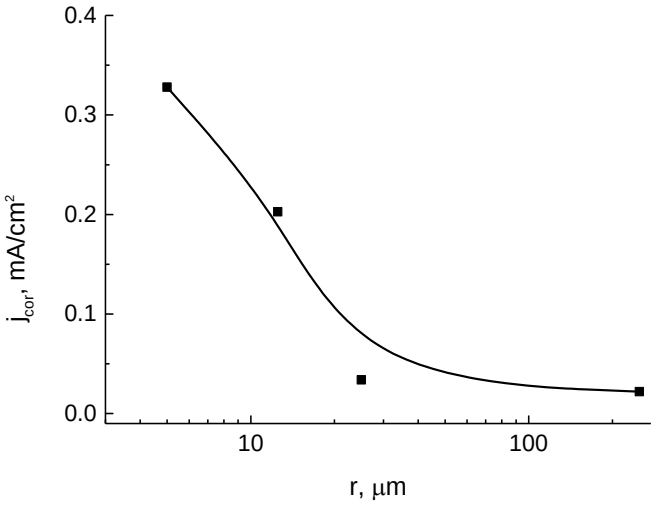


Fig. 3.40. Dependența densității curentului de coroziune de raza electrozilor în soluția de pirofosfat de sodiu

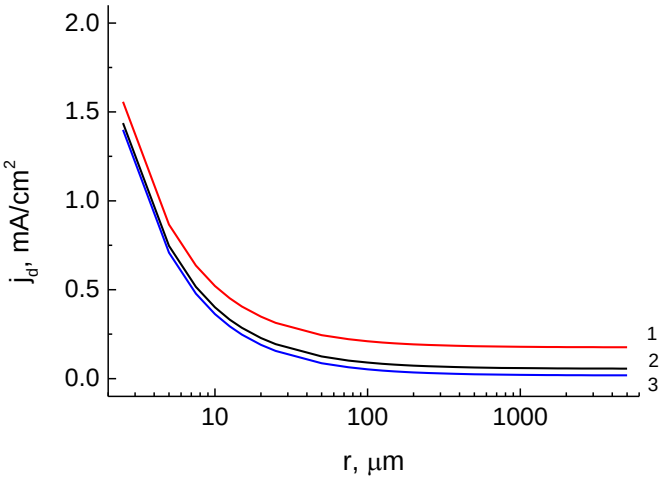
Deoarece efectul dimensional al vitezei de coroziune a cuprului este deja observat la dimensiuni micronice ale razei electrodului, în condițiile sintezei electrochimice template, în care se formează elemente de suprafață cu mărimi de câteva ordine mai mici, ar trebui să se manifeste într-o măsură și mai mare.

Cercetări cronoamperometrice

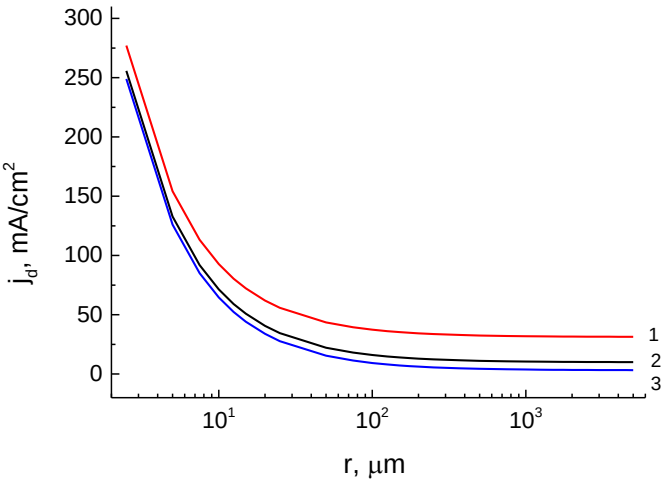
Pentru a evalua influența dimensiunilor electrodului asupra vitezei procesului electrochimic controlat prin difuzie (viteza transferului de masă) și suprafețele electrodului pentru care efectul dimensional (creșterea densității curentului de difuzie odată cu scăderea dimensiunilor microelectrodului) are loc, conform ecuației 3.1 [183], au fost calculate densitățile curentului de difuzie a proceselor de reducere a oxigenului dizolvat și a ionului Cu (II) la cupru metalic.

$$j_d = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{4nFDc}{\pi r} \quad (3.1)$$

Expresia (3.1) este o ecuație semiempirică prezentată de Shoup și Szabo pentru răspunsul cronoamperometric la un electrod cu disc [184].



a)



b)

Fig. 3.41. Dependența densității curentului de difuzie de raza microelectrodului pentru reducerea oxigenului dizolvat (a) și a cuprului (II) (b) la timpul fixat egal cu 0,1 s (1), 1 s (2) și 10 s (3)

Ea reprezintă dependența densității curentului de difuzie j_d de timpul *t*, obținută în condiții potențiostatice pentru microelectrodul cu rază *r*, cu condiția ca migrarea să fie neglijată. *D* este coeficientul de difuzie al ionului reducător, *c* este concentrația ionului, *F* reprezintă constanta Faraday. Se observă că densitatea curentului de difuzie j_d crește odată cu micșorarea razei electrodului.

Rezultatele calculelor (pentru razele elementelor cu suprafața de la 5 μm la 1 cm) pentru procesul de reducere a oxigenului dizolvat sunt prezentate în Figura 3.41a, iar pentru reducerea cuprului bivalent – în Figura 3.41b. Rezultate similare se obțin și în cazul ionizării cuprului. Concentrația oxigenului dizolvat în electrolit s-a considerat $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L la 20ºC (~9 mg/L) [20], iar concentrația ionilor de cupru – 0,05 mol/L. În ambele cazuri, valoarea coeficientului de difuzie a constituit $5 \cdot 10^{-6}$ cm^2/sec.

Din rezultatele prezentate în Figura 3.41 se observă că viteza procesului care decurge la electrod crește considerabil în cazul electrozilor cu raze mai mici ca 10-25 μm. Pentru electrozii cu dimensiuni mai mari, efect dimensional de această natură nu se remarcă. Rezultatul obținut este confirmat de datele prezentate mai sus referitoare la efectul dimensional al vitezei de depunere a cuprului din electrolitul pirofosfat, din care rezultă că creșterea vizibilă a vitezei de reducere se observă pentru microelectrozii cu raza mai mică de 25 μm (regiunile de reducere catodică pe voltamogramă în Figura 3.33b pentru microelectrozi cu dimensiuni diferite).

Studii referitoare la evaluarea razei critice a microelectrozilor cu disc, care separă micro- și macroelectrozii, sunt întâlnite în literatură [185]. Pentru microelectrozi se observă efectul dimensional al procesului la electrod, caracteristica esențială a căruia se manifestă prin creșterea valorii densității curentului limită de difuzie odată cu micșorarea dimensiunilor suprafeței electrozilor. Specificul difuziei la suprafața microelectrozilor se datorează faptului că în acest caz nu este valabil modelul difuziei planare. După cum a fost menționat, pentru electrozi cu dimensiuni mici difuzia decurge în două direcții, atât paralel cât și perpendicular suprafeței (Figura 2.4).

3.5. Concluzii la capitolul 3

După cum a fost menționat, la obținerea ansamblului de nanofire de cupru prin sinteza electrochimică templată cu impuls din electrolitul pirofosfat, în timpul pauzei mai lungi, are loc coroziunea metalului depus cu depolarizare de oxigen.

1. În baza măsurărilor potențialelor de coroziune, s-a arătat că viteza de coroziune a ansamblului de nanofire de cupru în matricea de oxid de aluminiu în electrolitul pirofosfat este dependentă de dimensiunea porilor membranei. Potențialul de coroziune în timp se deplasează spre valori mai pozitive, iar devierea este mai evidentă pentru dimensiuni mai mici a porilor. S-a arătat că dependența vitezei de coroziune de mărimea suprafeței, care contactează cu mediul coroziv se întâlnește și pentru alte sisteme metal – mediul coroziv, de exemplu, soluția de clorură - sulfat.

2. Studiul procesului de coroziune a plăcii masive de cupru și a ansamblurilor de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm în electrolitul pirofosfat și în soluția de sulfat de

sodiu, care modelează mediul coroziv, în prezența și absența oxigenului, a arătat că are loc procesul de coroziune cu depolarizare de oxigen. S-a găsit deplasarea potențialului de coroziune spre potențiale mai negative în atmosferă de argon, datorită scăderii concentrației oxigenului în electrolit și micșorării vitezei de reducere a oxigenului dizolvat.

3. S-a arătat, că cauza efectului dimensional al vitezei de coroziune este prezența limitărilor de difuzie pentru oricare dintre etapele proceselor de electrod, de dizolvare a metalului sau de reducere a oxidantului.

4. Analiza spectrelor impedanței electrochimice pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm, în electrolitul pirofosfat și în soluția de sulfat de sodiu, a arătat creșterea rezistenței la coroziune în absența oxigenului în ambii electroliți în comparație cu prezența oxigenului. A fost stabilit că rezistența la coroziune depinde de diametrul porilor membranei.

5. Evaluarea spectrelor impedanței electrochimice a microelectrozilor cu disc cu suprafață diferită a stabilit că viteza de coroziune (care este invers proporțională cu rezistența la coroziune) este mai mare pentru suprafețe mai mici, atât la potențialul de coroziune, cât și la valori cu 100 mV mai pozitive. Pentru microelectrozii cu raza 5 – 25 μm, efectul dimensional al vitezei de coroziune este mai pronunțat și diminuează pentru cei cu raza 25 – 250 μm.

6. Înregistrările curbelor de polarizare ale electrozilor cu disc cu depunere de cupru au arătat, de asemenea, prezența efectelor dimensionale ale vitezei de electrodepunere și electrodizolvare a cuprului în intervalul de microni (și mai puțin) a dimensiunilor suprafeței electrodului în electrolitul pirofosfat și în soluția de pirofosfat de sodiu. Pentru microelectrozii cu raza 5 – 25 μm s-a arătat că viteza de coroziune crește de 8 ori în soluția de pirofosfat de sodiu, iar pentru microelectrozii cu raza 25 – 250 μm viteza de coroziune rămâne constantă și nu depinde de dimensiunea suprafeței.

7. Rezultatele obținute la agitarea soluției și fără agitare au constatat că coroziunea decurge cu depolarizare de oxigen, iar viteza procesului de reducere a oxigenului este dimensional dependentă și, de asemenea, crește de 8 ori în diapazonul suprafețelor menționate.

8. În baza calculului curenților de difuzie pentru microelectrozii cu disc cu raza de la 5 μm până la 250 μm, s-a arătat că, atât pentru reducerea oxigenului dizolvat, cât și pentru reducerea ionilor de cupru (II), efectul dimensional (creșterea considerabilă a densității curentului de difuzie la micșorarea suprafeței microelectrodului) se observă pentru electrozii cu raza mai mică de 20 – 30 microni.

Astfel, atât evaluarea potențialelor staționare și a densităților de curent, cât și cercetarea spectrelor de impedanță, au arătat prezența efectului dimensional al vitezei de electrodizolvare a

cuprului, dar și a efectului dimensional de electrodepunere pentru ansambluri de nanofire de cupru sau microelectrozii cu raza 5 – 25 μm în condițiile difuziei limitate. De asemenea, s-a observat efectul dimensional al vitezei de reducere a oxigenului în contextul coroziunii cuprului cu depolarizare de oxigen.

4. EFECTUL DIMENSIONAL MACROSCOPIC AL VITEZEI DE COROZIUNE A DEPUNERILOR NANOCRISTALINE ALE WOLFRAMULUI CU FIERUL

Interesul pentru obținerea acoperirilor aliajelor metalelor din familia fierului cu metale greu fuzibile (W, Mo, Re) este asociat cu proprietățile și posibilitățile de utilizare a acestor aliaje. Se cunoaște că dirijarea compoziției și a proprietăților acoperirilor obținute este determinată de mecanismul de electrodepunere. Însă în cazul obținerii aliajelor wolframului cu metale din familia fierului, detaliile mecanismului de electrodepunere sunt în discuție, astfel se concentrează atenția asupra cercetărilor experimentale de obținere și de studiu a proprietăților lor.

Obținerea acestor aliaje se realizează prin „codepunere indusă", deoarece doar wolframul din soluție apoasă nu este posibil de precipitat. Abordarea clasică electrochimică de control a compoziției în timpul electrodepunerii aliajelor se bazează pe utilizarea curbelor de polarizare a componentelor individuale, ce nu se aplică în cazul „codepunerii induse". Introducerea în soluția de electrolit a unor complecși ai metalelor din familia fierului permite obținerea aliajelor cu conținutul wolframului până la 50 at.%. Structura aliajelor wolframului cu Fe, Co și Ni depinde de conținutul de W în depunere, dar atât pentru structura cristalină, cât și pentru cea amorfă dimensiunile granulelor sunt mai mici decât 100 nm [12; 13].

Investigarea condițiilor de obținere a acestor acoperiri a dus la identificarea și studiul efectului dimensional macroscopic al microdurității [12-14; 186]. Fenomenul constă în faptul că proprietățile depunerilor obținute depind nu doar de compoziția electroliților, temperatură, pH, densitatea de curent (potențial), dar și de suprafața de electrodepunere. În [17] s-a arătat că în electrochimie se pot manifesta efecte dimensionale de diferite niveluri: de la cele caracteristice pentru micro- și nanoobiecte până la efecte macroscopice dimensionale.

4.1. Efectul dimensional al vitezei de depunere a acoperirilor Co-W prin „codepunere indusă"

Obținerea aliajului Co-W din electrolitul gluconat prin „codepunere indusă" pe electrozi cu suprafețe diferite și studiul proprietăților lui a identificat dependențe care au suspectat fenomene dimensional dependente. În această ordine de idei, s-a propus studiul efectului dimensional al vitezei de depunere a aliajului Co-W. A fost estimată viteza de depunere după cantitatea de curent consumată pentru dizolvarea anodică a acoperirilor, dar și prin măsurarea densității de curent. În acest scop, s-au folosit pentru electrodepunere microelectrozi cu disc de aur cu diametrul 10, 25 și

50 µm, electrozi de platină cu diametrul 500 µm și cu suprafața 0,159 cm^2. Pentru studiul randamentului depunerii s-a folosit electrodul de cupru cu suprafața 1 cm^2.

Electrodepunerea aliajului Co-W s-a realizat din electrolitul gluconat la densitatea de curent 2 A/dm^2 la temperatura de 25 și 80ºC. După cum se observă din Figura 4.1, la electrodepunerea aliajului Co-W, mărirea temperaturii electrolitului duce la creșterea randamentului curentului (η) și, în consecință, reduce posibila influență a reacțiilor secundare.

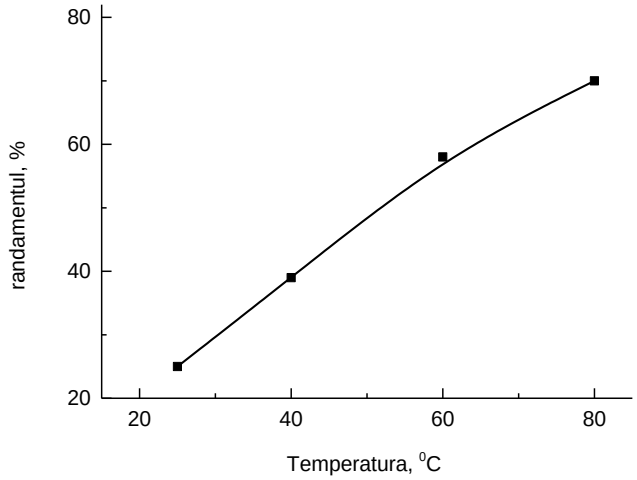


Fig. 4.1. Influența temperaturii electrolitului asupra randamentului de obținere a aliajului Co-W la j = 2 A/dm^2

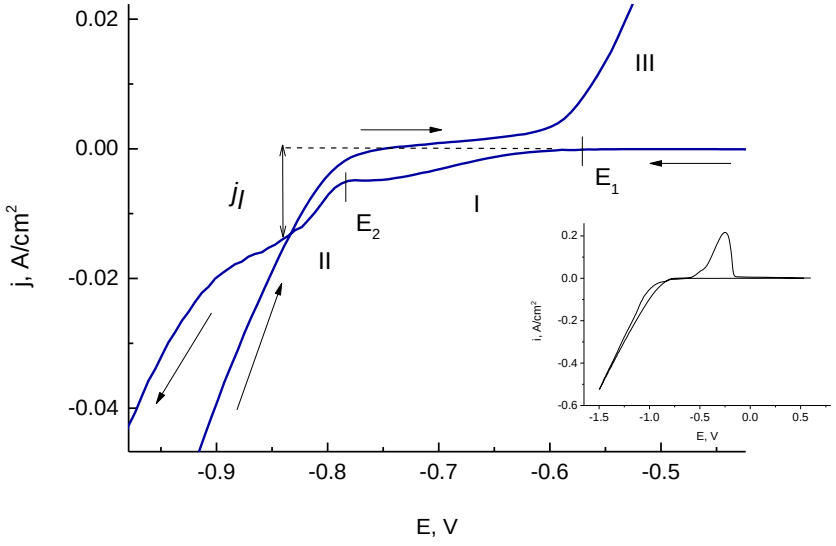


Fig. 4.2. Voltamograma ciclică a aliajului Co-W (S=0,159 cm^2) în electrolitul gluconat. *Zoom*-ul reprezintă CV pe întreg domeniul cercetat de la +0,6 V până la -1,5 V

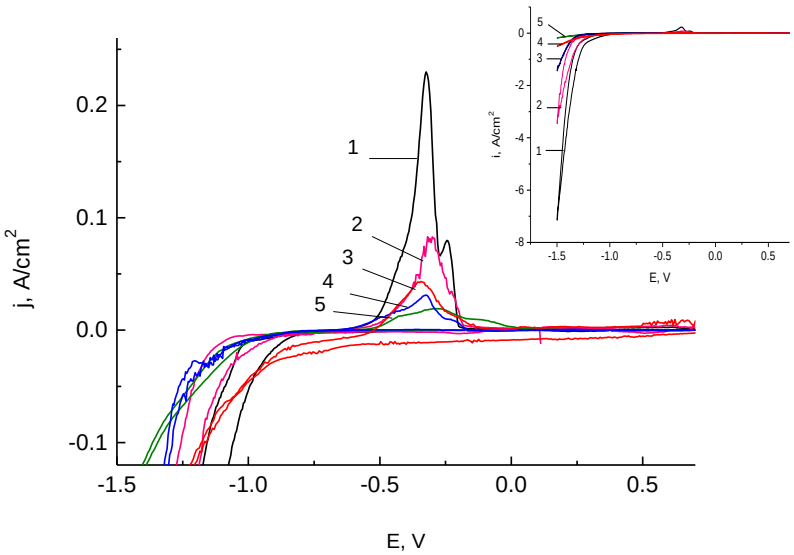


Fig. 4.3. Voltamograme ciclice ale aliajului Co-W cu diametrul electrodului 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm și S=0,159 cm^2 (5) obținut din electrolitul gluconat la 25ºC. *Zoom*-ul reprezintă CV complet

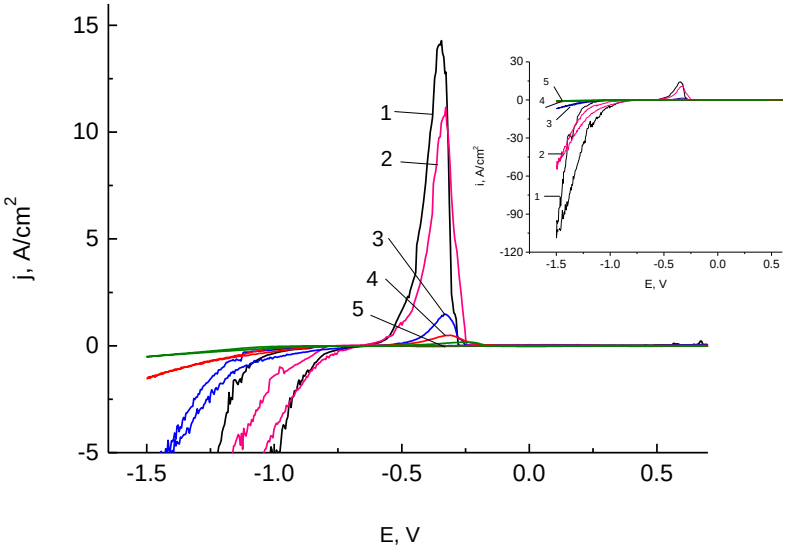


Fig. 4.4. Voltamograme ciclice ale aliajului Co-W cu diametrul electrodului 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm și S=0,159 cm^2 (5) obținut din electrolitul gluconat la 80ºC. *Zoom*-ul reprezintă CV complet

În voltamograma ciclică prezentată în Figura 4.2 sunt evidențiate regiunile potențialelor responsabile de procesele care decurg la electrod în timpul depunerii și dizolvării aliajului Co-W din electrolitul gluconat. Regiunile I și II sunt asociate cu obținerea aliajului. Regiunea I este situată între potențialele E_1 și E_2 și în acest domeniu are loc reducerea ionilor WO_4^{2-} la produsul

în stare de oxidare intermediară, care a fost arătat în [142] pentru acoperirile Fe-W. Obținerea aliajului are loc în regiunea II a potențialelor. Acest domeniu se caracterizează prin prezența curentului limită j_l (Figura 4.2). Depunerea aliajului are loc la un potențial mai mare decât E_2 (-0,78 V). Regiunea III corespunde dizolvării aliajului.

Din voltamogramele ciclice prezentate în Figura 4.3 și 4.4 se poate observa că viteza de electrodepunere (ramurile catodice ale voltamogramelor) crește odată cu micșorarea diametrului electrodului.

Pentru procesul de dizolvare, de asemenea, se observă dependența suprafeței picului anodic, care corespunde cantității de electricitate consumată pentru dizolvarea anodică a aliajului, de suprafața electrodului pe care a fost efectuată depunerea [187]. Cantitatea de electricitate crește semnificativ odată cu micșorarea suprafeței catodului, fenomen care reprezintă efectul dimensional al vitezei de depunere a aliajelor Co-W.

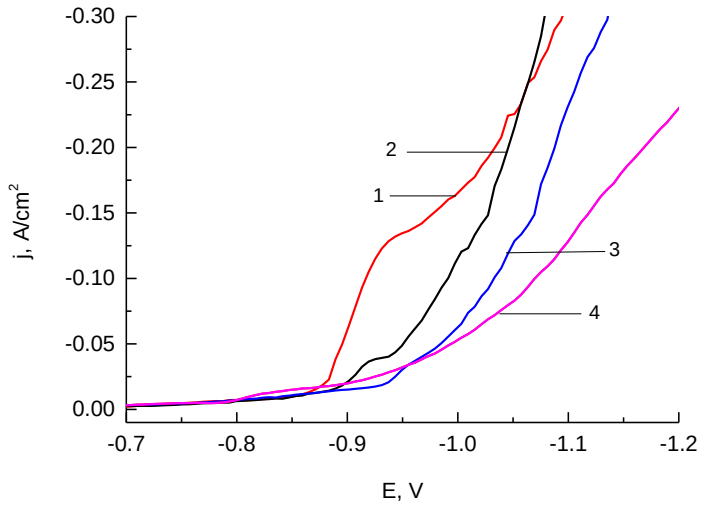
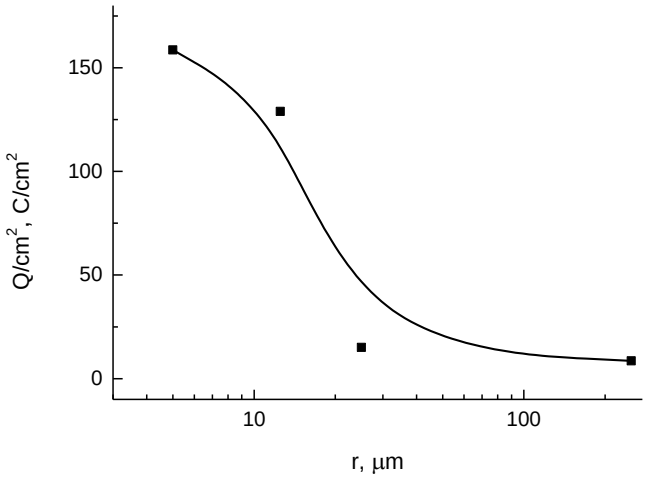


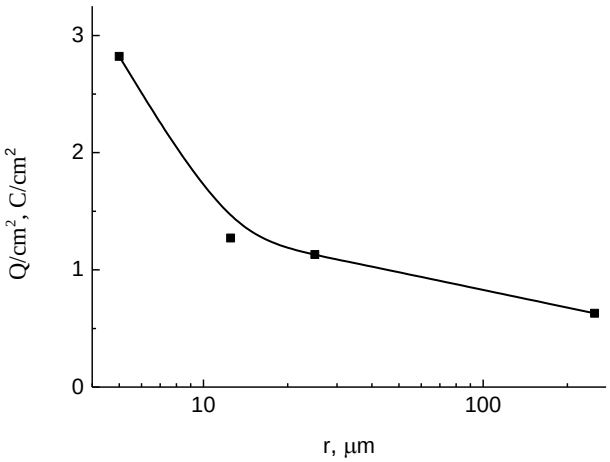
Fig. 4.5. Curbe de polarizare ale aliajului Co-W cu diametrul 10 (1), 25 (2), 500 (3) µm și S= 0,159 cm^2 (4) în electrolitul gluconat

Motivul efectelor observate rezultă din curbele de polarizare prezentate în Figura 4.5. După cum se poate observa, viteza de depunere pentru electrozii cu diferite dimensiuni este determinată de prezența curenților limită. Fiindcă la depunerea aliajelor Fe-W din electrolitul gluconat sunt curenți de cinetică mixtă (de difuzie și cinetică) [142], prezența componentei de difuzie a curentului permite a lua în considerare existența efectului dimensional pentru curentul de difuzie pe microelectrozi (Ecuația 3.1) [184]. Această ecuație, după cum a fost menționat, reprezintă dependența densității curentului de difuzie j_d de timp t în condiții potențiostatice pentru microelectrodul cu disc de rază r în cazul când e posibil de neglijat migrarea. Se poate observa că

micșorarea razei electrodului duce la mărirea considerabilă a densității curentului de difuzie, ceea ce este confirmat calitativ de rezultatele prezentate în Figura 4.5 și de dependența densității cantității de curent consumată la dizolvarea anodică (Figura 4.6). Astfel, efectul dimensional de electrodepunere este o consecință a faptului că curenții limită înregistrați în Figura 4.5 sunt de difuzie.



a)



b)

Fig. 4.6. Dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea aliajului Co-W depus la temperatura 80ºC (a) și 25ºC (b) de raza microelectrodului

În acest caz, efectul dimensional menționat trebuie să fie observat doar pentru microelectrozi, fapt confirmat experimental de procesele electrodepunere-dizolvare (Figura 4.3 și 4.4). Efectul dimensional al electrodepunerii la temperatura de 80ºC este observat pentru electrozii cu diametrul 10 și 25 μm (Figura 4.6a). În același timp, în cazul experimentelor efectuate la temperatura 25ºC, dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea anodică

a aliajului este observată pentru microelectrodul cu diametrul 10 μm (Figura 4.6b). Cauza poate fi că la temperaturi mai joase se micșorează considerabil randamentul procesului de depunere catodică (Figura 4.1), iar în acest caz se mărește la electrod aportul procesului de degajare a hidrogenului, care este însoțit de alcalinizarea spațiului adiacent electrodului:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (4.1)$$

Creșterea pH-ului electrolitului în spațiul apropiat electrodului poate duce la polimerizarea complecșilor gluconat a metalelor din familia fierului [188]. Însă aliajele wolframului cu aceste metale se obțin prin „codepunere indusă" numai în prezența în soluție a complecșilor cu masă moleculară mare [189].

Astfel, pentru aliajul Co-W obținut din electrolitul gluconat pe microelectrozi cu disc s-a constatat efectul dimensional al vitezei de depunere, care se manifestă la diametrul 25 μm și mai mic (Figura 4.6a) [187].

4.2. Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W

Studiul efectului dimensional macroscopic al coroziunii aliajului Fe-W s-a realizat în contextul transferului electrodepunerii de la încercările de laborator la tehnologia industrială. În acest scop s-au înregistrat voltamograme liniare ale depunerilor aliajului Fe-W obținute în condiții diferite. Au fost determinate și analizate densitățile curentului de coroziune în medii corozive.

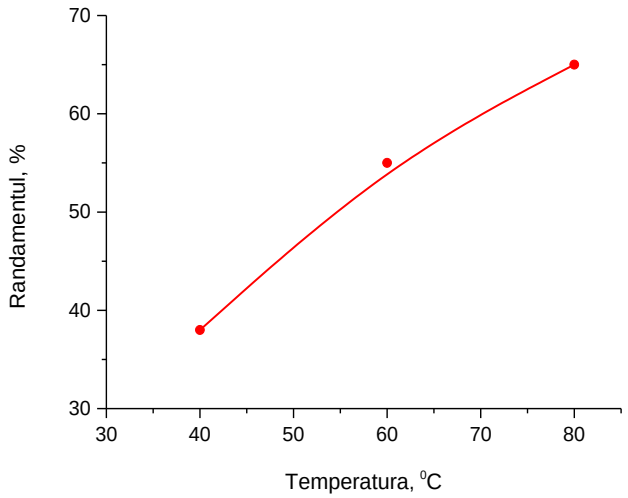


Fig. 4.7. Influența temperaturii electrolitului asupra randamentului de obținere a aliajului Fe-W

Electrodepunerea aliajului Fe-W s-a realizat din electrolitul citrat în regim galvanostatic la temperatura 80°C și densitatea curentului egală cu 20 mA/cm^2. Luând în considerare randamentul electrodepunerii (Figura 4.7) pentru cercetări ale coroziunii, s-a obținut aliaj cu grosimea de ~30

μm. A fost modificată suprafața catodului de la 0,1 până la 2,5 cm^2 și apoi, pentru o suprafață constantă (0,5 cm^2), a fost variată densitatea volumetrică de curent (10 - 200 mA/L) prin modificarea volumului electrolitului de la 50 până la 1000 mL.

Curbele de polarizare au fost înregistrate la temperatura camerei cu contraelectrod de platină din regiunea catodică a potențialelor (–0,7 V) spre regiunea anodică (+0,8 V) cu viteza de scanare a potențialului 1 mV/s în soluții de H_2SO_4 și HCl cu concentrația 10^{-3} mol/L în calitate de medii corozive.

Considerându-se că efectul dimensional macroscopic al proprietății se datorează oxidării suprafeței în condiții de „codepunere indusă” a metalelor din familia fierului cu wolfram [14], acest efect ar trebui să dispară sau să scadă semnificativ la îndepărtarea stratului de suprafață. De aceea densitatea curentului a fost determinată atât pe straturi proaspăt depuse, cât și după îndepărtarea stratului de suprafață cu hârtie șmirghel 64C cu granulație M-28 timp de 30 s.

Efectele dimensionale au fost apreciate în baza măsurării vitezei de coroziune la electrodepunerea aliajului Fe-W din electrolitul citrat la densitate de curent fixă: a) pe catozi cu suprafețe diferite; b) la diferite valori ale densității volumetrice de curent, mA/L.

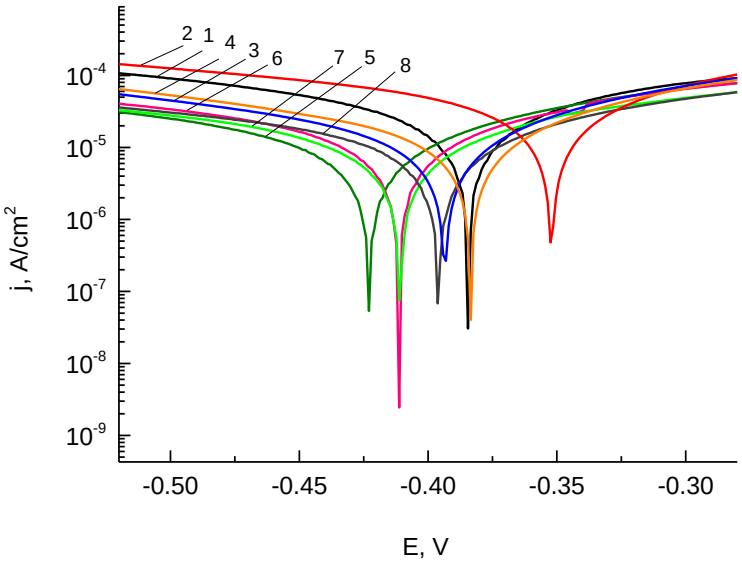


Fig. 4.8. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (1;2), 0,5 cm^2 (3;4), 1,25 cm^2 (5;6), 2,5 cm^2 (7;8) în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la șlefuire mecanică (1;3;5;7) și după (2;4;6;8)

La expunerea aliajelor Fe-W în medii corozive, reacția de eliminare a hidrogenului și reacția anodică trebuie să decurgă cu aceeași viteză, prin prisma teoriei cinetice a coroziunii, în cazul coroziunii cu depolarizare de hidrogen. Aceste procese controlează valorile potențialului de coroziune și vitezei de coroziune. De obicei, micșorarea potențialului de coroziune indică tendința

de dizolvare a electrodului în electrolit. Însă supratensiunea hidrogenului pe suprafața aliajului Fe-W nu corelează întotdeauna direct cu viteza de coroziune. Acumularea produșilor de coroziune pe suprafața aliajului poate micșora valoarea E_{cor} [158]. De aceea în unele cazuri rezultatele pot fi dispersate.

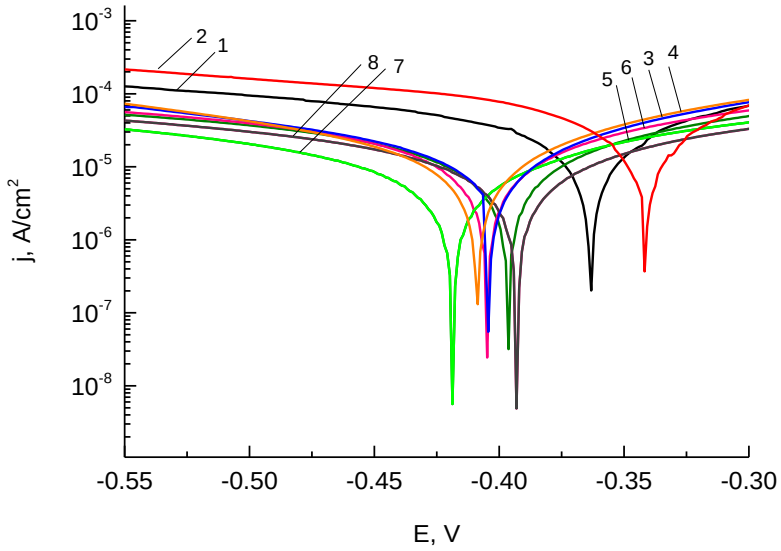


Fig. 4.9. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm² (1;2), 0,5 cm² (3;4), 1,25 cm² (5;6), 2,5 cm² (7;8) în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la șlefuire mecanică (1;3;5;7) și după (2;4;6;8)

Tabelul 4.1. Influența suprafeței aliajelor Fe-W asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluția de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până (^{1}) și după (^{2}) îndepărtarea peliculei de la suprafață

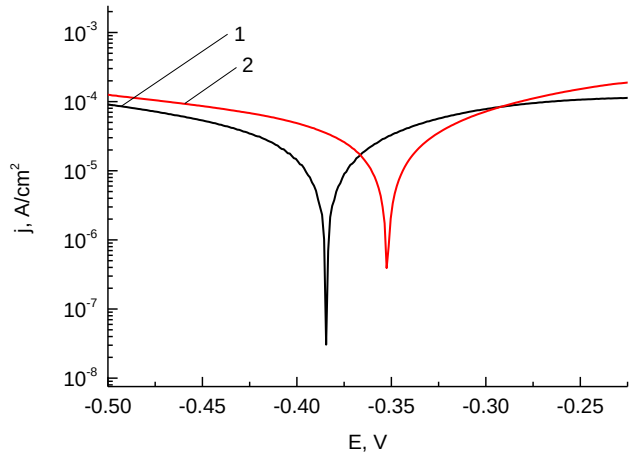
S, cm²	E^1_{cor}, V	E^2_{cor}, V	j^1_{cor}, μA/cm²	j^2_{cor}, μA/cm²	Δj
0,1	-0,38	-0,35	8,56	11,54	2,98
0,5	-0,39	-0,38	4,84	5,32	0,48
1,25	-0,42	-0,41	3,74	4,47	0,73
2,5	-0,41	-0,40	3,69	3,98	0,29

Tabelul 4.2. Influența suprafeței aliajelor Fe-W asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până (^{1}) și după (^{2}) îndepărtarea peliculei de la suprafață

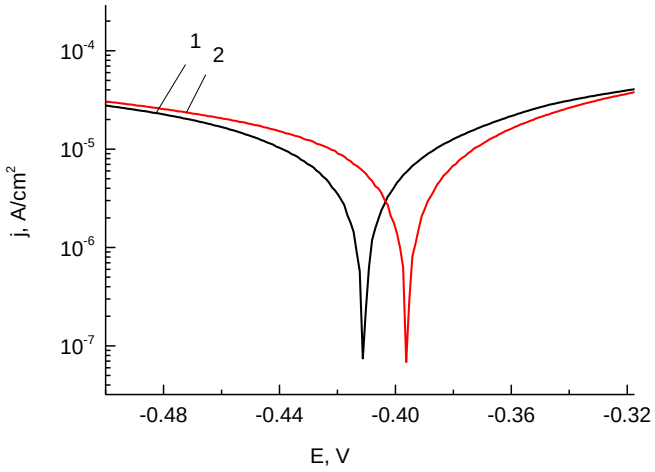
S, cm²	E^1_{cor}, V	E^2_{cor}, V	j^1_{cor}, μA/cm²	j^2_{cor}, μA/cm²	Δj
0,1	-0,36	-0,34	8,90	13,91	5,01
0,5	-0,40	-0,40	5,03	6,09	1,06
1,25	-0,40	-0,40	4,10	4,66	0,56
2,5	-0,41	-0,40	4,28	4,45	0,17

În Tabelul 4.1 și 4.2 sunt prezentate valorile potențialelor și densitățile curentului de coroziune ale aliajelor Fe-W la diferite valori ale suprafeței în soluții de H_2SO_4 și HCl 10^{-3} mol/L

până (E^1_{cor},$j^1_{cor,}$) și după (E^2_{cor}, j^2_{cor}) îndepărtarea stratului de oxid de la suprafață obținute din curbele de polarizare Figura 4.8 și 4.9.



a)

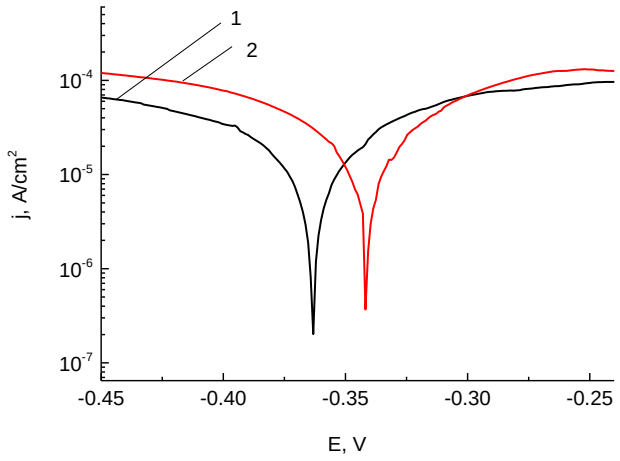


b)

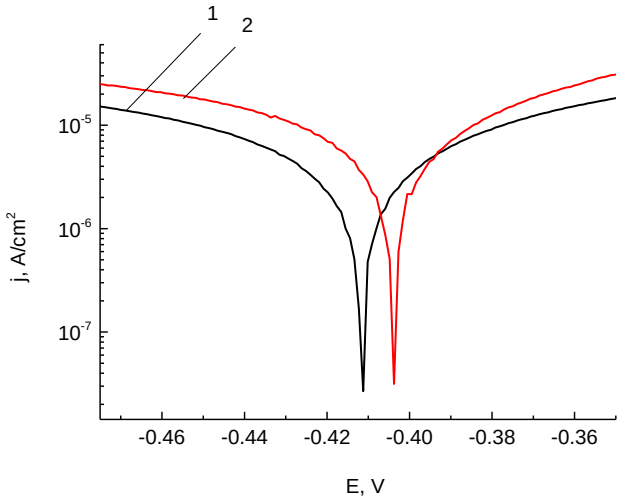
Fig. 4.10. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (a) și 2,5 cm^2 (b) în soluția de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)

Curbele potențiodinamice anodice-catodice prezentate în Figura 4.8 și 4.9, dar și densitățile curentului de coroziune obținute în baza acestora (Tabelul 4.1 și 4.2), indică asupra faptului că efectul dimensional macroscopic se observă în cazul coroziunii aliajului Fe-W. În mediile corozive de H_2SO_4 și HCl, valorile înregistrate ale densității curentului de coroziune depind de suprafața pe care s-a efectuat electrodepunerea. Mai mult, din valorile j_{cor} obținute urmează că îndepărtarea stratului de suprafață a dus la creșterea densității curentului de coroziune, adică la mărirea vitezei de coroziune. Astfel, prezența oxidului în stratul de suprafață a asigurat acoperirilor rezistență la coroziune.

Dependența densității curentului de coroziune de prezența oxidului din stratul de suprafață se observă cel mai clar la compararea densităților curentului de coroziune în diferite medii corozive față de suprafața pe care a fost efectuată depunerea, după îndepărtarea stratului superficial (Figura 4.10 și 4.11). Deosebirea dintre densitățile curentului de coroziune înregistrate pentru diferite medii corozive este semnificativ mai mică decât diferențele care se datorează suprafeței de electrodepunere [190]. De asemenea, se poate remarca că scăderea densității curentului de coroziune odată cu creșterea suprafeței (Figura 4.12) se observă nu doar după șlefuirea mecanică a suprafeței, dar și până la șlefuire (Tabelul 4.1 și 4.2).



a)



b)

Fig. 4.11. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W cu suprafețele 0,1 cm^2 (a) și 2.5 cm^2 (b) în soluția de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)

Totodată, se observă și deplasarea ușoară, dar stabilă a potențialului de coroziune în direcția potențialelor anodice după, îndepărtarea stratului de suprafață (Tabelul 4.1 și 4.2). Scăderea

maximă se observă la suprafețele minime. Fenomenele simultane precum creșterea vitezei de coroziune odată cu îndepărtarea stratului de suprafață și deplasarea potențialului de coroziune în direcția anodică sunt, în mod evident, o consecință a faptului că viteza de coroziune este determinată de prezența peliculei pasive de oxid la suprafață.

Înregistrarea curbelor de polarizare a aliajului Fe-W, atât în soluție de H_2SO_4, cât și în soluție de HCl, s-a efectuat de fiecare dată pe suprafețe proaspăt electrodepuse și în soluții corozive noi. Înregistrarea curbelor de polarizare a suprafețelor aliajului, care au fost păstrate la aer timp de 3 zile după electrodepunere, a indicat micșorarea densității curentului de coroziune.

De asemenea, densitatea curentului de coroziune s-a micșorat și în cazul măsurării voltamogramei liniare repetate a aceleiași suprafețe a aliajului Fe-W. Efectul se datorează, probabil, oxidării fierului din aliaj și înnobilării suprafeței, ca urmare a creșterii aportului wolframului în stratul superficial.

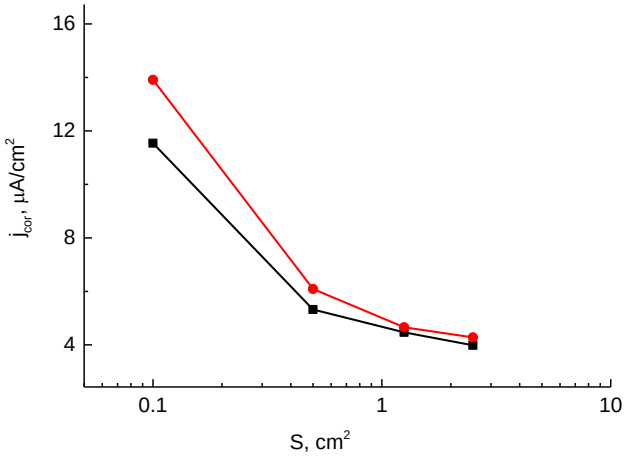


Fig. 4.12. Dependența densității curentului de coroziune de suprafața aliajului Fe-W în soluții de H_2SO_4 (■) și HCl (●) (10^{-3} mol/L)

Deoarece, în experimentele descrise, densitatea curentului la electrodepunere a fost constantă (20 mA/cm^2), iar depunerea s-a efectuat la un volum constant de electrolit (200 mL), mărirea suprafeței catodului (cm^2) a necesitat o creștere corespunzătoare a curentului de depunere (I, mA) și, în consecință, a densității volumetrice de curent j_V (j_V=I/V, mA/L). La modificarea densității volumetrice de curent cu mai mult de un ordin, în timp ce suprafața a rămas constantă, densitatea curentului de coroziune s-a modificat cu ~ 50%. Însă, la modificarea suprafeței catodului, vitezele de coroziune măsurate diferă mai mult (Figura 4.12).

4.3. Dependența densității curentului de coroziune de densitatea volumetrică de curent

Din ecuația 4.2 se vede că influența densității volumetrice de curent j_V se datorează vitezei mari de modificare a concentrației complexului metalului care se depune (în cazul dat, citratul de fier (II)):

$$\frac{\Delta C}{\tau} = \frac{C_i - C_x}{\tau} = \frac{\Delta m}{V\,\tau} = \eta\,\frac{E_q\,I}{V}, \tag{4.2}$$

sau, în cazul densității curentului de electrodepunere j = I/S, se obține:

$$\frac{\Delta C}{\tau} = \eta\,\frac{E_q\,j\,S}{V}, \tag{4.3}$$

unde $\Delta C = C_i - C_x$ – diferența concentrațiilor complexului metalului depus, C_i– concentrația inițială, C_x– concentrația curentă, τ – timpul, E_q – echivalentul electrochimic, I – curentul, V – volumul electrolitului, S– suprafața.

Din Ecuația 4.3 se observă că viteza de modificare a concentrației complexului metalului care se depune crește odată cu mărirea densității curentului și a suprafeței (care și este cauza efectului dimensional) și scade odată cu creșterea volumului electrolitului la densitatea curentului de electrodepunere fixă. De asemenea, din ecuațiile de mai sus (care reprezintă variante ale legii lui Faraday) se poate observa că viteza de modificare a concentrației complexului metalului care se depune a dus la creșterea densității volumetrice de curent și includerea intermediatului în procesul de reducere chimică cu apă, care duce la oxidarea suprafeței.

Pentru a evalua influența densității volumetrice de curent, la obținerea acoperirilor asupra densității curentului de coroziune, s-au realizat experimente cu menținerea constantă a densității de curent *j* și a suprafeței de depunere *S*, dar cu modificarea densității volumetrice de curent j_V prin variația volumului electrolitului din electrolitul de depunere de la 50 până la 1000 mL.

Tabelul 4.3. Influența densității volumetrice de curent la depunerea aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (E^1_{cor}, j^1_{cor},) și după (E^2_{cor}, j^2_{cor})

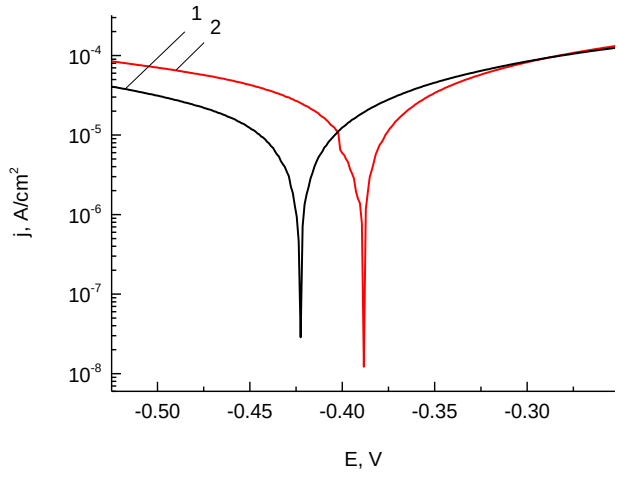
V, ml	j_V, mA/l	E^1_{cor}, V	E^2_{cor}, V	j^1_{cor}, μA/cm^2	j^2_{cor}, μA/cm^2	Δj
50	200	-0,39	-0,38	5,16	5,59	0,43
100	100	-0,39	-0,39	3,85	4,19	0,34
200	50	-0,41	-0,40	4,73	5,99	1,26
500	20	-0,39	-0,38	4,84	5,32	0,48
1000	10	-0,42	-0,39	4,76	7,29	2,53

Valorile potențialelor și densitățile curentului de coroziune ale aliajelor Fe-W (S=0,5 cm^2) obținute în soluții de H_2SO_4 și HCl 10^{-3} mol/L până (E^1_{cor},j^1_{cor},) și după (E^2_{cor}, j^2_{cor}) îndepărtarea

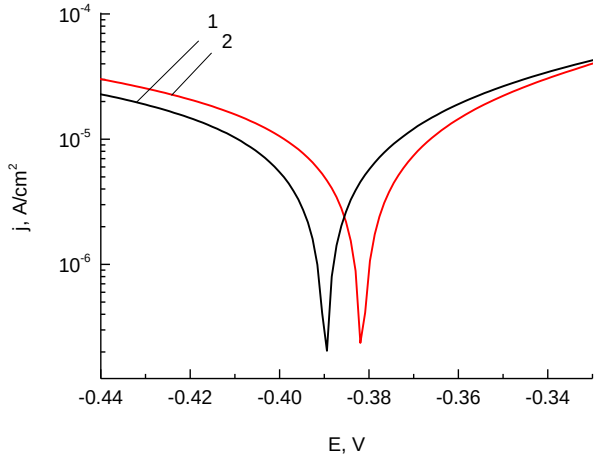
stratului de oxid de la suprafață în funcție de densitatea volumetrică de curent (Figura 4.13 și 4.14) sunt prezentate în Tabelul 4.3 și 4.4.

Tabelul 4.4. Influența densității volumetrice de curent la depunerea aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) asupra potențialului și vitezei de coroziune în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (E^1_{cor}, j^1_{cor},) și după (E^2_{cor}, j^2_{cor})

V, ml	j_V, mA/l	E^1_{cor}, V	E^2_{cor}, V	j^1_{cor}, µA/cm^2	j^2_{cor}, µA/cm^2	Δj
50	200	-0,42	-0,39	3,96	4,26	0,30
100	100	-0,42	-0,41	4,26	4,42	0,16
200	50	-0,41	-0,40	5,84	6,28	0,44
500	20	-0,40	-0,40	5,03	6,08	1,05
1000	10	-0,41	-0,40	4,68	7,22	2,54

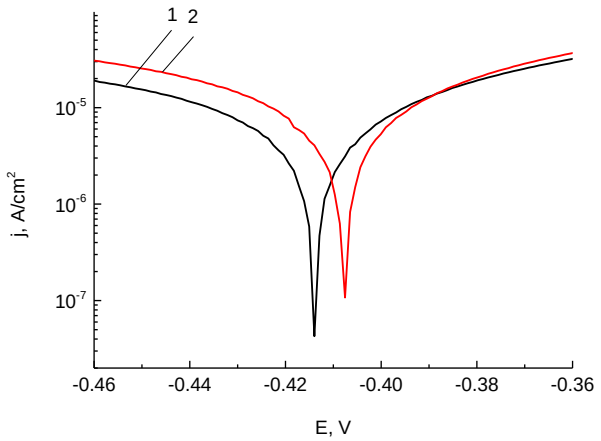


a)

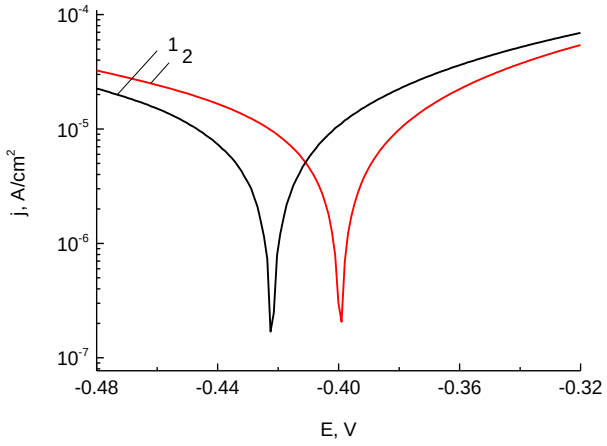


b)

Fig. 4.13. Curbe de polarizare a aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) la densitatea volumetrică de curent 10 (a) și 200 (b) mA/L în soluție de H_2SO_4 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)



a)



b)

Fig. 4.14. Curbe de polarizare a aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2) la densitatea volumetrică de curent 10 (a) și 200 (b) mA/L în soluție de HCl 10^{-3} mol/L până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)

Cu toate că există o dispersie a datelor experimentale (Figura 4.15), se poate observa că mărirea densității volumetrice de curent la obținerea aliajului Fe-W a dus la scăderea densității curentului de coroziune, ceea ce indică creșterea rezistenței la coroziune a acoperirilor. Trebuie remarcat faptul că, și în cazul electrodepunerii pe suprafețe constante, îndepărtarea stratului superficial a dus la deplasarea potențialului de coroziune în direcția potențialelor anodice (Tabelul 4.3 și 4.4), ceea ce este o dovadă indirectă a îndepărtării stratului pasiv. Totodată, aceste rezultate sunt valabile pentru măsurările efectuate în ambele medii corozive H_2SO_4 și HCl.

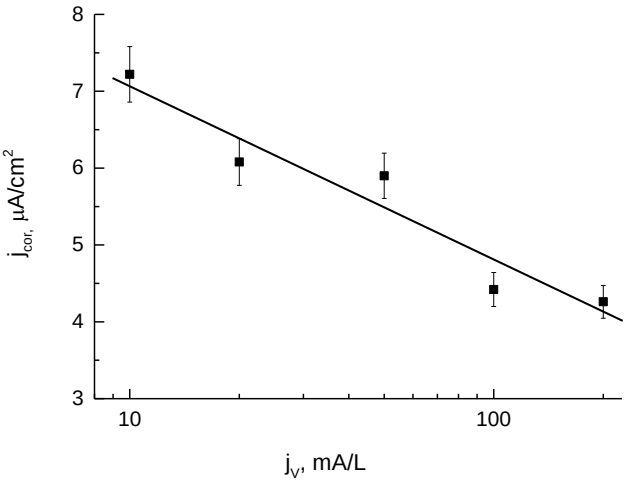


Fig. 4.15. Influența densității volumetrice de curent asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W obținute la densitatea de curent 20 mA/cm^2 (S=0,5 cm^2)

Cu toate că dependențele înregistrate experimental sunt fiabile, trebuie de menționat că rezultatele obținute pot fi considerate doar semicantitative, deoarece gradul de îndepărtare a stratului de suprafață este dificil de cuantificat.

4.4. Natura efectului dimensional macroscopic al coroziunii acoperirilor Fe-W

O serie de dovezi experimentale, printre care și influența volumului electrolitului asupra vitezei de coroziune la o densitate de curent constantă, indică că efectele observate sunt o consecință a proceselor care au loc în volumul electrolitului.

În baza electrodepunerii acoperirilor Fe-W din electrolitul citrat la densitate de curent fixă, s-a constatat că, odată cu creșterea suprafeței de electrodepunere, densitatea curentului de coroziune scade de câteva ori. Iar efectul observat se datorează prezenței în stratul de suprafață a peliculei de oxid, a cărei îndepărtare duce la micșorarea rezistenței la coroziune.

Formarea stratului de oxid este o consecință a mecanismului propus în [14] (Figura 4.16, unde Me este Fe, Co, Ni), în baza rezultatelor lucrărilor [7; 13; 14; 142; 186]. Pare evident că anume formarea compușilor care conțin oxigen în stratul depus, a căror concentrație este semnificativ mai mare la valori ridicate a densității volumetrice de curent, este responsabilă de modificarea structurii. Concentrația compușilor care conțin oxigen în acoperire crește odată cu micșorarea concentrației metalului care precipită din soluție sau cu creșterea densității volumetrice de curent.

În conformitate cu procesele prezentate în Figura 4.16, oxidarea suprafeței catodului este o consecință a procesului evidențiat cu un chenar, care se datorează vitezei mari de micșorare a

concentrației complexului metalului care se depune (Ecuația 4.2 și 4.3). Datele obținute sunt în concordanță cu [14] și indică creșterea rezistenței la coroziune odată cu mărirea densității de curent și suprafeței electrodului (Ecuația 4.3).

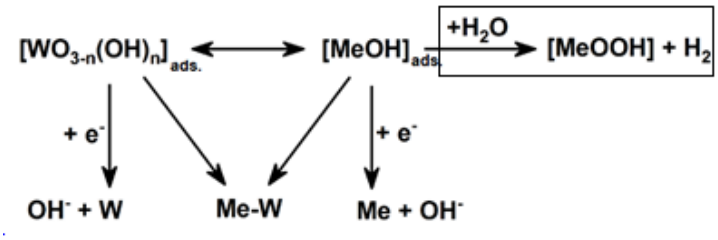
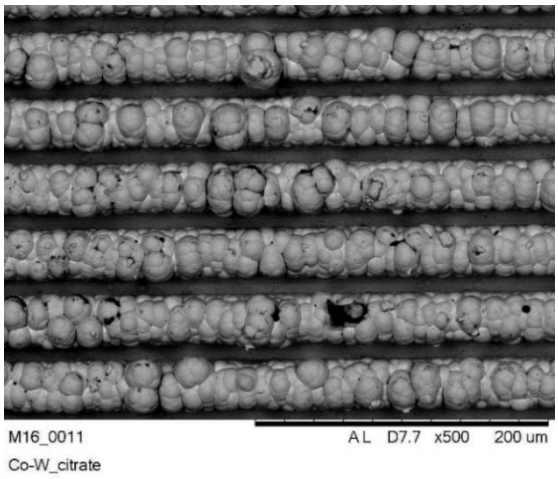
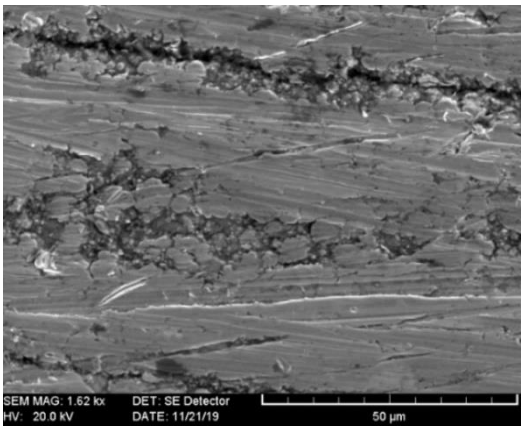


Fig. 4.16. Schema de formare a aliajului Me-W și a stratului de suprafață prin mecanismul „codepunerii induse" [189]





Element	Weight%	Atomic%
O	10.21	35.99
Fe	51.87	52.38
W	37.92	11.63

a)

Element	Weight%	Atomic %
Fe	61.32	83.92
W	38.68	16.08

b)

Fig. 4.17. Morfologia acoperirilor Co-W depuse din electrolitul citrat la densitatea de curent 20 mA/cm^2 și rezultatele analizei elementare până (Fe-W) (a) și după (b) înlăturarea mecanică a stratului superficial [191]

O altă cauză a efectului dimensional, constatat pentru aliajele wolframului cu metale din familia fierului, este considerată depunerea electrolitului predominant pe micropicuri (Figura 4.17a) [191]. Fenomenul este o consecință a două motive: controlul difuzional al procesului de electrodepunere și dependența crescândă a randamentului electrodepunerii aliajului de densitatea curentului [14; 192]. În acest caz, distribuția densităților locale de curent și, prin urmare, vitezele de depunere și concentrația oxigenului din acoperiri vor avea forma prezentată în Figura 4.18. În

acest caz, dimensiunea coloanelor (pașilor) care se repetă în aliaj este egală cu ~ 20 μm. În Figura 4.17b este prezentată morfologia suprafeței după prelucrarea mecanică a stratului superficial.

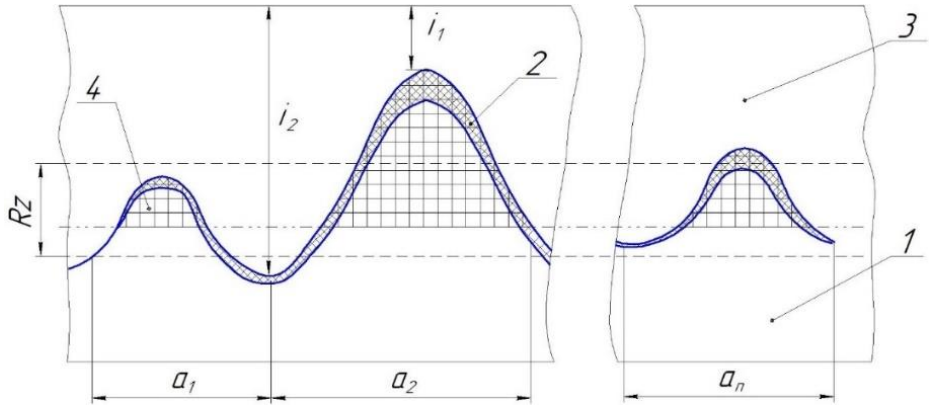


Fig. 4.18. Schema acoperirilor Fe-W (1) cu oxidul de suprafață (2), stratul de difuzie (3) și stratul îndepărtat în timpul prelucrării abrazive (4) [190]

Este evident că numărul de „pași" depinde de suprafața totală și, ca rezultat, de creșterea concentrației de oxid în pelicula superficială care determină viteza de coroziune și prezența efectului dimensional macroscopic. Conform schemei prezentate în Figura 4.16, creșterea concentrației oxigenului în acoperire, care are loc la mărirea densității curentului local și a suprafeței (la menținerea densității medii de curent constantă) ar trebui să fie însoțită de creșterea conținutului hidrogenului în stratul de suprafață.

Astfel, există două cauze care determină prezența efectelor dimensionale macroscopice ale proprietăților suprafeței în condiție de „codepunere indusă" a aliajelor și, în particular, a efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune. Acestea sunt asociate cu formarea peliculei de oxid (și, eventual, obținerea hidrogenului) în stratul de suprafață. Îndepărtarea stratului superficial duce la mărirea vitezei de coroziune a suprafeței.

4.5. Efectul dimensional macroscopic al proprietăților ca bază în transferul rezultatelor cercetării de laborator spre studii la scară largă a aplicațiilor practice

Efectul dimensional macroscopic al coroziunii aliajului alături de alte proprietăți (de exemplu, microduritatea) prezintă interes pentru transferul pe scară largă a experimentelor de laborator spre tehnologia industrială. Fenomenul este determinat de dimensiunile suprafeței și se modifică atât cu creșterea suprafeței, cât și cu micșorarea ei. S-a arătat că prezența efectului macroscopic dimensional al coroziunii aliajului se datorează formării stratului superficial de oxid-hidroxid în timpul electrodepunerii, precum și saturația cu hidrogen a stratului extern al aliajului.

Îndepărtarea acestui strat (prin prelucrare mecanică) a dus la micșorarea rezistenței la coroziune și, în consecință, la diminuarea efectului dimensional, care este fundamental pentru transferul cercetărilor de laborator spre studii la scară largă.

Formarea stratului de oxid-hidroxid și hidrogenarea stratului extern este o consecință a mecanismului de obținere a aliajului. Este posibil ca formarea aliajului să fie bazată pe interacțiunea la suprafață a doi intermediari (clusteri) – un compus al wolframului în stare intermediară de oxidare și un intermediar al reducerii complexului metalic care precipită (Figura 4.16 [189]. În același timp, creșterea densității de curent conduce la posibilitatea participării moleculelor de apă în procesul de obținere a aliajului [192]. Aceasta, la rândul său, duce la formarea stratului de suprafață de oxid-hidroxid care micșorează coroziunea (Figura 4.18).

Pentru transferul la scară largă în cazul „codepunerii induse" a aliajelor wolframului cu metale din familia fierului, e necesar să fie constante atât compoziția electrolitului, pH-ul, temperatura, densitatea curentului, dar, de asemenea, și valoarea densității volumetrice de curent. Motivul constă în viteza de modificare a concentrației complexului metalului precipitant $\Delta c/\Delta \tau$, care este determinată de valoarea densității volumetrice de curent (Ecuația 4.2 și 4.3).

Cu toate acestea, un efect semnificativ al modificării concentrației electrolitului va avea loc numai dacă complexul are masă moleculară mare. În acest caz, distrugerea sa în timpul electrodepunerii cu precipitarea wolframului cu metalul din familia fierului ar trebui să ducă la atingerea unor valori ridicate ale $\Delta c/\Delta \tau$. După cum arată rezultatele fracționării electrolitului citrat utilizat pentru obținerea aliajelor Co-W prin fracționare în gel, acesta conține fracții cu masă moleculară mare [193].

4.6. Concluzii la capitolul 4

1. Studiul proceselor de electrodepunere-dizolvare a acoperirilor Co-W obținute prin „codepunere indusă" a arătat că depunerea și dizolvarea aliajului depind de temperatura electrolitului, de suprafața electrodului și au caracter dimensional pentru electrozii cu suprafețe mici. Efectul dimensional al electrodepunerii este o consecință a limitărilor de difuzie.

2. Efectul dimensional al electrodepunerii aliajului Co-W la temperatura de 80ºC este observat pentru electrozii cu disc cu diametrul 10 – 25 μm, iar la temperatura de 25ºC are caracter dimensional pentru electrozii cu diametrul mai mic de 10 μm.

3. S-a arătat că viteza de coroziune a aliajului Fe-W depinde de dimensiunile suprafeței pe care se efectuează depunerea. Odată cu creșterea suprafeței electrodului scade densitatea curentului de coroziune.

4. S-a stabilit că viteza de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W depinde de volumul electrolitului, care este determinat de densitatea volumetrică de curent (j_v). Creșterea densității volumetrice de curent la obținerea aliajului Fe-W a dus la scăderea densității curentului de coroziune a acoperirilor.

5. Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune se datorează formării peliculei de oxid în stratul superficial al acoperirilor, iar cantitatea de oxid se mărește odată cu creșterea suprafeței de electrodepunere. Prezența oxidului de suprafață asigură creșterea rezistenței aliajului la coroziune și micșorarea vitezei de coroziune.

6. S-a arătat că formarea stratului superficial de oxid este o consecință a vitezei mari de micșorare a concentrației complexului metalului din familia fierului care se depune. Viteza mare de consum a complexului duce la creșterea densității volumetrice de curent și posibilitatea reacției chimice de interacțiune a intermediatului $FeOH_{ads}$ cu solventul (apa), cu formarea oxizilor la suprafață.

7. Îndepărtarea oxizilor superficiali prin șlefuire mecanică duce la creșterea vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W, scăderea rezistenței la coroziune și diminuarea efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

8. Efectul dimensional macroscopic al coroziunii aliajelor Fe-W obținute prin „codepunere indusă” este un factor care influențează condițiile pentru transferul rezultatelor cercetării de laborator la tehnologia industrială pe scară largă.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică soluționată în această lucrare constă în cercetarea efectelor dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor. În acest scop autorul a obținut ansambluri de nanofire de cupru și depuneri nanocristaline Fe-W de diferite dimensiuni; a cercetat coroziunea acestor nanomateriale prin înregistrarea și evaluarea potențialelor staționare, densităților de curent, spectrelor de impedanță; a sistematizat rezultatele experimentale; a explicat cauza apariției efectului dimensional al vitezei de coroziune; a pregătit materiale pentru publicare a 6 articole și 9 rezumate la conferințe.

Efectuarea cercetărilor și analiza rezultatelor obținute au generat următoarele concluzii:

1. A fost arătat, pe exemplul ansamblurilor de nanofire de cupru și microelectrozilor cu disc, că viteza de coroziune este dimensional dependentă, iar cauza este prezența limitărilor de difuzie pentru oricare dintre etapele proceselor de electrod, de ionizare a metalului sau de reducere a oxidantului. *(capitolul 3, pp.68-72; capitolul 3, pp.82-84; capitolul 3, pp.88-90; capitolul 3, pp.93-95; capitolul 3, pp.97-99)*

2. Prin înregistrarea potențialului de coroziune $E_{cor.}$, densității curentului de coroziune $j_{cor.}$ și a spectrelor de impedanță electrochimică în prezența și absența oxigenului, s-a arătat că coroziunea ansamblurilor de nanofire de cupru în electrolitul pirofosfat decurge cu depolarizare de oxigen. *(capitolul 3, pp.72; capitolul 3, pp.78-81; capitolul 3, pp.83-85)*

3. Prin tehnici voltametrice și de impedanță electrochimică s-a arătat că, atât la reducerea oxigenului dizolvat și a ionilor de cupru (II), cât și la oxidarea cuprului, efectul dimensional se manifestă pentru electrozii cu raza de 25 microni și mai mică. *(capitolul 3, pp.88-90; capitolul 3, pp.93-95; capitolul 3, pp.97-99)*

4. Pe exemplul aliajului nanocristalin Fe-W, s-a indicat efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune, care constă în dependența vitezei de coroziune de suprafața pe care se efectuează depunerea. *(capitolul 4, pp.110-114)*

5. S-a arătat că viteza de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W obținute din electrolitul citrat la parametri constanți de electrodepunere (compoziția electrolitului, pH, temperatură, potențial, densitate de curent) depinde de densitatea volumetrică de curent. *(capitolul 4, pp.115-117)*

6. S-a stabilit că cauza efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W este formarea peliculei de oxid în stratul de suprafață al acoperirilor, care crește rezistența la coroziune. Îndepărtarea oxidului din stratul superficial prin

șlefuire mecanică duce la scăderea rezistenței la coroziune a suprafețelor. *(capitolul 4, pp.118-120)*

Rezultatele cercetării sunt indispensabile pentru dezvoltarea metodelor de obținere electrochimică a acoperirilor nanocristaline Fe-W prin „codepunere indusă", care este o alternativă ecologică tehnologiei de obținere electrolitică a acoperirilor de crom.

În baza cercetărilor realizare se recomandă:

Obținerea electrochimică a acoperirilor nanocristaline Fe-W prin „codepunere indusă" se recomandă de realizat cu menținerea constantă a densității volumetrice de curent în condiții de tranziție de la testele de laborator la tehnologia industrială pe scară largă.

BIBLIOGRAFIE

[1] SUBRAMANIAN, K.S., JANAVI, G.J., MARIMUTHU, S., KANNAN, M., RAJA, K., HARIPRIYA, S., SHARMILA, D.J., MOORTHY, P.S. *Textbook on fundamentals and applications of nanotechnology*. Astral International Pvt. Limited. 2018, 224 p. ISBN 9390384605.

[2] OSAKA, T., DATTA, M., SHACHAM-DIAMAND, Y. In: *Electrochemical Nanotechnologies, Nanostructure Science and Technology, Science+Business Media*, LLC. 2010, 279 p. ISBN 978-1-4419-1423-1. DOI: 10.1007/978-1-4419-1424-8

[3] XIE, Y., KOCAEFE, D., CHEN, C., KOCAEFE, Y. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. In: *Journal of Nanomaterials.* Hindawi PC., 2016, Article ID 23025957, 10 p. DOI: 10.1155/2016/2302595

[4] WANG, J., LI, Z., GU, Z. A comprehensive review of template-synthesized multi-component nanowires: From interfacial design to sensing and actuation applications, In: *Sensors and Actuators Report.* 2021, vol. 3, p. 100029. ISSN 2666-0539. DOI: 10.1016/j.snr.2021.100029

[5] MOHAMED, A.A.M. (ed) *Electrodeposition of Composite Materials*. 2016, 284 p. ISBN 978-953-51-2270-8. DOI: 10.5772/60892

[6] SARKAR, J., KHAN, G.G., BASUMALLICK, A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. In: *Bulletin of Materials Science*. 2007, vol. 30, N. 3, pp. 271-290. ISSN 0973-7669. DOI: 10.1007/s12034-007-0047-0

[7] PODLAHA, E.J., LANDOLT, D. Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron. In: *Journal of the Electrochemical Society.* 1997, vol. 144, pp. 1672–1680. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1837658

[8] ELIAZ, N., GILEADI, N. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, vol. 42, pp. 191-301. ISBN 978-0-387-49488-3. DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_4

[9] TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., DONTEN, M., SORT, J., PELLICER, E., PODLAHA-MURPHY, E.J. Modern trends in Tungsten alloys electrodeposition with Iron – group metal. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, vol. 48, nr. 6, pp. 491-520. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375512060038

[10] DIKUSAR, A.I., GLOBA, P.G., BELEVSKY, S.S., SIDELINIKOVA, S.P. On Limiting Rate of Dimensional Electrodeposition at Manufacturing of Mezo- and Nanomaterials in

the Conditions of Template Synthesis. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, vol. 45, nr. 3, pp. 171-179. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375509030016

[11] GLOBA, P.G., SIDEL'NIKOVA, S.P., TSYNTSARU, N.I., DIKUSAR, A.I. Effect of dissolved oxygen on the rate of pulsed electrodeposition of copper and bismuth nanowires under the conditions of template synthesis. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, vol. 47, nr. 3, pp. 379-483. ISSN 1068-3755. DOI: 10.1134/S1023193510121018

[12] SILKIN, S.A., GOTELYAK, A.V., TSYNTSARU, N., DIKUSAR, A.I. Electrodeposition of alloys of the Iron-group metals with Tungsten from citrate and gluconate solutions: size effect of microhardness. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017, vol. 53, pp. 7-14. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375517010136

[13] DANILCHUK, V.V., SILKIN, S.A., GOTELYAK, A.V., BURAVETS, V.A., MITINA, T.F., DIKUSAR, A.I. The microhardness properties and rate of electrodeposition of Co-W alloys from boro-gluconate bath: Impact of anodic processes. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018, vol. 54, pp. 930-936. ISSN 1068-3755. DOI: 10.1134/S1023193518130116

[14] BELEVSKII, S.S., DANILCHUK, V.V., GOTELYAK, A.V., LELIS, M., YUSHCHENKO, S.P., DIKUSAR, A.I. Electrodeposition of Fe-W alloys from citrate bath: impact of anode material. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020, vol. 56, pp. 1-12. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375520010020

[15] UVAROV, N. F., BOLDYREV, V. V. Size effects in chemistry of heterogeneous systems. In: *Russian Chemical Rev*iews. 2001, vol. 70, nr. 4, pp. 265-284. УДК 54.188; 541.18.057. DOI: 10.1070/RC2001v070n04ABEH000638

[16] ШАШОК, Ж.С. *Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях.* Минск: БГТУ, 2014, с.7-9. ISBN 978-985-530-317.

[17] PETRII, O.A., TSIRLINA, G.A. Size effects in electrochemistry. In: *Russian Chemical Rev*iews. 2001, vol. 70, pp. 285-298. УДК 54.188; 541.18.057. DOI: 10.1070/RC2001v070n04ABEH000639

[18] FULIAN, Q., FISHER, A.C., DENUAULT, G. Applications of the boundary element method in electrochemistry: Scanning Electrochemical Microscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B*. 1999, vol. 103, nr. 24, pp. 4387-4392. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp983732a

[19] MARTIN, R.D., UNWIN, P.R. Scanning electrochemical microscopy: theory and experiment for the positive feedback mode with unequal diffusion coefficients of the redox mediator couple. *In: Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997, vol. 439, pp. 123-136. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00377-X

[20] ДАМАСКИН, Б.Б., ПЕТРИЙ, О.А., ЦИРЛИНА, Г.А. *Электрохимия*. СПб.: Издательство «Лань», 2015 г, с.456-458. ISBN 978-5-8114-1878-7

[21] YANG, N., FOORD, J.S., JIANG, X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review. In: *Carbon.* 2016, vol. 99, pp. 90–110. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.11.061

[22] PARK, J.S., KIM, J.H., LEE, J.H., PARK, J.H., KIM, J., HWANG, K.S., LEE, B.C. Amyloid Beta Detection by Faradaic Electrochemical Impedance Spectroscopy Using Interdigitated Microelectrodes. In: *Sensors.* 2018, vol. 18, nr. 2, p. 426. ISSN 1424-8220. DOI: 10.3390/s18020426

[23] SHI, L., RONG, X., WANG, Y., DING, S., TANG, W. High-performance and versatile electrochemical aptasensor based on self-supported nanoporous gold microelectrode and enzyme-induced signal amplification. In: *Biosensors and Bioelectronics.* 2018, vol. 102, pp. 41–48. ISSN 1873-4235. DOI: 10.1016/j.bios.2017.11.012

[24] NAGAEV, E.L. Small metal particles. In: *Soviet Physics Uspekhi*. 1992, vol. 35, nr. 9, p. 747. ISSN 0038-5670. DOI: 10.1070/PU1992v035n09ABEH002261

[25] XIE, Z.-X., KOLB, D.M. Spatially confined copper dissolution by an STM tip: a new tipe of electrochemical reaction? In: *Journal of Electroanalitical Chemistry*. 2000, vol. 481, pp. 177-182. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00487-8

[26] PETRII, O.A. Oviedo, O. A., Reinaudi, L., Garcia, S. G., Leiva, E. P. M.: Underpotential Deposition. From Fundamentals and Theory to Applications at the Nanoscale. Series: Monographs in Electrochemistry. In: *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2016, vol. 20, pp. 2383–2385. ISSN 1432-8488. DOI: 10.1007/s10008-016-3222-7

[27] PETRII, O.A. Zero change potentials of platinum metals and electron work functions (review). In: *Russian Journal of electrochemistry*. 2013, vol. 49, nr. 5, pp. 401-422. УДК 544.653. DOI: 10.7868/S0424857013050149

[28] OSWALD, E., PALANISAMY, K. KRANZ, C. Nanoscale surface modification via scanning electrochemical probe microscopy. In: *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022, vol. 34, p. 100965. ISSN 2451-9111. DOI: 10.1016/j.coelec.2022.100965

[29] GLEITER, H.. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. In: *Acta Materialia*. 2000, vol. 48, pp. 1-29. ISSN 1359-6454. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2

[30] TRASATTI, S., PETRII, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992, vol. 327, pp. 353-376. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80162-W

[31] KOKKINIDIS, G., PAPOUTSIS, A., STOYCHEV, D., MILCHEV, A. Electroless deposition of Pt on Ti – catalytic activity for the hydrogen evolution reaction. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000, vol. 486, pp. 48-55. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00505-8

[32] RUSANOVA, M.Yu., TSIRLINA, G.A., PETRII, O.A., SAFONOVA, T.Ya., VASIL'EV, S.Yu. Palladium electrodeposits: dependence of structure and sorptions properties on the deposition potential. In*: Russian Journal of Electrochemistry*. 2000, vol. 36, nr 5, c. 457-464. УДК 541.183. ISSN 0424-8570.

[33] PETRII, O.A., TSIRLINA, G.A. Electrocatalysis by adatoms. In: *Itogi nauki i tekhniki, seria Elektrokhimya, Moscow, VINITI.* 1988, vol. 27, pp. 3-61.

[34] ЧИЗМАДЖАЕВ, Ю.А., МАРКИН, В.С., ТАРАСЕВИЧ, М.Р., ЧИРКОВ, Ю.Г. *Макрокинетика процессов в пористых средах.* Наука, Москва, 1971, 363 с. УДК 621.35

[35] KUZNETSOV, A.M. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology, Physical Mechanisms of Elementary Processes and an Introduction to the Theory*. Gordon and Breach, Berkshire. 1995, 636 p. ISBN 9781003077244. DOI: 10.1201/9781003077244

[36] CHI, Q., ZHANG, J., FRIIS, E.P., ANDERSEN, J.E.T., ULSTRUP, J. Electrochemistry of self-assembled monolayers of the blue copper protein *Pseudomonas aeruginosa* azurin on Au(111). In: *Electrochemistry Communications*. 1999, vol. 1, pp. 91-96. ISSN 1873-1902. DOI: 10.1016/S1388-2481(99)00012-0

[37] SLOWINSKI, K., SLOWINSKA, K.U., MAJDA, M. Electron tunneling across hexadecanethiolate monolayers on mercury electrodes: reorganisation energy, structure, and pertmeability of the alkane/water interface. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999, vol. 103, pp. 8544-8551. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp991466a

[38] CHECHIK, V., STIRLING, C.J.M. Reactivity in self-assembled monolayer: effect of the distance from the reaction center to the monolayer-solution interface. In: *Langmuir*. 1998, vol. 14, pp. 99-105. ISSN 0743-7463. DOI: 10.1021/la970276t

[39] MIYAKE, M., TORIMOTO, T., SAKATA, T., MORI, H., YONEYAMA, H. Photoelectrochemical caracterizatio of nearly monodisperse CdS nanoparticles-immobilized gold electrodes. In: *Langmuir*. 1999, vol. 15, pp. 1503-1507. ISSN 0743-7463. DOI: 10.1021/la980975l

[40] TRYK, D.A., FUJISHIMA, A., HONDA, K. Resent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. In: *Electrochimica Acta*. 2000, vol. 45, pp. 2363-2376. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00337-6

[41] NAZMUTDINOV, R.R., BRONSHTEIN, M.D., ZINKICHEVA, T.T., GLUKHOV, D.V. Modeling of electron transfer across electrochemical interfaces: State-of-the art and challenges for quantum and computational chemistry. In: *International Journal of Quantum Chemistry*. 2016, vol. 116, pp. 189–201. ISSN 1097-461X. DOI: 10.1002/qua.25035

[42] BUDEVSKI, E., STAIKOV, G., LORENZ, W.J. Electrocristalization: nucleation and growth phenomena. In: *Electrochimica Acta.* 2000, vol. 45, pp. 2559-2574. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00353-4

[43] DANILOV, A.I. POLIKAROV, Yu.M. Modern ideas about the processes involving the formation and growth of the nuclei of a new phase under potentioststic conditions. In: *Russian chemical reviews.* 1987, vol. 56, nr. 7, pp. 619-632. УДК 54.188; 541.18.057. DOI: 10.1070/RC1987v056n07ABEH003294

[44] SOUSA, J.P., PONS, S., FLEISCHMANN, M. Studies of silver electronucleation onto carbon microelectrodes. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994, vol. 90, pp. 1923-1929. DOI: 10.1039/FT9949001923

[45] SORENSON, T.A., SUGGS, D.W., NANDHAKUMAR, I., STICKNEY, J.L. Phase transition in the electrodeposition of tellurium atomic layers on Au(100). In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, vol. 467, pp. 270-281. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00053-4

[46] ЛАНДОЛЬТ Д. Процессы массопереноса при анодном растворении металлов. В: *Электрохимия*. 1995. Т. 31, № 3. С. 228-234.

[47] LAH, N.A.C., TRIGUEROS, S. Synthesis and modelling of the mechanical properties of Ag, Au and Cu nanowires. In: *Science and Technology of Advanced Materials*. 2019, vol. 20nr. 1, pp. 225-261. ISSN 1468-6996. DOI: 10.1080/14686996.2019.1585145

[48] HARISH, V., ANSARI, M.M., TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A.B., GARCÍA-BETANCOURT, M.-L., ABDEL-HALEEM, F.M., BECHELANY, M., BARHOUM, A. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. In:

Nanomaterials. 2022, vol. 12, pp. 3226-32256. ISSN 2079-4991. DOI: 10.3390/ nano12183226

[49] ABID, N., KHAN, A.M., SHUJAIT, S., CHAUDHARY, K., IKRAM, M., IMRAN, M., HAIDER, J., KHAN, M., KHAN, Q., MAQBOOL, M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. In: *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022, vol. 300, p. 102597. ISSN 1873-3727. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102597

[50] BIAG, N., KAMMAKAKAM, I., FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. In: *Materials Advances*. 2021, vol. 2, pp. 1821-1871. ISSN 2633-5409. DOI: 10.1039/D0MA00807A

[51] FERRANDO, F., JELLINEK, J., JOHNSTON, R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. In: *Chemical Reviews*. 2008, vol. 108, nr. 3, pp. 845-910. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr040090g

[52] DHARMALINGAM, P., PALANI, G., APSARI, R., KANNAN, K., LAKKABOYANA, S.K., VENKATESWARLU, K., KUMAR, V., ALI, Y. Synthesis of metal oxides/sulfides-based nanocomposites and their environmental aplications: a review. In: *Materials Today Sustainability*. 2022, vol. 20, p. 100232. ISSN 2589-2347. DOI: 10.1016/j.mtsust.2022.100232

[53] WU, W., PAULY, M. Chiral plasmonic nanostructures: recent advances in their synthesis and applications. In: *Materials Advances.* 2022, vol. 3, nr. 6, pp. 186-215. ISSN 2633-5409. DOI: 10.1039/D1MA00915J

[54] CHAUDHURI, R.G., PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. In: *Chemical Reviews*. 2012, vol. 112, nr. 4, pp. 2373-2433. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr100449n

[55] ZHOU, G., XU, L., HU, G., MAI, L., CUI, Y. Nanowires for Electrochemical Energy Storage. In: *Chemical Reviews*. 2019, vol. 119, nr. 20, pp. 11042-11109. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00326

[56] SHARMA, M.K. Synthesis of Advanced Materials by Electrochemical Methods. In: TYAGI, A.K., NINGTHOUJAM, R.S. (eds) *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*. Indian Institute of Metals Series. Springer, Singapore, 2021. ISBN 978-981-16-1807-9. DOI: 10.1007/978-981-16-1807-9_14

[57] LAMER, V.K., DINEGAR, R.H. Theory, productions and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1950, vol. 72, nr. 11, pp. 4847-4854. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01167a001

[58] REISS, H. The growth of uniform colloidal dispersions. In: *The Journal of Chemical Physics*. 1951, vol. 19, nr. 4, p. 482-487. ISSN 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1748251

[59] ISSE, A.A., GOTTARDELLO, S., MACCATO, C., GENNARO, A. Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride. In: *Electrochemistry Communications.* 2006, vol. 8, pp. 1707-1712. ISSN 1873-1902. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.08.001

[60] KOMSIYSKA, L., STAIKOV, G. Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from $HClO_4$ solution containing $[AuCl_4]^-$. In: *Electrochimica Acta.* 2008, vol. 54, pp. 168-172. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.013

[61] BRULLE, T., STIMMING, U. Platinum nanostructured HOPG-preparation, characterization and reactivity. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009, vol. 636, pp. 10-17. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.08.008

[62] BAYATI, M., ABAD, J.M., NICHOLS, R.J., SCHIFFRIN, D.J. Substrate structural effects on the synthesis and electrochemical properties of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite. In: *The Journal of Physical Chemistry* C. 2010, vol. 114, nr. 43, pp. 18439-18448. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/jp107371z

[63] PLIETH, W., DIETZ, H., SANDMANN, G., MEIXNER, A., WEBER, M., MOYER, P., SCHMIDT, J. Nanocrystalline structures of metal deposits studies by locally resolved Raman microscopy. In: *Electrochimica Acta.* 1999, vol. 44, pp. 3659-3666. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00069-9

[64] ZACH, M.P., PENNER, R.M. Nanocrystalline nickel nanoparticles. In: *Advanced Materials*. 2000, vol. 12, pp. 878-883. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/1521-4095(200006)12:12<878::AID-ADMA878>3.0.CO;2-X

[65] PENNER, R.M. Mesoscopic metal Particles and Wires by Electrodeposition. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002, vol. 106, nr. 13, pp. 3339-3353. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp013219o

[66] ZOVAL, J.V., STIGER, R.M., BIERNACKI, P.R., PENNER, R.M. Electrochemical deposition of silver nanocrystallites on the atomically smooth graphite basal plane. In: *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, vol. 100, nr. 2, pp. 837-844. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp952291h

[67] HSIAO, G.S., ANDERSON, M.G., GORER, S., HARRIS, D., PENNER, R.M. Hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported, luminescent semiconductor nanocrystallites with size selectivity: copper(I) iodade. In*: Journal of the American*

Chemical Society. 1997, vol. 119, nr. 6, pp. 1439-1448. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja9630755

[68] PRZENIOSLO, R., WINTER, R., NATTER, H., SCHMELZER, M., HEMPELMANN, R. Fractal pore distribution and magnetic microstructure of pulse-electrodeposited nanocrystalline Ni and Co. In: *Physical Review B.* 2001, vol. 63, 054408. ISSN 2469-9950. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.054408

[69] NATTER, H., HEMPELMANN, R. Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. In: *Electrochimica Acta.* 2003, vol. 49, pp. 51-61. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.04.004

[70] NATTER, H., HEMPELMANN, R. Nanocrystalline metals prepared by electrodeposition. In: *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 2008, vol. 222, p. 319. ISSN 2196-7156. DOI: 10.1524/zpch.2008.222.2-3.319

[71] NATTER, H., HEMPELMANN, R., KRAJEWSKI, T. Nanocrystalline palladium by pulsed electrodeposition. In: *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie*. 1996, vol. 100, nr 1, pp. 55-64. ISSN 0005-9021. DOI: 10.1002/bbpc.19961000111

[72] RAJASEKHARAN, V., BUTTRY, D.A. Electrochemical synthesis of yttrium oxide nanotubes. In: *Chemistry of Materials*. 2006, vol. 18, nr. 19, pp. 45414543. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm061024t

[73] MASHENTSEVA, A.A., KOZLOVSKIY, A.L., ZDOROVETS, M.V. Electrochemical Template Synthesis of Copper Nanotubes from Nitrate and Sulfate Electrolytes. In: *Russian Journal of General Chemistry*. 2019, vol. 89, pp. 988-993. ISSN 1608-3350. DOI: 10.1134/S1070363219050189

[74] LUIGI, G., COCCHIARA, C., PATELLA, B., SUNSERI, C., INGUANTA, R. Synthesis of Silver Gallium Selenide ($AgGaSe_2$) Nanotubes and Nanowires by Template-Based Electrodeposition. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020, vol. 20, nr. 2, pp. 999-10079. DOI: 10.1166/jnn.2020.16914

[75] LAI, M., RILEY, D.J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008, vol. 323, nr 2, pp. 203-212. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.04.054

[76] FLEISCHER, R. L., PRICE, P. B., WALKER, R.M. Method of Forming Fine Holes of Near Atomic Dimensions. In: *Review of Scientific Instruments*. 1963, vol. 34, nr. 5, p. 510-512. ISSN 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1718419

[77] POSSIN, G.E. A Method for Forming Very Small Diameter Wires. In: *Review of Scientific Instruments.* 1970, vol. 41, nr. 5, pp. 772-774. ISSN 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1684640

[78] WILLIAMS, W.D., GIORDANO, N. Fabrication of 80 A metal wires. In: *Review of Scientific Instruments.* 1984, vol. 55, nr. 3, pp. 410-412. ISSN 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1137752

[79] CEPAK, V.M., HULTEEN, J.C., CHE, G., JIRAGE, K.B., LAKSHMI, B.B., FISHER, E.R., MARTIN, C.R., YONEYAMA, H. Chemical Strategies for Template Syntheses of Composite Micro- and Nanostructures. In: *Chemistry of Materials*. 1997, vol. 9, nr. 5, pp. 1065-1067. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm970014c

[80] FOSS, C.A.Jr., HORNYAK, G.L., STOCKERT, J.A., MARTIN, C.R. Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape. In: *The Journal of Physical Chemistry*. 1994, vol. 98, nr. 11, pp. 2963-2971. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/j100062a037

[81] LAKSHMI, B.B., DORHOUT, P.K., MARTIN, C.R. Sol−Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures. In*: Chemistry of Materials.* 1997, vol. 9, nr. 3, pp. 857-862. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm9605577

[82] FLEISCHER, R.P., PRICE, P.B., WALKER, R.M., HUBBARD, E.L. Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors. In: *Physical Review*. 1967, vol. 156, p. 353. ISSN 2469-9950. DOI: 10.1103/PhysRev.156.353

[83] FERRE, R., OUNADJILA, K., GEORGE, J.M., PIRAUX, L., DUBOIS, S. Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires. In: *Physical Review B.* 1997, vol. 56, nr. 21, pp. 14066. ISSN 2469-9950. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.14066

[84] LAI, M., LIM, J-H Y., MUBBEN, S., RHEEM, Y., MULCHANDANI, A., DESHUSSES, M.A., MYUNG, N.V. Size-controled electrochemical synyhesis and properties of SnO_2 nanotubes. In: *Nanotechnology.* 2009, vol. 20, nr. 18, p. 185602. ISSN 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/20/18/185602

[85] MD JANI, A.M., LOSIC, D., VOELCKER, N.H. Nanoporous anodic alumminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. In: *Progress in Materials Science*. 2013, vol. 58, nr. 5, pp. 636-704. ISSN 0079-6425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.002

[86] FERRE-BORRULL, J., PALLARES, J., MACIAS, G., MARSAL, L.F. Nanostructural engineering of nanoporous anodic alumina for biosensing applications. In: *Materials.* 2014, vol. 7, nr. 7, pp. 5225 – 5253. ISSN 1996-1944. DOI: 10.3390/ma7075225

[87] O'SULLIVAN, J.P., WOOD, G.C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A*

Mathematical and Physical Sciences. 1970, vol. 317, pp. 511-543. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129

[88] LI, A.-P., MULLER, F., GÖSELE, U. Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2000, vol. 3, nr. 3, p. 131. ISSN 1944-8775. DOI: 10.1149/1.1390979

[89] SCHÖNENBERGER, C., VAN DER ZANDE, B.M.I., FOKKINK, L.G.J., HENRY, M., SCHMID, C., KRUGER, M., BACHTOLD, A., HUBER, R., BIRK, H., STAUFER, U. Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology. In: *The Journal of Physical Chemistry B.* 1997, vol. 101, nr. 28, pp. 5497-5505. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp963938g

[90] WHITNEY, T.M., SEARSON, P.C., JIANG, J.S., CHIEN, C.L. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires. In: *Science.* 1993, vol. 261, pp. 1316-1319. DOI: 10.1126/science.261.5126.1316

[91] PRIETO, A.L., SANDER, M.S., MARTIN-GONZALEZ, M.S., GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A.M. Electrodeposition of Ordered Bi_2Te_3 Nanowire Arrays. In: *Journal of the American Chemistry Society.* 2001, vol. 123, nr. 29, pp. 7160-7161. DOI: 10.1021/ja015989j

[92] ZENG, H., SKOMSKI, R., MENON, L., LIU, Y., BANDYOPADHYAY, S., SELLMYER, D.J. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. In: *Physical Review B.* 2002, vol. 65, p. 134426. ISSN 2469-9950. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.134426

[93] NIELSCH, K., MULLER, F., LI, A.-P., GOSELE, U. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. In: *Advanced Materials.* 2000, vol. 12, nr.8, pp. 582-589. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<582::AID-ADMA582>3.0.CO;2-3

[94] SAUER, G., BREHM, G., SCHNEIDER, S. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays. In: *Journal of Applied Physics.* 2002, vol. 91, p. 3243. ISSN 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1435830

[95] BOGRACHEV, D.A., VOLGIN, V.M., DAVYDOV, A.D. Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of order metal nanowire arrays. In*: Electrochimica Acta*. 2013, vol. 112, pp. 279-286. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.171

[96] CORTES, M., GOMEZ, E., VALLES, E. Electrochemical growth of CoPt nanowires of different aspect ratio and their magnetic properties. In: *Journal of Electroanalitical*

Chemistry. 2013, vol. 689, pp. 69-75. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.025

[97] SHACHAM, R., AVNIR, D., MANDLER, D. Electrodeposition of metylated sol-gel films on conducting surfaces. In: *Advanced Materials.* 1999, vol. 11, nr.5, pp. 384-388. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<384::AID-ADMA384>3.0.CO;2-M

[98] PORTER, C.L., CROCKER, J.C. Directed assembly of particles using directional DNA interactions. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2017, vol. 30, pp. 34-44. ISSN 1879-0399. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.04.005

[99] TORT, N., SALVADOR, J.P., MARCO, M.P. Multimodal plasmonic biosensing nanostructures prepared by DNA-direct immobilization of multifunctional DNA-gold nanoparticles. In: *Biosensors and Bioelectronics.* 2017, vol. 90, pp. 13-33. ISSN 1873-4235. DOI: 10.1016/j.bios.2016.11.022

[100] POUDEL, Y.R., LI, W. Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreing materials: a review. In: *Materials Today Physics.* 2018, vol. 7, pp. 7-34. ISSN 2542-5293. DOI: 10.1016/j.mtphys.2018.10.002

[101] BACH-TOLEDO, L., HRYNIEWICZ, B.M., MARCHESI, L.F., DALL'ANTONIA. L.H., VIDOTTI, M., WOLFART, F. Conducting polimers and composites nanowires for energy devices: A brief review. In: *Materials Science for Energy Technologies*. 2020, vol. 3, pp. 78-90. ISSN 2589-2991. DOI: 10.1016/j.mset.2019.09.006

[102] ITO, Y., OHTO, T., HOJO, D., WAKISAKA, M., NAGATA, Y., CHEN, L., HU, K., IZUMI, M., FUJITA, J., ADSCHIRI, T. Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in an acidic electrolyte. In: *ACS Catalysys.* 2018, vol. 8, nr. 4, pp. 3579-3586. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.7b04091

[103] ARRIGAN, D.W.M. Chapter 2, Nanoelectrode arrays for electroanalysis, Wain, A.J. Edmund J.F. Dickinson, E.J.F. In: *Frontiers of Nanoscience.* Elsevier, 2021, vol. 18, pp. 49-86. ISSN 1876-2778. DOI: 10.1016/B978-0-12-820055-1.00006-X

[104] JIA, F., YU, C., DENG, K., ZHANG, L. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: general fabrication and preliminary electrochemical performance. In: *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007, vol. 111, nr. 24, pp. 8424-8431. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/jp071815y

[105] LIU, W.B., ZHANG, S.C., LI, N., ZHENG, J.W., XING, Y.L. A facile one-pot route to fabricate nanoporous copper with controled hierarchical pore size distributions through chemical dealloying of Al-Cu alloy in an alkaline solution. In: *Microporous Mesoporous*

Materials. 2011, vol. 138, pp. 1-7. ISSN 1387-1811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.003

[106] LU, H.-B., LI, Y., WANG, F.-H. Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying. In: *Scripta Materialia.* 2007, vol. 56, pp. 165-168. ISSN 1359-6462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.009

[107] ERLEBACHER, J. An atomistic description of dealloying: porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior. In: *Journal of The Electrochemical Society.* 2004, vol. 151, p. 614. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1784820

[108] WANG, D., YU, Y., XIN, H.L., HOVDEN, R., ERCIUS, P., MUNDY, J.A., CHEN, H., RICHARD, J.H., MULLER, D.A., DISALVO, F.J., ABRUNA, H.D. Tuning oxigen reduction reaction activity via controllable dealloying: a model study of ordered Cu_3Pt/C intermetalic nanocristalysts. In: *Nano Letters.* 2012, vol. 12, nr. 10, pp. 5230-5238. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/nl302404g

[109] JI, C., SEARSON, P.C. Synthesis and characterization of nanoporous gold nanowires. In: *The Journal of Physical Chemistry B.* 2003, vol. 107, pp. 4494-4499. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp0222200

[110] SUN, Y., XIA, Y. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction. In*: Nano Letters*. 2003, vol. 3, nr. 11, pp. 1569-1572. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/nl034765r

[111] HAKAMADA, M., MABUCHI, M. Mechanical strength of nanoporous gold fabricated by dealloying. In: *Scripta Materialia.* 2007, vol. 56, pp. 1003-1006. ISSN 1359-6462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.046

[112] XIAO, S., WANG, S., WANG, X., XU, P. Nanoporous gold: A review and potentials in biotechnological and biomedical applications. In: *Nano Select.* 2021, vol. 2, nr. 8, pp. 1437-1458. ISSN 2688-4011. DOI: 10.1002/nano.202000291

[113] PAUNOVIC, M., DCHLESINGER, M. *Fundamentals in Electrochemical Deposition*, Wiley. 2006, p. 388. ISBN 978-0-471-71221-3

[114] КРУГЛИКОВ, С.С., ЯРЛЫКОВ, М.М., БРАУН, Е.В. Защита металлов. 1986. Т. 22. № 5. С. 827 – 830.

[115] ГРИЛИХЕС, С.Я., ТИХОНОВ, К.И. *Электролитические и химические покрытия.* Теория и практика. Л.: Химия, 1990, 288 с. ISBN 5-7245-0533-9

[116] Вишомирскис, Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М., Изд.-во «Наука», 1969

[117] RACLOVICI, O., VASS, S., SOLACOLU, I. Some aspects of copper electrodeposition from pyrophosphate electrolytes. In: *Electrodeposition and Surface Treatment*. 1974, vol. 2, pp. 263-273. ISSN 0300-9416. DOI: 10.1016/0300-9416(74)90002-9

[118] BHATGADDE, L.G., MAHAPATRA, S. Preparation and Optimization of Pyrophosphate Bath for Copper Electroplating of Microwave Components. In: Def Sci J. 1988, vol. 138, nr. 2, p. 119-123. Disponibil: https://core.ac.uk/download/pdf/333721308.pdf

[119] STREHBLOW, H.–H., TITZE, B. The investigation of the passive behavior of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS. In: *Electrochimica Acta*. 1980, vol. 25. Nr. 6, pp. 839–850. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/0013-4686(80)90036-5

[120] METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., BABIĆ, R., MARINOVIĆ, A. Spectrochemical characterization of benzotriazole on copper. In: *Journal Electrochemical Society*. 1998, vol. 145, pp. 4045–4051. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1838912

[121] BRUSIC, V., FRISCH, M.A., ELDRIDGE, B.N., NOVAK, F.P., KAUFMAN, F.B., RUSH,B.M., FRANKEL, G.S. Copper corrosion with and without inhibitors. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 1991, vol. 138, pp. 2253–2259. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2085957

[122] HASHEMI, T., HOGARTH, C.A. The mecanism of corrosion inhibition of copper in NaCl solution by benzotriazole studied by electrone spectroscopy. In: *Electrochimica Acta*. 1998, vol. 33, nr. 8, pp. 1123–1127. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/0013-4686(88)80203-2

[123] ТОДТ, Ф. *Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии*. М., 1966.

[124] SHERIF, E-S. M. Inhibition of copper corrosion reactions in neutral and acidic chloride solutions by 5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-amine as a corrosion inhibitor. In: *International Journal of Electrochemical Science*. 2012, vol. 7, pp. 2832-2845. ISSN 1452-3981.

[125] MEDELIENĖ, V., STANKEVIČ, V., GRIGUCEVIČIENĖ, A., SELSKIENĖ, A., BIKULČIUS, G. The Study of Corrosion and Wear Resistance of Copper Composite Coatings with Inclusions of Carbon Nanomaterials in the Copper Metal Matrix. In: *Materials science (medžiagotyra).* 2011, vol. 17, nr. 2, pp. 132-139. ISSN 1392–1320.

[126] LASSNER, E., SCHUBERT, W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds.* Springer New York, 2012, p.1-59. ISBN 978-1-4615-4907-9. DOI: 10.1007/978-1-4615-4907-9

[127] BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys: Practical and specific information*. Academic Press, New York, 1963. ISBN 978-1-4831-9807-1.

[128] MORGAN, B., LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution-basic principles and a simple heuristic description. In: *Chemosphere.* 2007, vol. 68, pp. 2080-2084. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.015

[129] MULONE, A., NICOLENCU, A., HOFFMANN, V., KLEMENT, U., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H. In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath. In: *Electrochimica Acta*. 2018, vol. 261, pp. 167-177. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.051

[130] WANG, S., ZENG, C., LING, Y., WANG, J., XU, G. Phase transformations and electrochemical characterizations of electrodeposited amorphous Fe-W coatings, In: *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 286, pp. 36-41. ISSN 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.011

[131] TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., PELLICER, E., CELIA, J.P., SORT, J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. In: *Electrochimica Acta.* 2013, vol. 104, pp. 94-103. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.022

[132] MA, L., XI, X., NIE, Z., DONG, T., MAO, Y. Electrodeposition and Characterization of Co-W alloy from Regenerated Tungsten Salt. In: *International Journal of Electrochemical Science.* 2017, vol. 12, pp. 1034-1051. ISSN 1452-3981. DOI: 10.20964/2017.02.37

[133] YOUNES-METZLER, O., ZHU, L., GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nichel. In: *Electrochimica Acta.* 2003, vol. 48, pp. 2551-2562. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00297-4

[134] INDYKA, P., BELTOWSKA-LEHMAN, E., TARKOWSKI, L., BIGOS, A., GARCÍA-LECINA, E. Structure characterization of nanocrystalline Ni–W alloys obtained by electrodeposition. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 590, pp. 75–79. ISSN 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.085

[135] YOUNES, O., GILEADI, E. Electroplating of Ni/W alloys: I. ammoniacal citrate baths. In: *Journal of the electrochemical Society*. 2002, vol. 149, C100. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1433750

[136] CLARK, W.E., LIETZKE, M.H. The Mechanism of the Tungsten Alloy Plating Process. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 1952, vol. 99, pp. 245-249. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2779712

[137] YOUNES, O., ZHU, L., ROSENBERG, Y., SHACHAM-DIAMAND, Y., GILEADI, E. Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys. In: *Langmuir*. 2001, vol. 17, pp. 8270-8275. ISSN 0743-7463. DOI: 10.1021/la010660x

[138] ZHU, L., YOUNES, O., ASHKENASY, N., SHACHAM-DIAMAND, Y., GILEADI, E. STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys. In: *Applied Surface Science.* 2002, vol. 200, pp. 1-14. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00894-2

[139] PODLAHA, E.J., LANDOLT, D. Induced Codeposition. Part I. Experimental investigation of Ni-Mo alloys. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, vol. 143, p. 889. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1836553

[140] KRASIKOV,, V.L., KRASIKOV,, A.V. Mechanism for Induced Codepositin of Alloys and Same Single Refractory Metals. In: *Bulletin Saint Petersburg State Institute Technology*. 2016, vol. 37, pp. 8-14. ISSN 1998984-9. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2016.37.8

[141] COSTA, J.M., PORTO, M.B., AMANCIO, R.J., NETO, A.F.A. Effect of tungsten and cobalt concentration on microstructure and anticorrosive property of cobalt-tungsten alloys. In: *Surfaces and Interfaces.* 2020, vol. 20, p. 100626. ISSN 2468–0230. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100626

[142] BELEVSKII, S.S., SILKIN, S.A., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., DIKUSAR, A. The influence of sodium tungstate concentration in the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition. In: *Coatings.* 2021, vol. 11, nr. 8, p. 981. ISSN 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings11080981

[143] DONTEN, M., STOJEK, Z., CESIULIS H. Formation of Nanofibres in thin Layers of Amorphous W Alloys with Ni, Co and Fe Obtained by Electrodeposition. In: Journal of the Electrochemical Society. 2003, vol. 150, pp. 95-98. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1536994

[144] OUE, S., NAKANO, H., KOBAYASHI, S., FUKUSHIMA, H. Structure and Codeposition Behavior of Ni–W Alloys Electrodeposited from Ammoniacal Citrate Solutions. In: *Journal Electrochemistry Society.* 2009, vol. 156, pp. 17-22. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.3006389

[145] CESIULIS, H., BALTUTIENE, A., DONTEN, M., DONTEN, M.L., STOJEK, Z. Increase in Rate of Electrodeposition and in Ni(II) Concentration in the Bath as a Way to Control Grain Size of Amorphous/Nanocrystalline Ni-W Alloys. In: *Journal of Solid State*

Electrochemistry. 2002, vol. 6, pp. 237–244. ISSN 1432-8488. DOI: 10.1007/s100080100225

[146] GHAFERI, Z., RAEISSI, K., GOLOZAR, M.A., SAATCHI, A., KAB, S. Comparison of Electrodeposition Aspects and Characteristics of Ni-W and Co-W Alloy Nanocrystalline Coatings. In: *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 2010, vol. 7, nr. 4, pp. 16–24. Disponibil: http://ijmse.iust.ac.ir/files/site1/user_files_4qu804/ijmse-A-10-3-129-749f382.pdf

[147] HUANG, L., DONG, J.X., YANG, F.Z., XU, S.K., ZHOU, S.M. Studies on the Mechanism, Structure and Microhardness of Ni–W Alloy Electrodeposits. In: *Transaction of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings.* 1999, vol. 77, nr. 5, pp. 185-187. DOI: 10.1080/00202967.1999.11871279

[148] YAMASAKI, Y. High-strength Nanocrystalline Ni-W Alloys Produced by Electrodeposition and their Embrittlement Behaviors During Grain Growth. In: *Scripta materialia.* 2001, vol. 44(8-9), pp. 1497–1502. ISSN 1359-6462. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00720-5

[149] TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., BUDREIKA, A., YE X., JUSKENAS, R., CELIS, J.-P. The Effect of Electrodeposition Conditions and Post-annealing on Nanostructure of Co–W Coatings. In: *Surface and Coatings Technology*. 2012, vol. 206(19-20), pp. 4262–4269. ISSN 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.036

[150] NICOLENCO, A., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H. Fe(III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 2017, vol.164, nr. 9, pp. 590-596. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1001709jes

[151] YOUNES, O., ZHU, L., ROSENBERG, Y., SHACHAM-DIAMAND, Y., GILEADI, E. Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys. In: *Langmuir*. 2001, vol. 17, pp. 8270-8275. ISSN 0743-7463. DOI: 10.1021/la010660x

[152] YOUNES-METZLER, O., ZHU, L., GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. In*: Electrochimica Acta*. 2003, vol. 48, nr. 18, pp. 2551-2562. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00297-4

[153] DONTEN, M. Bulk and Surface Composition, Amorphous Structure, and Thermocrystallization of Electrodeposited Alloys of Tungsten with Iron, Nickel, and Cobalt. In: *Journal of Solid State Electrochemistry.* 1999, vol. 3, pp. 87–96. ISSN 1432-8488. DOI: 10.1007/s100080050133

[154] HE, F., YANG, J., LEI, T., GU, C. Structure and properties of electrodeposited Fe-Ni-W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study. In: *Applied Surface*

Science. 2007, vol. 253, nr. 18, pp. 7591-7598. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.068

[155] TSYNTSARU, N., BOBANOVA, J., YE, X., CESIULIS, H., DIKUSAR, A., PROSYCEVAS, I., CELIS, J.-P. Iron–tungsten Alloys Electrodeposited under Direct Current from Citrate–ammonia Plating Baths. In: *Surface & Coatings Technology*. 2009, vol. 203(20-21), pp. 3136–3141. ISSN 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.041

[156] KUMAR, K.S., VAN SWYGENHOVEN, H., SURESH, S. Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals and Alloys. In: *Acta Materialia*. 2003, vol 51, nr. 19, pp. 5743-5774. ISSN 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.032

[157] BERSIROVA, O., CESIULIS, H., DONTEN, M., KROLIKOWSKI, A., STOEK, Z., BALTRUNAS, G. Corrosion and Anodic Behavior of Electrodeposited Ni-Mo Alloys. In: *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2004, vol. 4, pp. 620–625.

[158] ELEZOVIC, N., GRGUR, B.N., KRSTAJIC, N.V., JOVIC, V.D. Electrodeposition and Characterization of Fe-Mo Alloys as Cathodes for Hydrogen Evolution in the Process of Chlorate Production. In: *Journal of the Serbian Chemical Society.* 2005, vol. 70nr. 6, pp. 879–889. DOI: 10.2298/JSC0506879G

[159] CESIULIS, H., BUDREIKA, A. Hydrogen Evolution and Corrosion of W and Mo Alloys with Co and Ni. In*: Physicochemical Mechanics of Materials*. 2010, nr. 8, pp. 808–814. ISSN 0430-6252

[160] HOSSEINI, M.G., ABDOLMALEKI, M., EBRAHIMZADESH, H., SEYED SADJADI, S.A. Effect of 2-butene-1,4-diol on the Nanostructure and Corrosion Resistance Properties of Electrodeposited Ni-W-B Coatings. In: *International Journal of Electrochemical Science*. 2011, vol. 6, pp. 1189–1205. ISSN 1452-3981. Disponibil: http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6041189.pdf

[161] OBRADOVIC, M., STEVANOVIC, J., DESPIC, A., STEVANOVIC, R., STOCH, J. Characterization and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-W Alloys. In: *Journal Serbian Chemical Society*. 2001, vol. 66(11-12), pp. 899–912. ISSN 0352-5139

[162] TSYNTSARU, N., DIKUSAR, A., CESIULIS, H., CELIS, J.-P., BOBANOVA, Z., SIDEL'NIKOVA, S., BELEVSKII, S., YAPONTSEVA, Y., BERSIROVA, O., KUBLANOVSKII, V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2009, vol. 48, pp. 419–428. ISSN 1068-1302. DOI: 10.1007/s11106-009-9150-7

[163] KRÓLIKOWSKI, A., PŁOŃSKA, E., OSTROWSKI, A., DONTEN, M., STOJEK, Z. Effects of Compositional and Structural Features on Corrosion Behavior of Nickel–tungsten Alloys. In: *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2009, vol. 13, pp. 263-275. ISSN 1432-8488. DOI: 10.1007/s10008-008-0712-2

[164] KUBLANOVSKY, V., BERSIROVA, O., DIKUSAR, A., BOBANOVA, ZH., CESIULIS, H., SINKEVICIUTE, J., PROSYCEVAS, I. Electrodeposition and Corrosion Properties of Nanocrystalline Fe-W Alloys. In: *Physicochemical Mechanics of Materials.* 2008, nr. 7, pp. 308–314. ISSN 0430-6252

[165] YAO, S., ZHAO, S., GUO, H., KOWAKA, M. A New Amorphous Alloy Deposit with High Corrosion Resistance. In: *Corrosion.* 1996, vol. 52(3), pp. 183-186. ISSN 0010-9312. DOI: 10.5006/1.3292112

[166] SRIRAMAN, K.R., GANESH, S., RAMAN, S., SESHADRI, S.K. Corrosion behavion of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys, In: *Materials Science and Engineering: A.* 2007, vol. 460-461, pp. 39-45. ISSN 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.055

[167] VERNICKAITE, E., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H. Electrodeposition and corrosion behaviour of nanostructured cobalt -tungsten alloys coatings, In: *Transaction of the IMF. The international journal of surface engineering and coatings.* 2016, vol. 94(6), pp. 313-321. ISSN 0020-2967. DOI: 10.1080/00202967.2016.1220071

[168] BARANOV, S.A., GLOBA, P.G., YUSHCHENKO, S.P., DIKUSAR, A.I. On the Electrodeposition for Manufacturing of Meso- and Nanomaterials by the Template Synthesis Method at a Variable Diameter of the Template Pores. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010, vol. 46(2), pp. 87-90. ISSN 1068-3755

[169] **MYRZAK, V.A.,** GLOBA, P.G., SIDELINIKOVA, S.P., DIKUSAR, A.I. The size effect of the corrosion rate of a copper nanowire array. Part I: The corrosion potential variation. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, vol. 48, pp. 412-417. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375512050092

[170] ŠTULÍK, K., AMATORE, C., HOLUB, K., MAREČEK, V., KUTNER, W. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications. (Technical report) In: *Pure and Applied Chemistry.* 2000, vol. 72, nr.8, pp. 1483-1492. ISSN 1365-3075. DOI: 10.1351/pac200072081483

[171] ЕМЕЛЬЯНОВА, Ю.В, МОРОЗОВА, М.В., МИХАЙЛОВСКАЯБ З.А., БУЯНОВА, Е.С. *Импедансная спектроскопия: теория и применение.* Учебное пособие,

Екатеринбург: Издательство Уральского университета. 2017, с. 54-117. ISBN 978-5-7996-2067-7

[172] SEVIDOVA, E.K., SIMONOVA, A.A. Features of the Corrosion-electrochemical Behavior of Titanium with a Nano- and Submicrocrystalline Structure. In: *Surface Engineering Applied Electrochemistry.* 2011, vol. 47, nr. 2, pp. 162–166. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375511020165

[173] ДИКУСАР, А.И., ЭНГЕЛЬГАРДТ, Г.Р., ПЕТРЕНКО, В.И., ПЕТРОВ, Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов.* Кишинев: Штиинца, 1983.

[174] CHENG, W., LUO, S., CHEN, Y. Use of EIS, Polarization and Electrochemical Noise Measurements to Monitor the Copper Corrosion in chloride media at different temperatures. In: *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, pp. 4254-4263. ISSN 1452-3981. DOI: 10.20964/2019.05.46

[175] RAMIREZ BARAT, B., LETARDI, P., CANO, E. An Overview of the Use of EIS Measurements for the Assessment of Patinas and Coatings in the Conservation of Metallic Cultural Heritage. In: *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group.* 2019, pp. 1-9. ISBN 978-92-9012-458-0.

[176] NAKAYAMA, S. Mechanistic Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Reduction of Copper Oxides in Neutral Solutions. In: *Electric Wire & Cable, Energy.* 2009, vol. 68, pp. 62–67. Disponibil: https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/68-11.pdf

[177] CESIULIS, H., TSYNTSARU, N., RAMANAVICIUS, A., RAGOISHA, G. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V. (eds) *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications. NanoScience and Technology*. Springer, Cham, 2016, pp. 1-42. ISBN 978-3-319-30197-6. DOI: 10.1007/978-3-319-30198-3_1

[178] **MIRZAC, V.** Proprietățile corozive ale cuprului depus electrochimic din soluția de pirofosfat. In: *Conferința Științifică Internațională: Folosirea rațională a resurselor naturale-baza dezvoltării durabile*. 10-11 octombrie 2013, Bălți: USARB, Moldova, pp. 45-50. ISBN 978-9975-50-117-0

[179] **MYRZAK, V.A.** Comparison of the Corrosion Properties of Bulk Copper Samples and an Electrodeposited Copper Nanowire Array in a Pyrophosphate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013, vol. 49, pp. 457-461. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375513060112

[180] GILLIAM, R.J., KIRK, D.W., THORPE, S.J. Effect of electrode size on catalytic activity. In: *Electrochemistry Comunications.* 2007, vol. 9, nr. 5, pp. 875-878. ISSN 1873-1902. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.032

[181] BAUR, J.E., WIGHTMAN, R.M. Diffusion coefficients determined with microelectrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1991, vol. 305, nr. 1, pp. 73-81. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85203-2

[182] **MYRZAK, V**., DIKUSAR, A.I. On size effect of rate of corrosion of copper nanowire ensemble: Part 2. Size effect of rate of corrosion of copper in pyrophosphate solution. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016, vol. 52, pp. 140-144. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375516020083

[183] GALUS, Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ch. 5, New York*:* Horwood and Polish Sci. Publ. PWN, 1994. Disponibil: https://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/120513625.PDF

[184] SHOUP, F., SZABO, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1982, vol. 140, nr. 2, pp. 237-245. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/0022-0728(82)85171-1

[185] BARD, A.J., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition, New York: Viley, 2001. 850 p. ISBN 978-0-471-04372-0

[186] BELEVSKII, S.S., GOTELYAK, A.V., SILKIN, S.A., DIKUSAR, A.I. Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated Iron-group metal-tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019, vol. 55, nr. 1, p. 46. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375519010058

[187] **МЫРЗАК, В.А.** Размерный эффект скорости осаждения Co-W покрытий из цитратной ванны. In: *Электронная обработка материалов*. 2022, vol. 58, nr. 6, pp. 37–41. ISSN 0013-5739. DOI: 10.52577/eom.2022.58.6.37

[188] SPIRO, T.G., BATES, G., SALTMAN, P. The hydrolytic polymerization of ferric citrate II. The influence of excess citrate. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1967, vol. 89, p. 5559. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00998a009

[189] БАРАНОВ, С.А., ДИКУСАР, А.И. Кинетика электрохимической нанонуклеации при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re). In: *Электронная обработка материалов*. 2021, т. 57, № 5, с. 1. ISSN 0013-5739. DOI: 10.eom.2021.57.5.01

[190] **MYRZAK, V.,** GOTELYAK, A.V., DIKUSAR, A.I. Size Effects in the Surface Properties of Electroplated Alloys between Iron Group Metals and Tungsten. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021, vol. 57, pp. 409-418. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375521040128

[191] BOBANOVA, ZH., PETRENKO, V., TSYNTSARU, N., DIKUSAR, A. Leveling power of Co-W and Fe-W electrodeposited coatings. In: *Key Engineering Materials. Trans Tech Publication Ltd,* 2019, vol. 813, pp. 248-253. ISSN 1662-9795. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.813.248

[192] BELEVSKII, S.S., CESIULIS, H., TSYNYSARU, N., DIKUSAR, A.I., The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of Co-W coatings electrodeposited from citrate solutions. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, vol. 46, nr. 6, pp. 570-578. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375510060050

[193] BELEVSKII, S.S., YUSHCHENKO, S.P., DIKUSAR, A.I. Anomalous Electrodeposition of Co-W Coatings from a Citrate Electrolyte Due to the Formation of Multinuclear Heterometallic Complexes in the Solution. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, vol. 48, nr. 1, pp. 97–98. ISSN 1068-3755. DOI: 10.3103/S1068375512010036

ANEXE

Anexa 1. Act de implementare

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII
AL REPUBLICII MOLDOVA

UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ
ȘI FARMACIE „NICOLAE TESTEMIȚANU"
DIN REPUBLICA MOLDOVA

MINISTRY OF HEALTH
OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

NICOLAE TESTEMITANU STATE UNIVERSITY
OF MEDICINE AND PHARMACY
OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 165, tel.: (+373) 22 205 701, fax: (+373) 22 242 318, contact@usmf.md, https://usmf.md

30.05.2023 nr. 03-1919

La nr. _____ din _____

APROB
Prim-prorector,
prorector pentru activitate didactică,
dr. hab. șt. med., profesor universitar
Olga Cernețchi

ACT DE IMPLEMENTARE
în procesul didactic la Catedra de chimie generală
a rezultatelor cercetărilor științifice

Prin prezentul act confirmăm, implementarea rezultatelor obținute de către dna **Viorica Mîrzac**, asistent universitar, în procesul didactic la Catedra de chimie generală a Universității de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu".

În baza rezultatelor obținute în procesul de realizarea a tezei de doctor în științe chimice cu tema **„Efecte dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor"** de către **Viorica Mîrzac**, conducător științific DI Dicusar Alexandr, mem. cor., dr. hab. în șt. chim., profesor universitar au fost elaborate, aprobate și implementate în Planul de învățământ acordat la cerințele internaționale la programul de studii 0916.1 Farmacie începând cu a.u. 2022-2023 următoarele curricula disciplinelor noi, destinate studenților acestui program:

✓ discipline obligatorii:

- Metode fizico-chimice de analiză, anul II (limbile română, rusă, engleză);

Actul se eliberează pentru a fi prezentat la solicitare

Șef Departament Didactic și Management
Academic, dr. șt. med., conf. univ. Silvia Stratulat

Șef Catedră de chimie generală
dr. șt. chim., conf. univ. S. Melnic Silvia Melnic

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Mîrzac Viorica



01.09.2023

CURRICULUM VITAE



Numele și prenume:	Mîrzac Viorica
Data și locul nașterii:	14.04.1974, s. Coșernița, r. Florești, Republica Moldova
Cetățenie:	Republica Moldova, Română

Studii:

1999 – 2002	Studii de doctorat, Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie (în prezent, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică)
1991 – 1996	Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie

Activitatea profesională:

2015 – prezent	Asistent, Catedra de chimie generală, USMF „Nicolae Testemițanu”
2002 – 2004, 2012 – 2015	Cercetător științific, Institutul de Chimie, Laboratorul Chimie Cuantică
1996 – 1999, 2004 – 2012	Asistent, Catedra de Chimie, UASM

Domenii de interes științific: electrochimie

Participări în proiecte de cercetare:

2020-2023	Proiect ANCD 20.80009.5007.18 “Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration of their base”;
2001-2004	Proiect INTAS-2000-0018 “Towards an ecoefficient functionalization of white phosphorus”;
2001-2003	Proiect MC-3009 “Dioxygen activation by transition metal coordination compounds”.

Participări la manifestări științifice:

2002	The Second International Conference on Ecological Chemistry. (Chișinău, Moldova);
2002	The XIV-th Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular chemistry”, (Chișinău, Moldova);

2002	International Conference "New Approaches in Organometallic and Coordination Chemistry. Look from 21th Century" (Nizhny Novgorod);
2003	The XXI International Ciugaev Confernce in Coordination Chemistry. (Kiev, Ucraina);
2003	First International Conference of Chemical Society of the Republic of Moldova: "Achievements and Perspectives of Modern Chemistry", (Chișinău, Moldova);
2003	Proceedings of the 28th Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA), (Târgu-Jiu, România);
2004	A XXVIII-a Conferinta Naţională de Chimie, (Călimăneşti-Căciulata, România);
2011, 2012, 2013, 2021	Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Россия);
2013	Conferința științifică internațională: Folosirea rațională a resurselor naturale-baza dezvoltării durabile. USARB (Bălți, Moldova);
2022	Conferința științifică anuală Cercetarea în biomedicină și sănătate: calitate, excelență și performanță, (Chișinău, Moldova)
Lucrări ştiinţifice şi ştiinţifico-metodice:	14 articole, 13 materiale ale comunicărilor științifice, 2 indicații metodice
Cunoaşterea limbilor:	Româna (maternă), Rusa (bine), Engleza (mediu)
Date de contact:	USMF "Nicolae Testemițanu", str. Mălina Mică, 66, e-mail *viorica.mirzac@usmf.md*

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din baze de date Web of Science și SCOPUS

1. **MYRZAC, V.A.,** GLOBA, P.G., SIDEL'NIKOVA, S.P., DIKUSAR, A.I., The effect of the corrosion rate of a copper nanowire array. Part I: The corrosion potential variation. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, vol. 48, nr. 5, pp. 412-417. ISSN 1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375512050092 (IF: 0.289).
2. **MYRZAK, V.A.,** Comparison of the corrosion properties of bulk copper samples and an electrodeposited copper nanowire array in a pyrophosphate electrolyte. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013, vol. 49, pp. 457-461. ISSN 1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375513060112 (IF: 0.360).
3. **MYRZAK, V.,** DIKUSAR, A.I., On size effect of rate of corrosion of copper nanowire ensemble: Part 2. Size effect of rate of corrosion of copper in pyrophosphate solution. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016, vol. 52, pp. 140-144. ISSN 1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375516020083 (IF: 0.553).
4. **MYRZAK, V.,** GOTELYAK, A.V., DIKUSAR, A.I., Size effects in the surface properties of electroplated alloys between iron group metals and tungsten. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021, vol. 57, nr. 4, pp. 409-418. ISSN 1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375521040128 (IF 0.870).

1.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil categoria C

1. **МЫРЗАК, В.А.** Размерный эффект скорости осаждения Co-W покрытий из цитратной ванны. In: *Электронная обработка материалов*. 2022, vol. 58, nr. 6, pp. 37-41. ISSN 0013-5739. https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.37

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. **MIRZAC, V.** Proprietățile corozive ale cuprului depus electrochimic din soluţia de pirofosfat. In: *Conferinţa Ştiinţifică Internaţională: Folosirea raţională a resurselor naturale-baza dezvoltării durabile*. 10-11 octombrie 2013, Bălţi: USARB, pp. 45-50. ISBN 978-9975-50-117-0. Disponibil: http://dspace.usarb.md:8080/jspui/bitstream/123456789/1744/1/Saragov%20conf..pdf

3. Materiale/teze la forurile științifice

3.1. în conferințe internaționale (peste hotare)

1. СИДЕЛЬНИКОВА, С.П., ГЛОБА, П.Г., **МЫРЗАК, В**., ДИКУСАР, А.И. Размерные эффекты скорости коррозии в условиях импульсного электроосаждения наноматериалов методом темплатного синтеза. В: *III Международная научно-техническая конференция – Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тезисы докладов.* 3-7 октября, 2011, Плёс, Россия, с.23. ISBN 978-5-9616-0413-9.
2. **МЫРЗАК, В.А**., ГЛОБА, П.Г, БЕЛЕВСКИЙ, С.С., СИДЕЛЬНИКОВА, С.П., КАЗДОБИН, К.А., ПЕРШИНА, Е.Д., ДИКУСАР, А.И. Сравнительная характеристика спектров электрохимического импеданса поверхностей меди, электроосажденной из пирофосфатного электролита и ансамбля нанопроводов меди, полученных электрохимическим темплатным синтезом. В: *IV Международная научно-техническая конференция современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии.* 1-5 октября, 2012, Плес, Россия, с.125 ISBN 978-5-905364-01-3.
3. **МЫРЗАК, В.А.,** СИДЕЛЬНИКОВА, С.П. Исследование процесса коррозии нанокомпозита, полученного электроосаждением меди в матрицу из пористого оксида алюминия. В: *Международная объединенная конференция: V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей».* 16-20 сентября, 2013, Плес, Россия, с.146 ISBN 978-5- 905364-03-7.
4. **МЫРЗАК, В.А.** Влияние объемной плотности тока на плотность тока коррозии Fe-W покрытий. In: *XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии».* 13-17 сентября, 2021**,** Плёс, Россия, с. 98. ISBN 978-5-905364-18-1.
5. **МЫРЗАК, В.А.** Размерный эффект коррозионных свойств Fe-W покрытий, полученных при электроосаждении из цитратного электролита. In: *XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии».* 13-17 сентября, 2021, Плёс, Россия, с. 99. ISBN 978-5-905364-18-1.

3.2. în conferințe internaționale (Republica Moldova)

1. **MYRZAK, V.A**., GLOBA, P., SIDEL'NIKOVA, S., DIKUSAR, A.I. The dimentional effect of corrosion rate in obtaining of nanomaterials by electrochemical template

synthesis. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics*. Editia 6, 11-14 septembrie 2012, Chișinău: IFA, Moldova, p. 292. ISBN 978-9975-66-290-1.

2. **MYRZAK, V**., DIKUSAR, A.I. The size effect of the corrosion rate of copper in the pyrophosphate electrolyte. In: *The XVIII-th International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*. October 8–9, 2015, p.106, Chișinău, Moldova, P77. ISBN 78-75-71-692-5

3.3. în conferințe naționale

1. **MÎRZAC, V.** Effect of oxygen on copper corrosion. In: *Abstract book. Conferința științifică anuală. „Cercetarea în biomedicină și sănătate: Calitate, Excelență și Performanță”.* USMF „Nicolae Testemițanu”, Chișinău, 19-21 octombrie, 2022, p. 497. ISSN 2345-1467

3.4. în alte culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

1. GLOBA, P.G., SIDELINIKOVA, S.P., **MIRZAC, V**., KUBLANOSKY, V.S. Corrosion of nanomaterials at template pulse electrodeposition. In: 12th *Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications*, August 24-28, 2010, Ameliowka (Kielce), Poland, p. 132. ISBN 978-83-227-3180-2.

MULȚUMIRI

Mulțumesc și sunt profund recunoscătoare conducătorului științific, Alexandr I. Dicusar, profesor, membru corespondent, doctor habilitat în chimie, șeful Laboratorului Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor ”Boris Lazarenco”, pentru furnizarea unui subiect interesant, cunoștințelor științifice și încrederea acordată. Mulțumesc pentru sfaturile prețioase și sprijinul pe parcursul realizării acestei lucrări.

De asemenea, sunt recunoscătoare și mulțumesc domnului Stanislav Belevschi, doctor în științe chimice, pentru sprijinul acordat în organizarea și realizarea părții experimentale, pentru aportul considerabil la elaborarea acestei lucrări.

Adresez mulțumiri colaboratorilor Labotatorului Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor ”Boris Lazarenco” pentru ajutorul în pregătirea experimentului, discuții asupra rezultatelor cercetării, consultările valoroase și numeroase la tema cercetării.

Aduc mulțumiri profesorului Henrikas Cesiulis, doctor habilitat în chimie, Departamentul de Chimie Fizică, Universitatea din Vilnius, pentru discuții asupra organizării experimentelor și rezultatelor cercetării, consultări valoroase acordate la elaborarea tezei.

Sunt profund recunoscătoare familiei pentru înțelegere, încurajare și susținere.