



**Институт по физикохимия “Акад. Р. Каишев”**  
Българска академия на науките  
ул. “Акад. Г. Бончев”, блок 11  
София 1113, България

---

**Тема:**

“Електрохимично получаване на сплавни покрития на основа Ni  
и Cu”

**АВТОРЕФЕРАТ**

**на**

**ДИСЕРТАЦИЯ**

за получаване на образователната и научна степен

**„ДОКТОР”**

на инж. Десислава Лукианова Горанова

**Докторска програма:**

“Електрохимия (вкл. химични източници на тока)”  
по направление 4.2. Химически науки

Научен ръководител: доц. д-р Рашко Рашков

Научен консултант: доц. д-р Веселин Тончев

София, 2018 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен състав на Колоквиума на секция „Електрохимия и корозия“ към Институт по физикохимия – БАН, проведен на 03.04.2018г.

Пълният обем на дисертацията е 101 страници в VII глави, 65 фигури, 18 таблици и 50 уравнения. Използваната литература обхваща 101 източници на латиница. Дисертацията се състои от увод, цел и задачи, теоритична част, експериментална част, включваща използвани електролити и методи за анализ, резултати и дискусии, където са представени и тълкувани получените резултати, изводи и приноси.

Фигурите, таблиците и уравненията в текста на автореферата следват оригиналната номерация от текста на дисертацията.

Резултатите от дисертацията са включени в 3 публикации в специализирани списания с импакт-фактор и са представени на 8 национални конференции с международно участие.

**Научното жури е в състав:**

- 1 Проф. д-р Николай Божков – ИФХ – БАН
2. Доц. д-р Рашко Рашков – ИФХ – БАН
3. Проф. д-р Антон Момчилов – ИЕЕС - БАН
4. Доц. д-р Людмил Лютов - СУ
5. Доц. д-р Людмил Фачиков - ХТМУ
6. Доц. д-р Женья Георгиева – ИФХ – БАН                   **Резервен член на комисията**
7. Доц. д-р Антония Стоянова – ИЕЕС - БАН                   **Резервен член на комисията**

**Автор:** химик Десислава Лукианова Горанова

**Заглавие:** „Електрохимично получаване на сплавни покрития на основа Ni и Cu“

**Научен ръководител:** доц. д-р Рашко Рашков

**Научен консултант:** доц. д-р Веселин Тончев

Материалите във връзка с предстоящата защита са на разположение на заинтересованите лица в канцеларията на ИФХ- БАН.

## I. УВОД

През годините двукомпонентната система Ni-Cu е обект на изследване в различни направления - корозионна защита, механични и магнитни свойства. Заради голямата си отражателна способност и блясък, тази система намира приложение и в направата на оптични огледала. От друга страна, порестата структура и синергизъм между металите и ролята им като ефективни и стабилни катализатори, интересът към тази система все повече расте.

Въпреки големия брой изследвания, остават неизяснени подробности от механизма на електрохимичното им съотлагане в екстремни условия - далеч от равновесие. Провеждането на изследвания върху фракталността, като резултат от дифузионно – контролирана агрегация (DLA), е атрактивен подход за интерпретиране процеси на растеж в неравновесни условия на бавна дифузия. Получените разклонени, нерегулярни (фрактални) структури имат определена фрактална размерност. Този подход е широко приложим при детайлно изследване на процеси като епитексален растеж, формиране на снежинки, електрохимично отлагане и дори диелектричен разпад и създава по-тясна връзка между теоретични закономерности и практически резултати. Така значително се подобрява предвиждането и тълкуването на особености характерни за дадена система. В частност, провеждането на детайлни експерименти относно механизма на съотлагане на Ni и Cu би спомогнало за изграждане на теоретични модели, които да моделират формиране на сплави в двукомпонентни системи. Електроотлагането е един от методите за получаване на сплави, който позволява чрез промяна на условията на електролиза – плътност на тока, потенциал на отлагане, състав на електролита, електролитно рН, температура и други да се контролират свойствата на сплавите, тяхната морфология, елементен и фазов състав.

В последните години системата Ni-Cu добива популярност и в изследвания, свързани с приложението им като ефикасни, стабилни и евтини катализатори за получаване на чиста водородна енергия. В търсене на все по-качествени каталитични материали, обаче, екпертите залагат на многокомпонентните сплави, в които чрез съчетаване на електронни конфигурации, каталитичната активност на материалите значително нараства в сравнение с едно- и двукомпонентните сплави. В тази връзка разработването на трикомпонентни електродни материали, основани на Ni и Cu биха имали полезен принос при получаването на ефективни катализатори, приложими в практиката.

### **III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ**

Един от аспектите при изучаване на системата Ni-Cu е тяхното съотлагане в условия далеч от равновесие. Въпреки големия брой изследвания върху тази система остават неизяснени подробности относно механизма на тяхното електрохимично съотлагане, влиянието на различни фактори при формиране на Ni-Cu дендритни покрития с приблизително еднакво съотношение на металите. Тези данни биха се оказали добър източник на параметри при създаването на компютърни модели симулиращи сложни процеси на отлагане в електрохимични условия. Освен това, вникването в детайлите на процесите би способствало за изграждането на по-пълна представа за формирането на трикомпонентни системи на основа Ni-Cu и тяхното практическо приложение, например като каталитичен материал. В тази връзка е **целта** на настоящата дисертация:

**Изследване на съвместното електроотлагане на никел и мед в широк диапазон от условия влияещи на процеса за изясняване на неговия механизъм и натрупване на данни като параметри при разработване на компютърни модели и приложения в практиката.**

За постигане на тази цел са поставни следните задачи:

- разработване на електролити и електрохимични условия, при които се получават Ni-Cu дендритни покрития, в които двата метала са в приблизително еднакво съотношение
- изследване влиянието на условията на електроотлагане върху морфологията, елементното разпределение и фазовият състав в Ni-Cu дендритни покрития получени от точков електрод
- охарактеризиране на електроотложени Ni-Cu покрития при ниски и високи плътности на тока
- електросинтезиране на трикомпонентни сплави основани на Ni-Cu и тяхното приложение като каталитичен материал за РОВ от целево разработени електролити

## IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### 1. Електролити.

Въз основа на предварително направена литературна справка бяха разработени Електролити **I** и **II**, **Таб.1**, за получаване на Ni-Cu покрития в кисела и алкална среда, съответно.

**Таблица 1.** Състав на електролити за получаване на **Ni-Cu** покрития

Електролити	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1M	0.5M	0.5M	0.25M	0.2M	0.4M
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.03M	0.1M	0.05M	0.1M	0.1M	0.1M
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O/ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	- 0.5M	0.2M	0.1M	0.1M	0.2M	0.2M
pH, 25%NH <sub>4</sub> OH	2.5 -	9	9	9	9	9
Електролити	<b>VII</b>	<b>VIII</b>				
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.6M	0.8M				
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.1M	0.1M				
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O/ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.2M	0.2M				
pH, 25%NH <sub>4</sub> OH	9	9				

Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития бяха получени от целево разработени електролити, използвайки и литературни данни. За целите на експеримента, обаче, бяха подбрани няколко, систематизирани в **Таб. 2** и **Таб. 3**, съответно.

**Таблица 2.** Електролити, използвани за получаване на **Ni-Co-Cu** покрития

Електролити	<b>IX</b>	<b>X*</b>
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.23M	0.23M
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.07M	0.07M
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.02M	0.04M
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .5.5H <sub>2</sub> O	0.28M	0.28M
pH, 25%NH <sub>4</sub> OH	5	5

\*Електролит X е произведен на Електролит IX, съдържащ по-висока концентрация на CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O

**Таблица 3.** Електролити, използвани за получаване на **Ni-Mo-Cu** покрития

Електролити	<b>XI</b>	<b>XII**</b>	<b>XIII**</b>
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.38M	0.38M	0.38M
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.04M	0.04M	0.04M
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.008M	0.02M	0.004M
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .5.5H <sub>2</sub> O	0.33M	0.33M	0.33M
pH, 25% NH <sub>4</sub> OH	7	7	7

\*\*Електролити **XII** и **XIII** са производни на Електролит **XI**, съдържащи по-висока и по-ниска концентрация на CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, съответно.

## V. РЕЗУЛТАТИ И ДИКУСИЯ

### 1. Процеси на дендритообразуване: Електроотлагане на Ni-Cu покрития върху точков електрод.

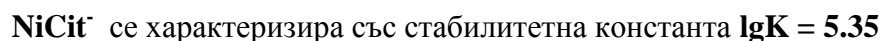
Идеята за тези изследвания е разработване на електролити и електрохимични условия, при които се получават Ni-Cu дендритни покрития, в които двата метала са в приблизително еднакво съотношение. Такъв тип сплав се търси, за да се намери експериментален аналог на по-рано направения модифициран модел на DLA [89] с два вида частици в отношение 1:1. Особено внимание е отделено на влиянието на условията на електрохимичния процес върху морфологията и елементното разпределение на двата метала.

В смесени алкално - цитратни електролити [3, 11, 22, 23] при стойности на pH ~ 9 и 0.2M концентрация на натриевия цитрат (Na<sub>3</sub>Cit<sup>-</sup>) присъстват два вида цитратни комплекси: **CuNiCit<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>4-</sup>** (със стабилитетна константа **lgK = 1.58**), който свързва цялото количество от Cu<sup>2+</sup> йони в разтвора и **Ni<sub>2</sub>Cit<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>4-</sup>** (със стабилитетна константа **lgK = -4.64**), който свързва останалото количество свободни Ni<sup>2+</sup> йони в разтвора.

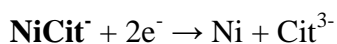
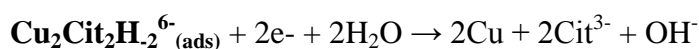
От една страна смесеният **CuNiCit<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>4-</sup>** комплекс се разпада по уравнение **12** от Теоретичната част както следва:



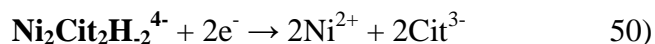
където  $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}^{6-}_{.2}(\text{ads})$  се характеризира със стабилитетна константа **lgK = 5.87**, а



Всеки един от получените комплекси от своя страна се разпада на два етапа [26], сумарно представени с уравнения **29** и **31** както следва:



От друга страна вторият вид комплекс  $\text{Ni}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ , свързващ останалото количество свободни  $\text{Ni}^{2+}$  йони се разпада по уравнение 50 [90]:



Следователно може да се предположи, че в смесени никел-мед цитратни електролити (pH ~9) поради разлика в стабилността на двата основни комплекса  $\text{CuNiCit}_2\text{H}_2^{4+}$  (1.58) и  $\text{Ni}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$  (-4.64) ще доведе до сближаване на потенциалите на отлагане на двата метала, вследствие на което те ще се съотложат. Скоростта на електронеутрализиране на по-голямата част от  $\text{Ni}^{2+}$  йони (свързани под формата на  $\text{Ni}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ ) е по-бърза от тази на  $\text{Cu}^{2+}$  йони (свързани под формата на  $\text{CuNiCit}_2\text{H}_2^{4+}$ ) и може да се очаква отложените Ni-Cu дендритни покрития да са обогатени на никел.

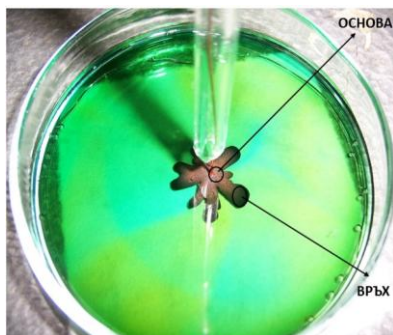
## 1.2 Електроотлагане на Ni-Cu дендрити от алкален електролит - влияние на различни фактори.

Целта на експеримента е да се проследи влиянието на условията на отлагане върху скоростта на процеса, морфологията, елементното разпределение и фазовият състав в Ni-Cu дендритни покрития.

Изследвани бяха следните условия на отлагане:

- Температура (стайна и 50°C); влияние времето на отлагане – 30 и 90 мин.
- Концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони; влияние времето на отлагане – 30 и 90 мин.
- Вид на анода – неразтворим (Pt), разтворим (Ni/Cu);
- Геометрия на електричното поле – централно и ексцентрично разположен катод.

EDS и SEM анализите на всички изследвани Ni-Cu дендрити бяха извършени в различни области от дендритните разклонения (Фиг. 11), като участъци в близост до катода (медната тел) са наричани за по-кратко **ОСНОВА**, а участъците в краищата на дендритните разклонения съответно **ВРЪХ**.



**Фигура 11.** Области, в които са проведени SEM и EDS анализи на Ni-Cu дендрити

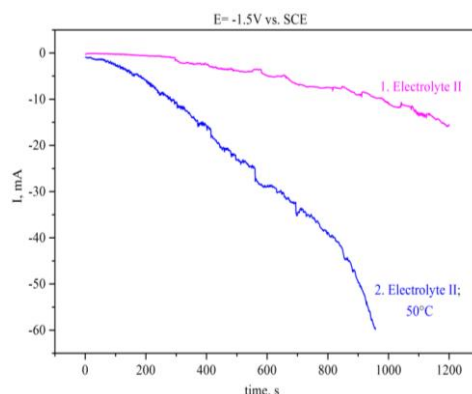
### 1.2.1 Влияние на температурата.

Изследвано е елементното разпределение, морфология и фазов състав в Ni-Cu дендрити в зависимост от температурата и времето на отлагане.

Проследени са зависимостите време на отлагане – ток; време на отлагане - морфология и състав:

- **Време на отлагане – ток при стайна температура и 50°C**

Зависимостите ток-време (**Фиг. 12**) при стайна температура и 50°C бяха снети в триелектродна клетка, свързана към термостат за осигуряване на необходимата температура, при потенциостатичен режим на отлагане ( $E = -1.5V$  vs.SCE).



**Фигура 12.** Токови транзienti на Ni-Cu дендрити отложени от Електролит **II**, **Таб. 1**, крива **1**-стайна температура и **2** - 50°C.

Според резултатите, представени на **Фиг. 12** с увеличаването на температурата скоростта на електрохимичната реакция се увеличава, което е и в съответствие с закона на Вант Хоф за скоростта на химичната реакция. В случая протекният ток, а от там и отложеното количество дендритно покритие са по-големи, в сравнение с тези при стайна температура за едно и също време на отлагане.

- **Време на отлагане - морфология и състав (EDS & SEM)**

Процесите на дендритообразуване бяха проведени в двуелектродна клетка (**Фиг.10**), свързана към термостат за осигуряване на необходимата температура, при постоянно клемно напрежение от -5V с Електролит **II**, **Таб. 1**, за 30 и 90 мин. време на отлагане.

**Таблица 5.** Средни стойности от EDS анализи на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от **ОСНОВЕН** електролит

Електролит		30 мин., тег.%			90 мин., тег.%			30 мин./50°C, тг.%		
		Ni	Cu	O	Ni	Cu	O	Ni	Cu	O
II /основен/	основа	58	40	2	53	42	5	24	74	2
	връх	68	31	1	53	43	4	76	22	1

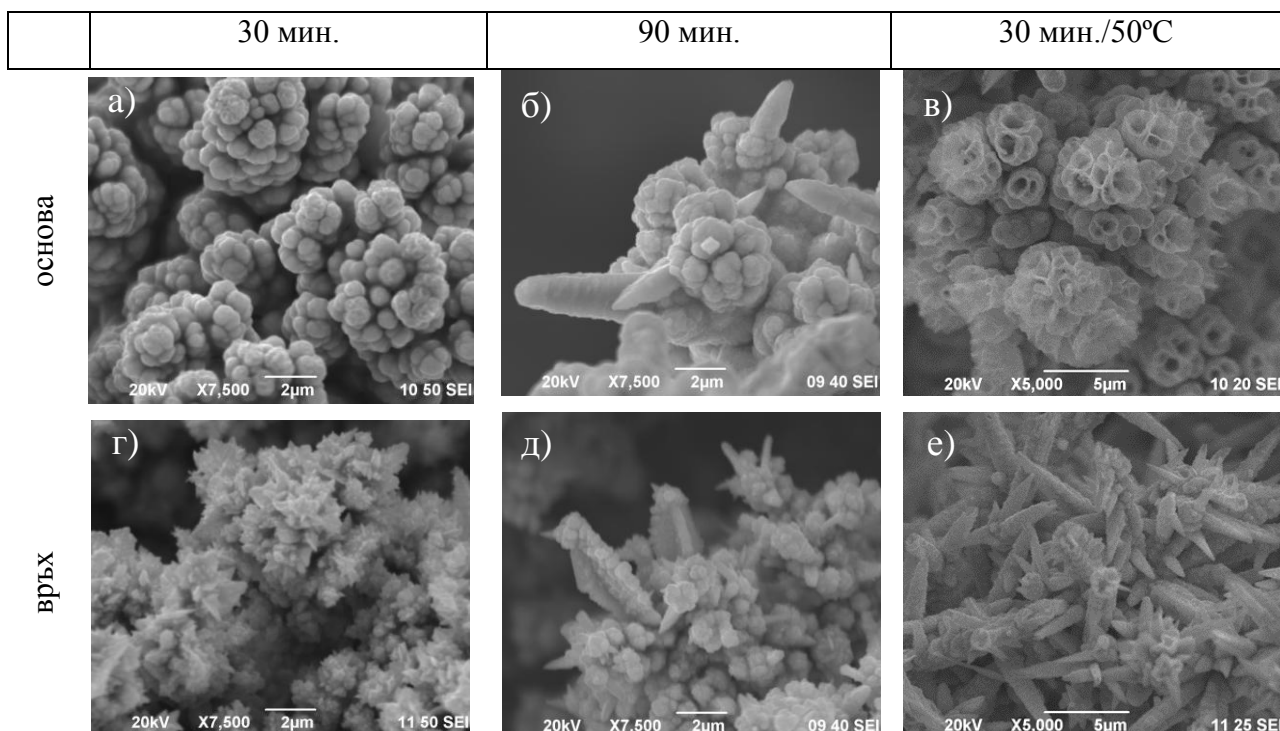


Съдържанието на никел по дължина на дендритните разклонения (от основата към върха) е по-голямо от това на медта при стайна температура (**Таб. 5**). Това поведение може да се обясни, че в цитратно-амонячните електролити неутрализацията на медно-цитратните комплекси се извършва в дифузионен режим [26]. В началните минути на процеса доставката на медни йони става освен в близост до растящата повърхност, но и от обема на електролита (по отдалечени области). На 30 мин., дендрита е навлязал в тези области, където първоначалната концентрация на медните йони не е същата. За това се регистрира неговото по-малко съдържание в покритието, съответно по високото съдържание на Ni. При 90 мин. време на отлагане се забелязва тенденция към изравняване на съотношението Ni:Cu, което се дължи на по-осезаемото изчерпването и на двата вида йони, проявяващо се и във видима промяна на цвета на електролита. Повишеното съдържание на кислород, вероятно се дължи на образуване на оксиди и хидроксида. Установено е, че Ni-Cu покрития, отложени от водно-амонячни електролити (pH~9.5) са силно замърсени от оксиди и хидроксида, формирани в резултат от увеличаването на pH в близост до електродната повърхност. Значителното увеличение на никеловия хидрооксид, обаче, може да възпрепятства кристалния растеж [9,10].

Увеличаването на температурата улеснява отлагането на двата метала поради по-облекчения масопренос и за двата вида йони. Тъй като медта е по-благородния метал ще се отлага с предимство [38], което води и до по-бързото изчерпване на медните йони от електролита. В резултат на това се образуват дендрити с богати на мед основи и богати на никел върхове.

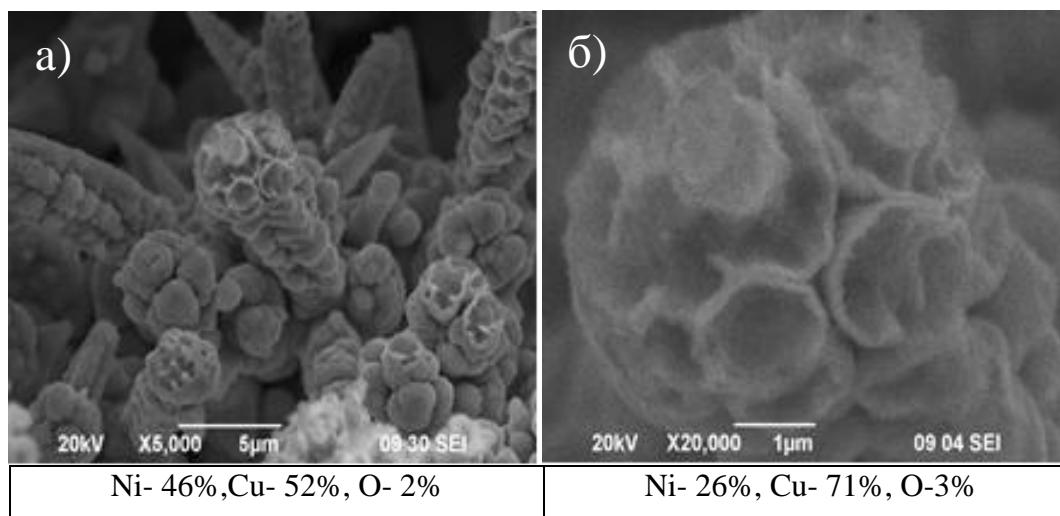
SEM изображенията на Фиг. 13 илюстрират, влиянието на температурата и времето на отлагане върху морфологията на дендритното покритие. При стайна температура, за време на отлагане 30 мин. в началните области на дендритите се наблюдава типична глобуларна (карфиоловиден тип) морфология (Фиг. 13 а), която с отдалечаването от катода преминава в пирамидално-игловидна (Фиг. 13 г). Дендритите, отложени за време 90 мин. се характеризират със смесен тип морфология както на основата, така и на върха, състояща се от глобуларни и игловидни структури (Фиг.13 б и д). Морфологичните особености на дендрити отложени при 50°C (**Фиг.13в** и **е**) вероятно са повлияни от ускорения процес на дендритообразуване, което променя преноса на метални йони до повърхността на дендрита. Направените точкови анализи

върху фуниевидни структури (Фиг. 13 в), наблюдавани в основата на покритието показва наличие на мед до 70 тег.% (Фиг.14 б).



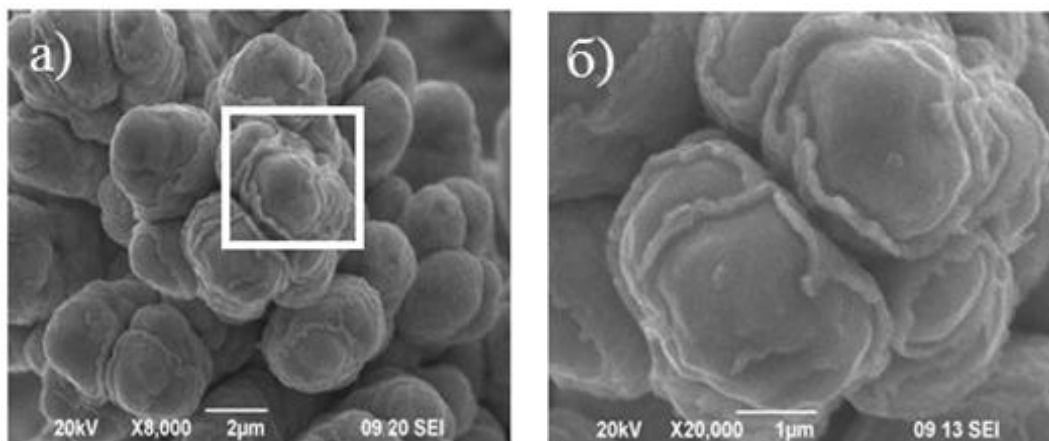
**Фигура 13.** SEM изображения на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от **ОСНОВЕН** електролит.

В своите изследвания Sarac и сътрудници [38] установяват, че в зависимост от температурата морфологията на Ni-Cu сплавите се променя от хомогенна, съставена от различен по размер сферични зърна при стайна температура към формиране на клъстери при 55°C. Промяната в морфологията с увеличаване на температурата авторите обясняват с увеличаване на концентрацията на купри йоните, които се адсорбират върху повърхността на електрода.



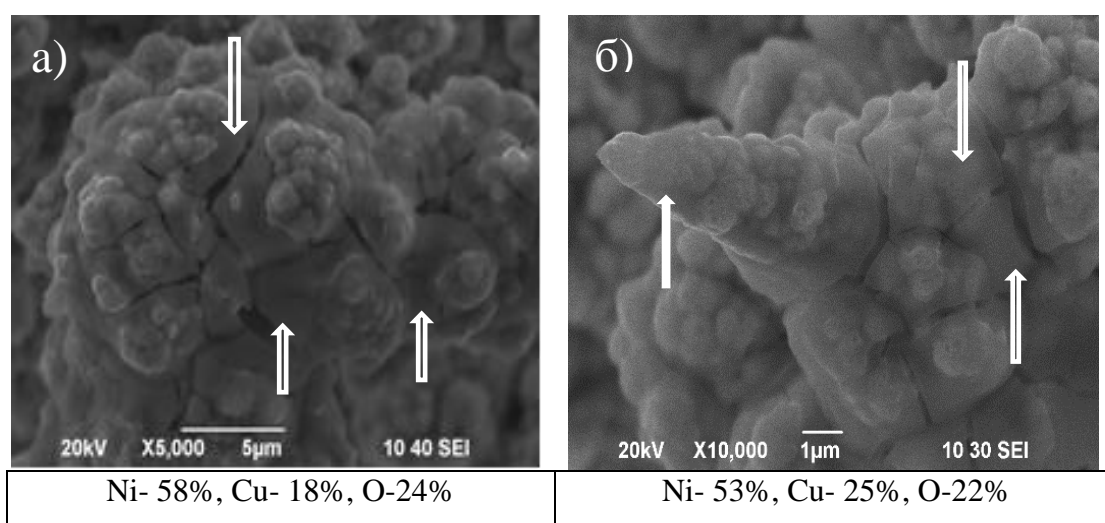
**Фигура 14.** SEM и EDS анализи на фуниевидни структури, наблюдавани при Ni-Cu дендрит, отложен от **ОСНОВЕН** електролит при 50°C а) интегрален и б) точков анализ

В някои области от изследвания дендрит бяха наблюдавани глобуларни структури, върху които е започнало формирането на по-светла структура (**Фиг. 15**). Вероятно това е началният стадий на образуването на фуниеvidната морфология илюстрирана на **Фиг. 13** и **14 б**.



**Фигура 15.** SEM изображения на обекти с развиваща се бледа обвивка при Ni-Cu дендрит, отложен от **ОСНОВЕН** електролит при 50°C – а) и б) оградената област от а)

По върховете на дендрити отложени при 50°C бяха наблюдавани участъци с по-светла и плътна покривка обозначени със стрелки на **Фиг. 16**. От направените анализи бе установено, че те се състоят предимно от Ni и O. Най-вероятно става дума за формираните оксиди и хидрооксиди на никела. Според Munoz и сътрудници [12] при потенциали  $E < -1.45$  V отлагането на никела става в присъствие на гелоподобен хидрооксиден слой, през който никеловите йони могат да дифундират.



**Фигура 16.** SEM и EDS анализи на различни области от върховете на Ni-Cu дендрит отложен от **ОСНОВЕН** електролит при 50°C а) интегрален и б) точков анализ

Може да се обобщи, че в основата на дендритните покрития морфологията е предимно карфиоловиден тип, докато по върховете тя преминава в игловиден. Подългите времена на растеж благоприятстват игловидния тип. Температурният фактор ускорява процесите на дендритообразуване и предизвиква появата на гелоподобни структури.

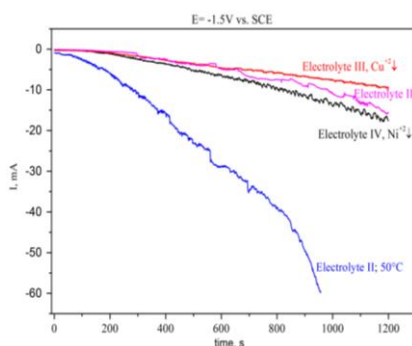
### 1.2.2 Влияние на концентрацията - електроотлагане на Ni-Cu дендритни покрития от електролити с различна концентрация на $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ йони и влиянието на температурата.

Изследванията целят дали модифицирането на **ОСНОВНИЯТ** електролит чрез намаляване на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  йони (Електролити **III** и **IV**, Таб. 1) ще повлияе върху резултатите, получени по отношение на морфологични особености, елементно разпределение и състав в изследваните до тук Ni-Cu дендрити.

В тази връзка бяха изследвани зависимостите време на отлагане–ток, време на отлагане - морфология и състав:

- **Време на отлагане – ток (токови транзienti при стайна температура) при ОСНОВЕН електролит и електролити, производни на ОСНОВНИЯ.**

Изменението на тока с времето в зависимост от електролита беше проследено чрез използване на триелектродна клетка, при зададен постоянен потенциал от  $-1.5 \text{ V vs SCE}$ .



**Фигура 17.** Токови транзienti на Ni-Cu дендрити отложени от електролитите, посочени в Таб. 1

На Фиг. 17 е представена графика на зависимостта на тока от времето при отлагане на Ni-Cu дендритни покрития от електролити с различно съдържание на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони, при стайна температура и  $50^\circ\text{C}$ . При стайна температура, скоростта на отлагане е най-голяма при електролита с по-високо съдържание на  $\text{Cu}^{2+}$ , съответно с по-ниска концентрация на  $\text{Ni}^{2+}$  (Електролит **IV**). При температура  $50^\circ\text{C}$  на електролита се наблюдава експоненциално увеличение на тока, т.е. факторите отговорни за по-високата скорост на отлагане са свързани, както с по-високата температура така и с по-високата концентрация на медните йони в електролита.

• **Време на отлагане (30 и 90 мин.) - морфология и състав (EDS & SEM) при ОСНОВЕН електролит и електролити производни на ОСНОВНИЯ.**

Процесите на отлагане бяха проведени в двуелектродна клетка (Фиг. 10) при стайна температура, при постоянно клемно напрежение от - 5V, за време на отлагане 30 и 90 мин.

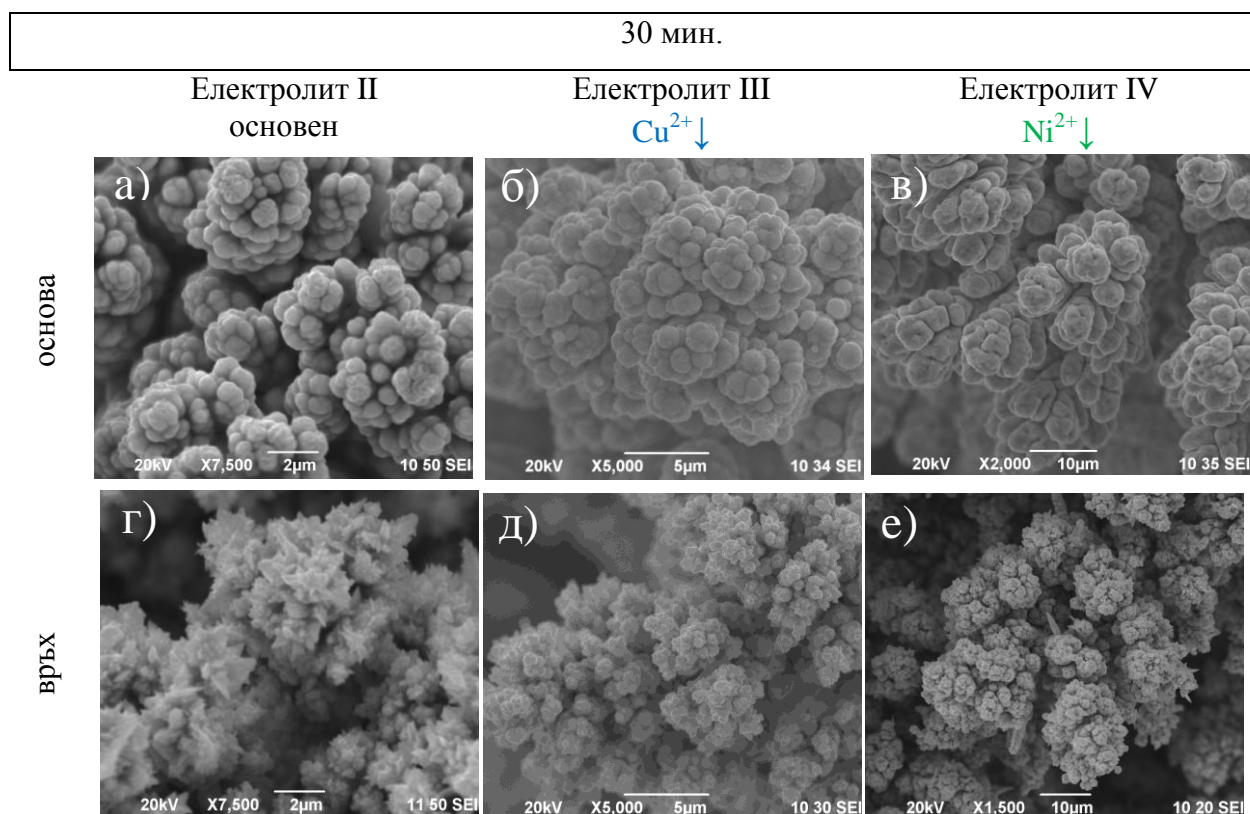
**Таблица 6.** Усреден EDS състав на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от електролитите, посочени в **Таб. 1**

		30 мин., тег.%			90 мин., тег.%		
		Ni	Cu	O	Ni	Cu	O
II основен	основа	58	40	2	53	42	5
	връх	68	31	1	53	43	4
III Cu <sup>2+</sup> ↓	основа	54	44	1	85	11	4
	връх	82	17	1	66	26	3
IV Ni <sup>2+</sup> ↓	основа	21	78	2	14	81	5
	връх	64	34	2	52	44	3

Направените EDS анализи (**Таб. 6**) показват зависимостта на елементния състав от концентрацията на двата вида йони в използваните електролити. В случая на електролита с намалено съдържание на медни йони (съответно с по-голяма концентрация на никелови йони, **Електролит III, Таб. 1**), съдържанието на никел по дължина на дендритните разклонения е по-голямо от това на медта. При 30 мин. време на отлагане то варира между 54 и 82 тег.% на основа и връх, съответно. При 90 мин. време на отлагане разпределението на никела се обръща и става 85 и 66 тег.% за основа и връх, съответно. По-високата концентрация на никелови йони в електролита води до преимуществено му отлагане, т.е. до увеличение на неговото съдържание в дендритите. От друга страна, по-дългото време на отлагане ще причини изчерпването на никеловите йони от разтвора също и относителното му намаление по върховете, т.е. до относителното повишаване съдържанието мед. Според Zin и сътрудници [3] при ниската концентрация на натриев цитрат комплексният агент образува предимно Cu-Cit комплекс, който има по-висока константа на образуване и активира отлагането на никел. В състава на дендрити, отложени от електролита, съдържащ по-ниска концентрация на никелови йони (**Електролит IV, Таб. 1**), независимо от времето на отлагане, съдържанието на мед в покритията остава високо като в основите то достига до 78 - 81 тег.%, за 30 мин и 90 мин, съответно. По върховете, вследствие на по-голямото изчерпване на медните йони от електролита, съдържанието на мед намалява до 34 – 44 тег. %. Преимущественото отлагане на мед в този случай може да се обясни от една страна с относително по-високата концентрация на медните йони в спрямо

никеловите, а от друга с по-голямото количество свободни  $\text{Cu}^{2+}$  йони, които вероятно остават не свързани в цитратен комплекс, поради по-ниската му концентрация в електролита.

Направените SEM изображения (Фиг. 18) на дендрити отложени от електролитите, посочени в Таб. 1 показват, че независимо от концентрация на  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони в разтвора, при 30 мин. време на отлагане областите около катода (основите) се характеризират с предимно глобуларен тип морфология (Фиг. 18 а, б и в). На върха на дендритните разклонения започва формирането на игловидни образувания (Фиг. 18 г, д и е), които най-вероятно се дължат на достигане на дифузионни ограничения върху отлагането и на двата метала.

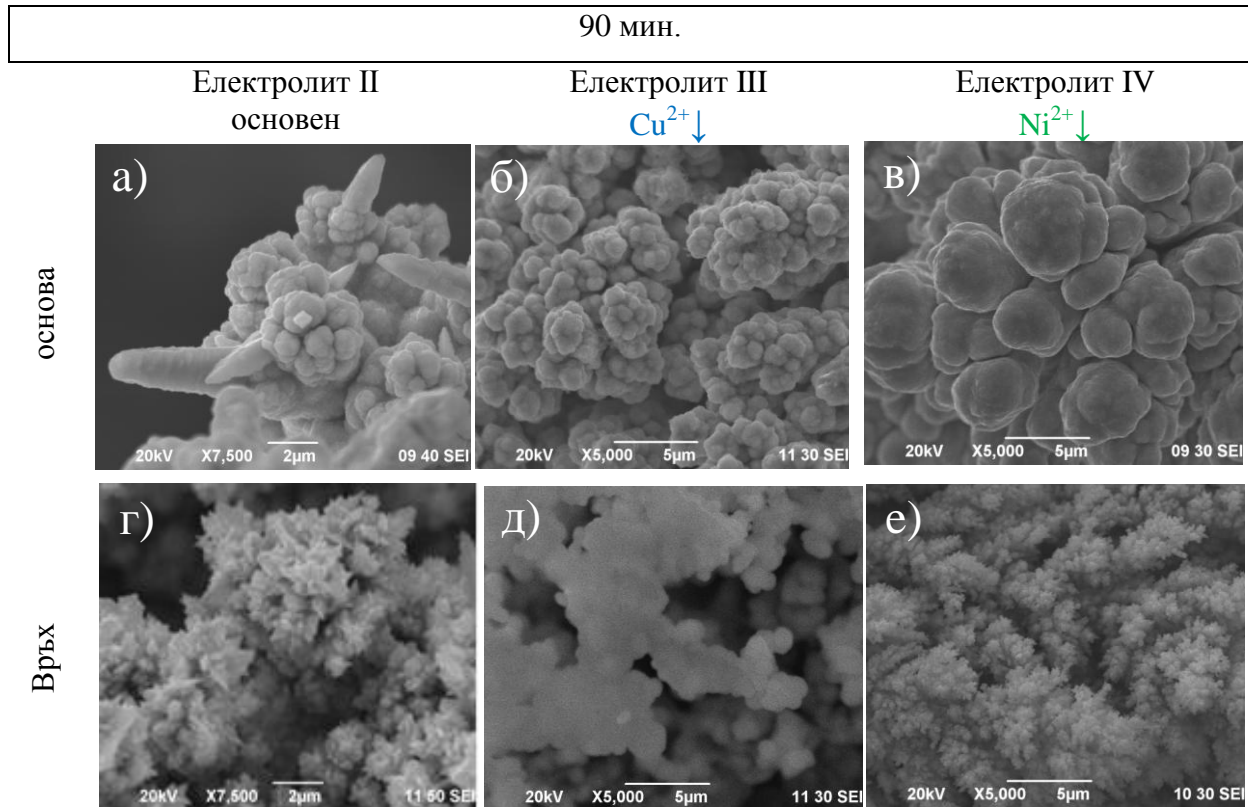


**Фигура 18.** SEM изображения в различни области на Ni-Cu покрития, отложени от електролитите, посочени в Таб. 1, за 30 мин.

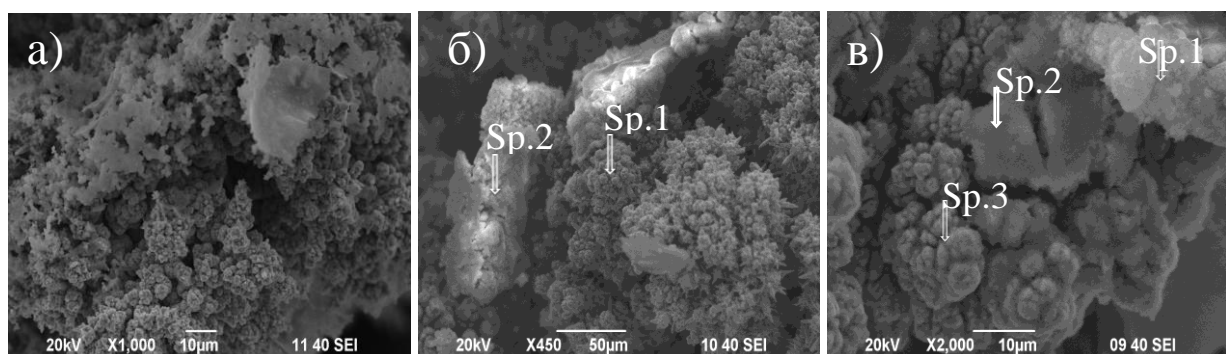
По-дългото време на отлагане (90 мин.) предизвиква появата на смесен тип морфология по цялата повърхност на Ni-Cu дендрити, отложени от ОСНОВЕН електролит (Фиг. 19 а и г). В останалите два случая – използването на електролити с по-ниско съдържание, в единия случай на  $\text{Cu}^{2+}$  йони (Фиг. 19 б и д), а в другия на  $\text{Ni}^{2+}$  йони (Фиг. 19 в и е), времето на отлагане оказва видимо влияние върху морфологията в отделните области на дендритните покрития. В основите тя е предимно карфиоловидна с различен размер на формиранията – „остенените“ богати на никел Фиг. 19 б и



„закръглените“ богати на мед **Фиг. 19 в**. Морфологията на върховете **Фиг. 19 д** от електролита с високата концентрация на никеловите йони намалява размера на формиранията в сравнение с основата и се наблюдава по-светла обвивка в отделни участъци. Увеличението на медното съдържание по върховете променя морфологията в папратовидна **Фиг. 19 е**.



**Фигура 19.** SEM изображения в различни области на Ni-Cu покрития, отложени от електролитите, посочени в **Таб. 1**, за 90 мин.



**Фигура 20.** SEM и EDS анализи на области от дендритни покрития отложени от: **а)** Електролит III ( $\text{Cu}\downarrow$ ); **б)** Електролит IV ( $\text{Ni}\downarrow$ ) - *Sp.1* Ni- 5.3%, Cu-87.1%, O-7.6%; *Sp.2* Ni-58.0%, Cu-2.5%, O-39.5%; **в)** Електролит IV ( $\text{Ni}\downarrow$ ) - *Sp.1* Ni-52.5%, Cu-4.7%, O-42.8%; *Sp.2* Ni-25.7%, Cu-49.6%, O-25.7%; *Sp.3* Ni-7.2%, Cu-82.7%, O-10.1%, покрити с гелоподобен слой от никелов хидрооксид

Направените SEM и EDS анализи (**Фиг. 20**) показаха, че и в двата случая на промяна на концентрациите на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони в електролита в сравнение с основния електролит създават условия за образуване на по-светли, гелоподобни образувания като на **Фиг. 19** д. Според други автори [4, 36] повърхностната морфология и кристалната текстура на Ni-Cu сплави силно се влияят от електролитното рН и концентрацията на медните йони в електролита. При високи стойности на рН, покритията са дендритни и се създават условия за формиране на хидрооксиди. Направените точкови EDS анализи в тези формирования (**Фиг. 20 б** и **в**) регистрират предимно Ni и O, т.е наблюдаваните по-светли образувания са оксиди или хидрооксиди на никела.

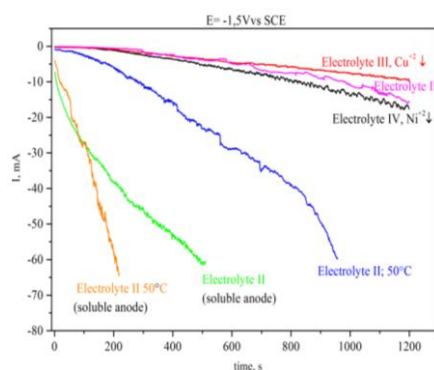
### 1.2.3 Влияние на вида на анода - електроотлагане на Ni-Cu дендритни покрития чрез използване на разтворим анод, влияние на температурата.

Използвана е двуелектродна клетка (**Фиг. 10**), в която Pt (неразтворим) анод е заменен с разтворим Cu/Ni анод, разположен около стените на петрито. Целта на този експеримент е непрекъснато снабдяване на електролита с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони с цел да се провери, как това ще повлияе върху скоростта на отлагане, морфологията и елементният състав на дендритните покрития.

Сравнени са зависимостите време на отлагане – ток, време на отлагане – състав и морфология и фазов състав на Ni-Cu дендрити, получени от разтворим и неразтворим анод.

#### • Зависимости време на отлагане – ток при разтворим и неразтворим анод, при стайна температура и 50 градуса

Влиянието на разтворимия анод и температурата върху скоростта на отлагане беше изследвано чрез използване на триелектродна клетка, при зададен постоянен потенциал от -1.5 V vs SCE.



**Фигура 21.** Токови транзienti на Ni-Cu дендрити отложени от електролитите, посочени в **Таб. 1** в зависимост от вида на анода и температурата.

Токовете транзienti представени на **Фиг. 21** показват, че процесите на отлагане протичат с най-висока скорост в случаите на използване на разтворим анод. За



сравнение са показани и токовете транзиенти от **Фиг. 17**. Поради непрекъснатата доставка на двата вида йони в електролита от разтворимите аноди се елиминират дифузионните ограничения при преноса на маса, водещо до увеличение на тока, респективно скоростта на отлагане. Закономерно, с увеличаване на температурата скоростта на процеса се увеличава и най-бърза тя е в случая на използване на разтворим Ni/Cu анод и температура на електролита 50°C.

• **Време на отлагане - морфология и състав (EDS & SEM) при разтворим и неразтворим анод, при стайна температура и 50 градуса**

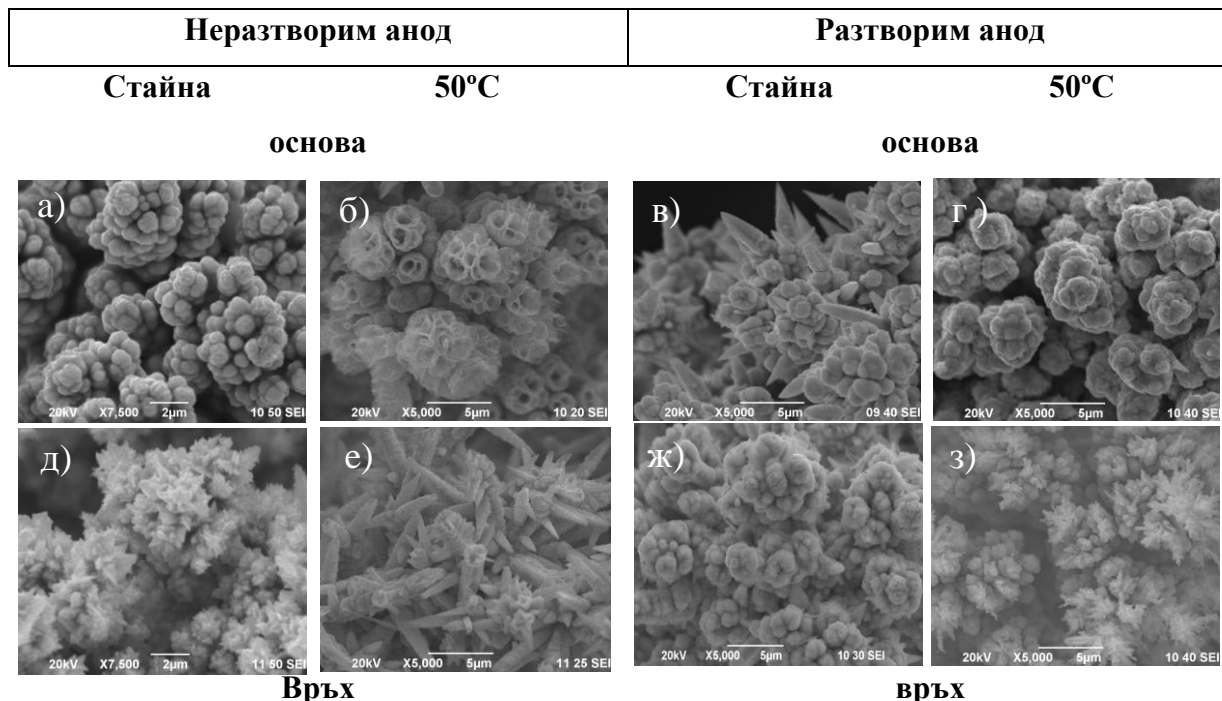
Процесите на отлагане бяха проведени с **ОСНОВЕН** електролит в двуелектродна клетка (**Фиг.10**), свързана към термостат за осигуряване на необходимата температура. Приложено беше постоянно клемно напрежение от -5V за време на отлагане 30 мин.

**Таблица 7.** Усреден EDS състав на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от **ОСНОВЕН** електролит в зависимост от вида на анода и температурата.

Електролит II /основен/		30 мин., тег.%			30 мин. / 50°C, тг.%		
		Ni	Cu	O	Ni	Cu	O
Неразтворим анод (Pt)	основа	58	40	2	24	74	2
	връх	68	31	1	76	22	1
Разтворим анод (Ni/Cu)	основа	40	59	1	73	26	1
	връх	45	51	4	36	63	1

Направените EDS анализи (**Таб. 7**) показват, че независимо от температурата, използването на разтворим анод „обръща“ резултатите в разпределението на Ni и Cu в основите на дендритните покрития. При стайна температура и разтворим анод, съдържанието на мед в основата се увеличава с около 20 тег.% в сравнение с използването на платинов анод. На върха на разклоненията съотношението между двата метала е приблизително равно Ni:Cu = 45:51. Високата температура ускорява процеса на отлагане като при неразтворим анод в основите на покритията се отлага предимство мед. С отдалечаване от основата съдържанието на никел се увеличава, вероятно поради изчерпване на медта. Разтворимият анод и високата температура от една страна облекчават по-бързото отлагане на никел, като в областите около катодния държател (медната тел) съдържанието му достига до около 70 тег.%. От друга страна, вследствие на преференциалното отлагане на мед по върховете на дендритите, неговото съдържанието се увеличава и достига до 60-63 тег.%, което води до натрупване на никелови йони в близост до основата. Това също може да е причина за увеличеното съдържание на никел в тези области.

Основната роля на разтворимият анод е непрекъснатото снабдяване на електролита с медни и никелови йони, т.е. облекчаване на масопреноса. Без коригиране на концентрацията на натриевия цитрат би довело количеството на свободни  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  йони в електролита да се повиши, т.е. да се увеличи скоростта на процеса на отлагане.



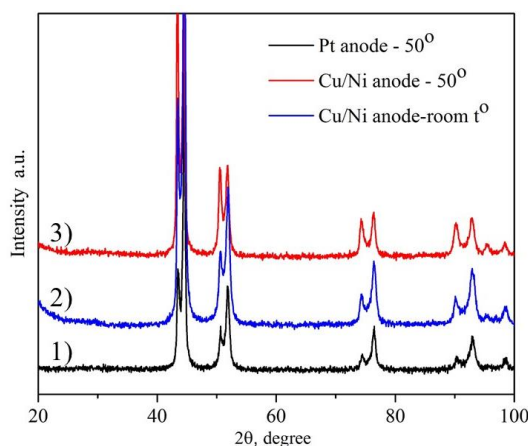
**Фигура 22.** SEM изображения на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от **ОСНОВЕН** електролит в зависимост от вида на анода и температурата.

SEM изображенията представени на **Фиг. 22** показват отново, че различните условия на електроотлагане водят до образуване на разнообразна морфология в отделните области на покритията. За сравнение са представени изображенията за неразтворим анод от **Фиг. 13 а** и **г** и при 50°C **Фиг. 13 в** и **е**, съответно **Фиг. 22 а** и **д** и **Фиг. 22 б** и **е**. Високата температура и използването на разтворим анод създават условия за появата на смесен (**Фиг. 22 г** и **з**) тип морфология – глобуларна (карфиоловидна) и игловидна, както в основата така и по върховете. Този факт може да се отнася до по-високото съдържание на мед (**Таб. 7**), който инициира глобуларния тип морфология при ниските скорости на растеж и типично игловидния тип при по-бързия растеж в областта на върховете (**Фиг. 22 з**).

За Ni-Cu дендрити отложени при 50 градуса, неразтворим анод (**Фиг. 23** диаграма 1) XRD анализ показва вмъкване на атомите мед в матрицата на никела. Двете фази – никел и мед са в съотношение 70 тег.% към 30 тег.%, съответно. Използването на разтворими аноди значително подобрява масопреноса на йони в разтвора и спомага

отлагането на мед, което може да се проследи с промяната на интензитетите на пиковете. Тази промяна е най-добре видима, когато се включи температурния фактор.

XRD резултатите са в добра корелация с направените EDS анализи от **Таб. 7**.

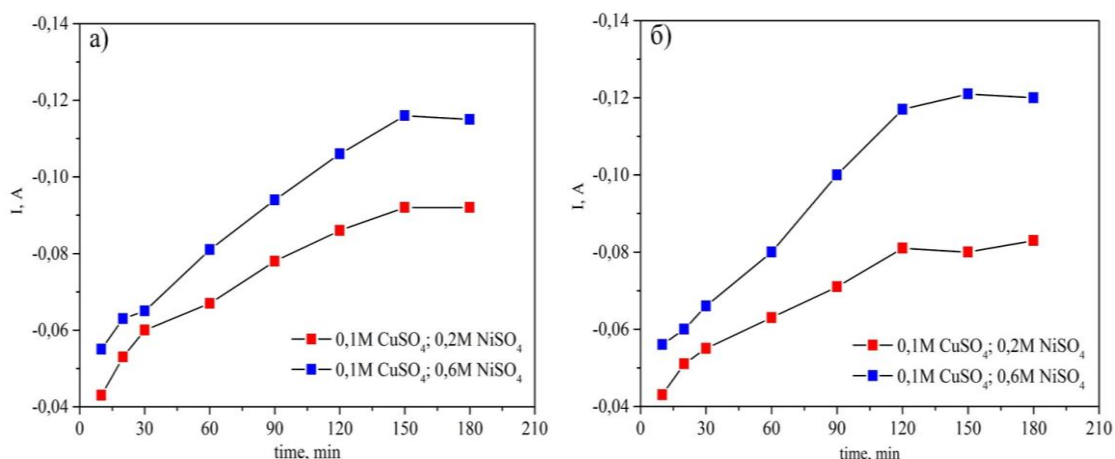


**Фигура 23.** XRD диаграми на Ni-Cu дендритни покрития, отложени от **а)** неразтворим (Pt) анод, **б)** разтворим (Ni/Cu) анод при стайна температура и **в)** разтворим (Ni/Cu) анод при 50°C

Може да се обобщи, че разтворимият анод в комбинация с високата температура води до най-ускорено отлагане на Ni-Cu дендрити. Докато при стайна температура разтворимият анод облагодетелства преимущественото отлагане на мед, то при 50°C се наблюдава и увеличаване съдържанието на никел. Освен това, високата температура и използването на разтворим анод създават условия за поява на смесен тип морфология, както на основите така и на върховете.

#### **1.2.4 Влияние на геометрията на електричното поле - електроотлагане на Ni-Cu дендритни покрития при централно и ексцентрично разположен катод.**

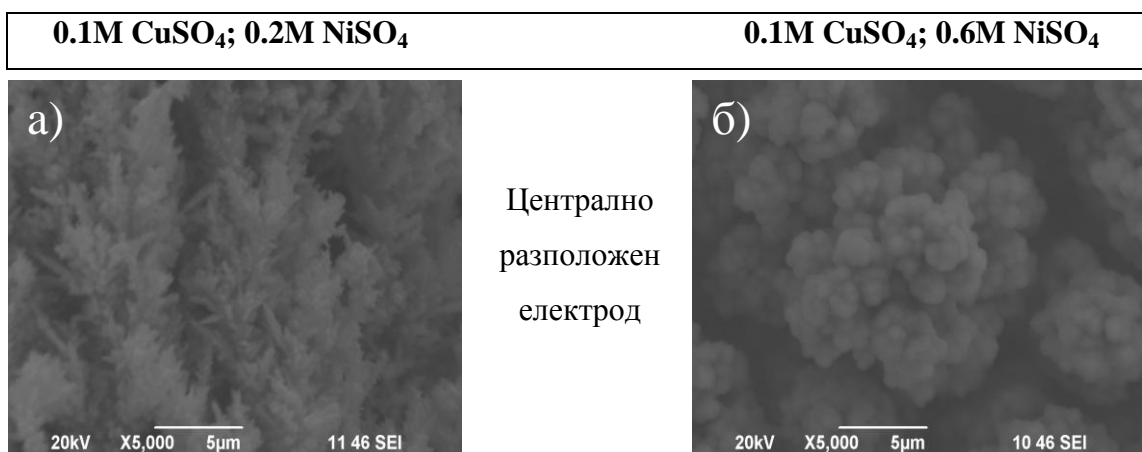
Целта на изследването беше да се провери разпределението на елементите в крайните области (върховете) на дендритните разклонения, при максимално време на отлагане (до видимо изчерпане на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони в електролитите), в зависимост от разположението на медния катод - централно и ексцентрично. За анод беше използвана Pt.



**Фигура 26.** Графично представяне на скоростта на отлагане на Ni-Cu дендритни покрития в зависимост от концентрацията на никеловите йони в електролита при **а)** централно разположен електрод и **б)** ексцентрично разположен електрод

На **Фиг. 26** е представена графичната зависимост на скоростта на отлагане от времето. Независимо от разположението на електрода, дендритите, нараснали от електролита с 0.6M  $NiSO_4$  се открояват с по-голяма скорост на отлагане. И при двете геометрии на електричното поле, скоростта на отлагане нараства линейно с времето, като при централно разположен електрод след 150 мин. процеса на отлагане се стационарира и престава да зависи от времето, т.е. възникване на дифузионни ограничения в следствие изчерпването на йоните. При ексцентрично разположен електрод, поради по-късото разстояние между растящия клон и анода, достигането на граничен дифузионен ток насъпва по-рано – след 120 мин.

● **морфология и състав в зависимост от геометрията на електричното поле**





Ексцентрично  
разположен  
електрод

**Фигура 27.** SEM изображения в крайните области на Ni-Cu дендритни покрития отложени от **а)** 0.2M NiSO<sub>4</sub>, централно разположен електрод; **б)** 0.6M NiSO<sub>4</sub>, централно разположен електрод; **в)** 0.2M NiSO<sub>4</sub>, ексцентрично разположени електрод и **г)** 0.6M NiSO<sub>4</sub>, ексцентрично разположени електрод

SEM и EDS анализи направени по върховете на дендритните разклонения (**Фиг. 27**) след 180 минути време на отлагане показват, че вида на електричното поле не оказва съществено влияние върху морфологията и елементното разпределение на металите. Влияние оказва единствено концентрацията на никеловите йони в използвания електролит. При ниската концентрация на никелови йони (**Фиг. 27 а и в**) вида на морфологията е предимно папратовидна. С увеличаването на концентрацията на никеловите йони в електролита (**Фиг. 27 б и г**) се наблюдава карфиловиден тип морфология.

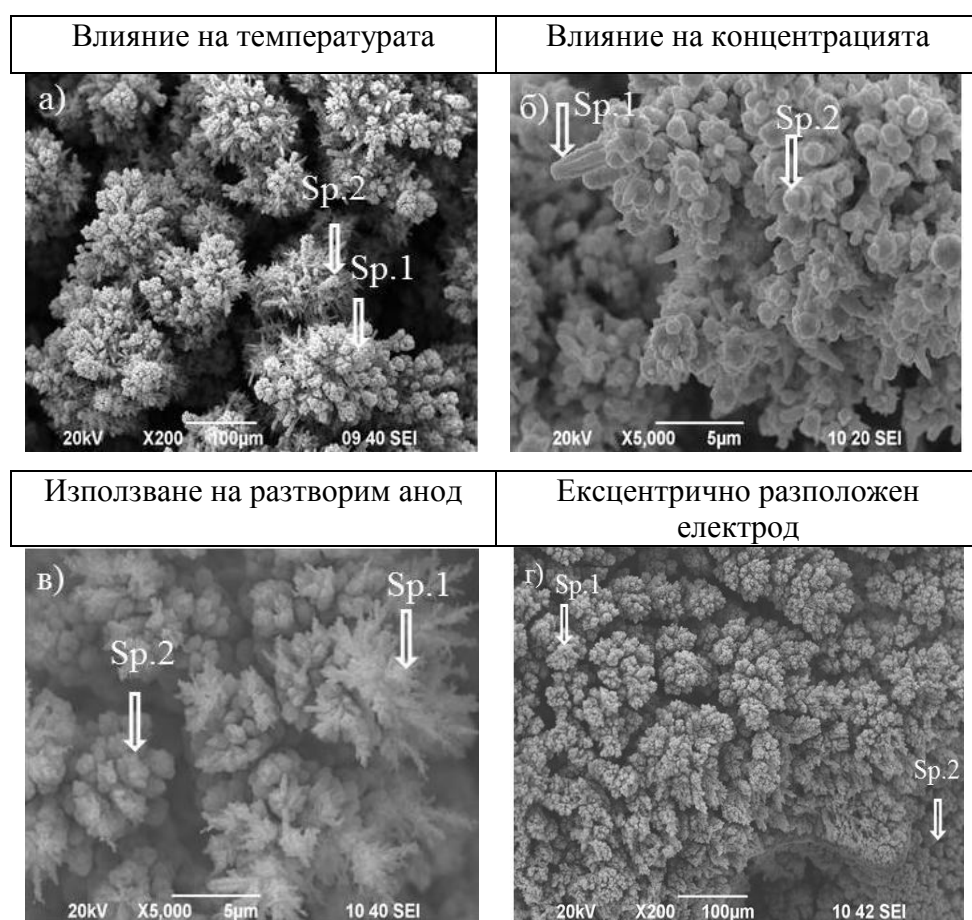
### 1.3. Микроразпределение на металите по височина на Ni-Cu покрития отложени от точков електрод.

До сега морфологичните особености и елементния състав на дендритните Ni-Cu покрития бяха разгледани на макро ниво, по дължина на дендритните разклонения (от ОСНОВИТЕ към ВЪРХОВЕТЕ).

В настоящата точка елементното разпределение е изследвано на микро ниво (**Фиг. 28**), по височина на формирани по-изпъкнали (конвексни) и по-вдлъбнати (конкавни) обекти в изследваните области (ОСНОВИ и ВЪРХОВЕ).

Получените резултати показват, че независимо от условията на електролизния процес тенденцията при разпределението на двата метала се запазва, т.е. медта да се отлага преимуществено в по-изпъкналите, конвексни области (обозначени със Sp.1), докато никела увеличава своето съдържание в по-ниско разположените, конкавни области (обозначени със Sp.2) на покритията. Това разпределение вероятно се дължи различните механизми на отлагане на двата метала: Cu - в дифузионен контрол, а Ni – в електрохимичен (кинетичен) контрол. Landolt изследва електроотлагането на мед-

никел сплави от разтвори на цитратни електролити с ротираща цилиндрична Hull клетка. Използваните разтвори са значително по-разредени по отношение на медните йони ( $0.025 \text{ M CuSO}_4$ ) и плътност на тока  $2.5 \text{ A dm}^{-2}$ . Резултатите са показали, че парциалният ток на медта не зависи от разпределението на потенциала в обема на електролита, следователно медта се отлага при масопреносен контрол, докато електроотлагането на никела се извършва чрез пренасяне на заряд [32]. Въпреки че дискутираните резултати се отнасят за по-разредени разтвори по отношение на медните йони, то дори и за по-високата концентрация (разглежданата в дисертацията -  $0.1 \text{ M CuSO}_4$ ) може да се отнесат същите режими на отлагане за двата метала.



**Фигура 28.** Точкови EDS анализи на дендритни Ni-Cu покрития, отложени **а)** при  $50^\circ\text{C}$ , Sp.1 Ni – 9%, Cu – 91%; Sp.2 Ni-71%, Cu – 29%; **б)** от Електролит IV ( $0.25\text{M NiSO}_4$ ), Sp.1 Ni- 4%; Cu – 96%; Sp.2 Ni – 22%, Cu – 78%; **в)** от разтворим (Ni/Cu) анод, Ni-24%, Cu – 76%; Sp.2 Ni – 32%, Cu – 68%; **г)** в зависимост от вида на електричното поле, Sp.1 Ni – 18%, Cu – 82%; Sp.2 Ni – 40%, Cu – 60%

## 2. Електроотлагане на Ni-Cu покрития върху плоски електроди.

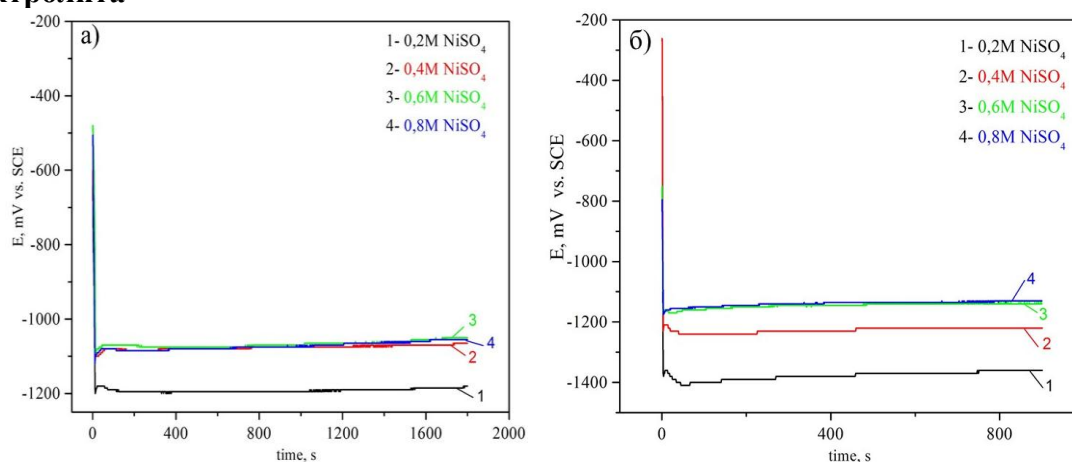
За по-детайлно изучаване процесите на дендритообразуване при формирането на Ni-Cu покрития (начални етапи, морфологични и структурни изменения както и елементното разпределение в зависимост от условията) бе използван плосък електрод. Това определя равностойни стартови условия при електроотлагането на сплавите в зависимост от плътността на тока.

Както при процесите на дендритообразуване, така и при електроотлагане на Ni-Cu покрития върху плоски електроди се очаква двата вида комплекси, свързващи  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  йони в сложни цитратни съединения,  $\text{CuNiCit}_2\text{H}_2^{4-}$  и  $\text{Ni}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ , да окажат съществено влияние върху електрохимичните и физичните характеристики на покритията. Освен вида на комплексите при този клас експерименти влияние върху процесите на отлагане се очаква да окажат още различната концентрация на никелови йони в отделните електролити и приложената плътност на тока.

### 2.2 Електроотлагане на Ni-Cu покрития при ниски плътности на тока.

С електролитите и плътностите на тока, определени по метода на Хъл клетката беше изследвано влиянието на концентрацията на никеловите йони и плътността на тока върху морфологията, елементния и структурен състав в Ni-Cu сплави. В тази връзка бяха изследвани зависимостите:

#### • зависимост на потенциала от концентрацията на никеловите йони в електролита

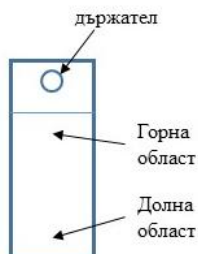


Фигура 30. Зависимост на потенциала с времето от концентрацията на никеловите йони а)  $-1 \text{ A dm}^{-2}$  и б)  $-2 \text{ A dm}^{-2}$

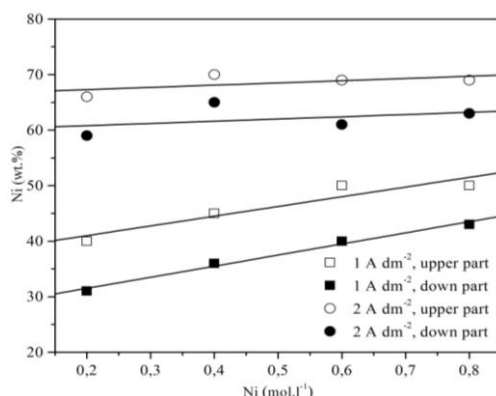
Увеличаването на концентрацията на никелови йони в електролита води до понижаване на поляризацията, т.е. до изместване на потенциала в положителна посока, което се свързва с облекчения масопренос. Забелязва се, че при по-високите концентрации на

никелови йони в електролита, стойностите на потенциалите почти съвпадат и то най-вече при ниската плътност на тока (Фиг. 30 а).

- **XRF** резултати за разпределението на никела по височина на пробите в зависимост от плътността на тока



**Фигура 31.** Области на XRF, SEM и EDS анализ на Ni-Cu покрития, отложени върху вертикален електрод



**Фигура 32.** Съдържание на никел в сплавта в зависимост от концентрацията му в електролита в различни области от електродната повърхност.

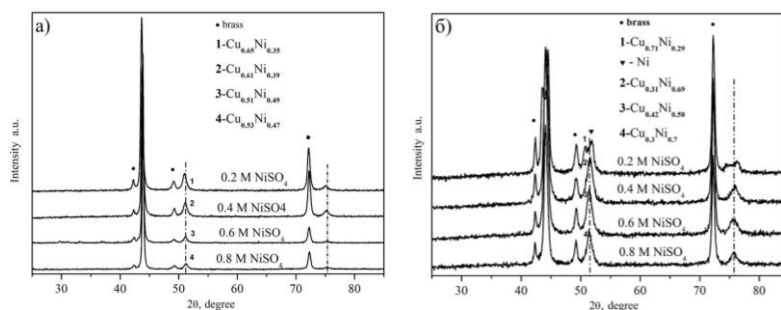
Резултатите от рентгено-флуоресцентния анализ представени на **Фиг. 32** показват, че с увеличение на плътността на тока от  $-1$  на  $-2 \text{ A dm}^{-2}$  съдържанието на никел в сплавта нараства почти двойно. Според [50, 91] съдържанието на никел в Ni-Cu сплави може да се увеличи не само с увеличаване на плътността на тока, но и с изместването на потенциала на отлагане в по-отрицателна посока [33, 91]. Данните от кривите на **Фиг. 32** показват, че разпределението на никела по височина на пробата е с разлика от около 10 тег.%. Най-високо е неговото съдържание в горната част на пробата. Това поведение вероятно се дължи на гравитацията и естествените конвекции при реакцията на отделяне на водород. Като доказателство на това твърдение са и измерените дебелини на филма чрез рентгено-флуоресцентния анализ, които варират от около  $5\text{-}5.8 \text{ }\mu\text{m}$  в горната област до  $6\text{-}7 \text{ }\mu\text{m}$  в долните области, където преференциално се отлага мед. Промяната на концентрацията на никеловите йони в електролитите не влияе съществено върху елементното разпределение на никела в сплавта. Единствено при



ниската плътност на тока се забелязва зависимост на съдържанието на никел в покритието от неговата концентрация в електролита.

- **XRD анализи на покрития, отложени при -1 и -2 A dm<sup>-2</sup>.**

Дифрактограмите на Ni-Cu сплави в зависимост от концентрацията на никеловите йони и приложената плътност на тока са представени на **Фиг. 33**. Резултатите от XRD анализа показват, че изследваните филми формират твърд разтвор с fcc структура. Пиковете на такава сплав с рефлексии (111), (200) и (220) се изместват в зависимост от съотношението на елементите съдържащи се в тях. По закона на Vegard [92], от получените решетъчни константи бяха изчислени атомните отношения на елементите (виж **Таб. 8** и **9**).



**Фигура 33.** XRD диаграми на Ni-Cu сплави, отложени от електролити с различна концентрация на NiSO<sub>4</sub> при **а)** -1 A.dm<sup>-2</sup> и **б)** -2 A.dm<sup>-2</sup>

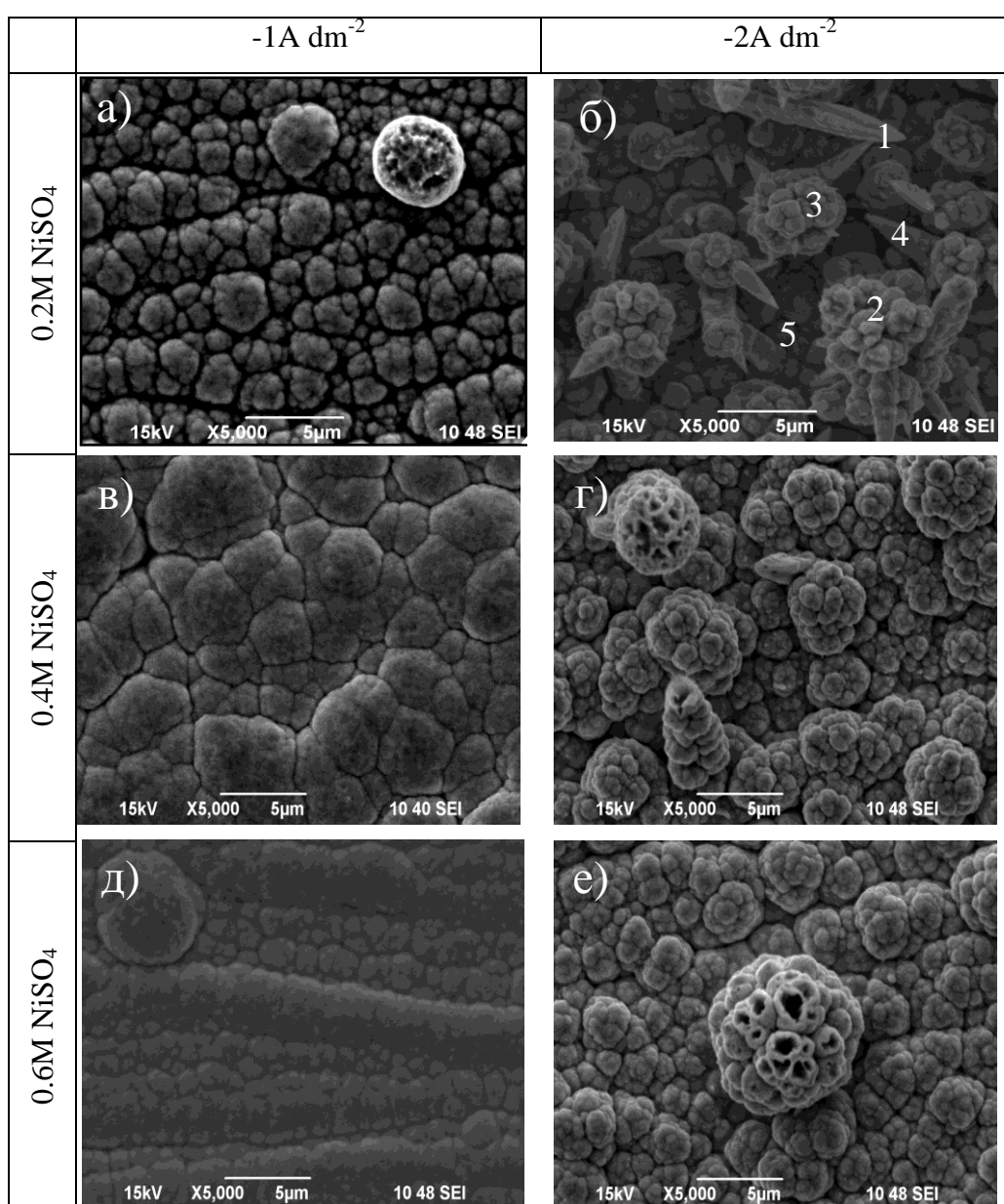
Получените резултатите са в добра корелация с тези от EDS анализа. Изместването на пика към по-малките ъгли кореспондира с увеличаването на решетъчната константа, т.е. при понижена концентрация на никеловите йони в електролита и ниска плътност на тока, сплавта се обогатява на мед (**Фиг. 33 а, Таб. 8**).

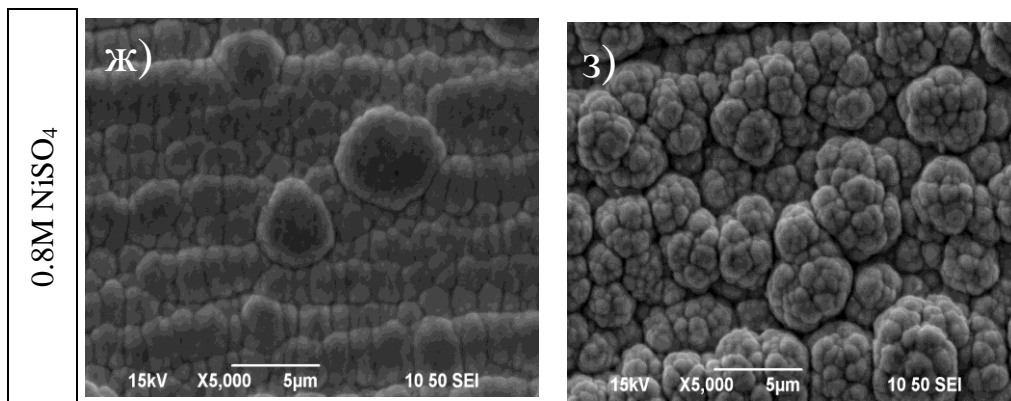
Единствено при електролит с 0.2M NiSO<sub>4</sub> се наблюдава формиране на две фази с еднаква структура, но различен химичен състав, които кореспондират с Ni-Cu твърд разтвор с богата на мед фаза и отделна фаза никел.

- **Морфология и състав в зависимост от плътността на тока**

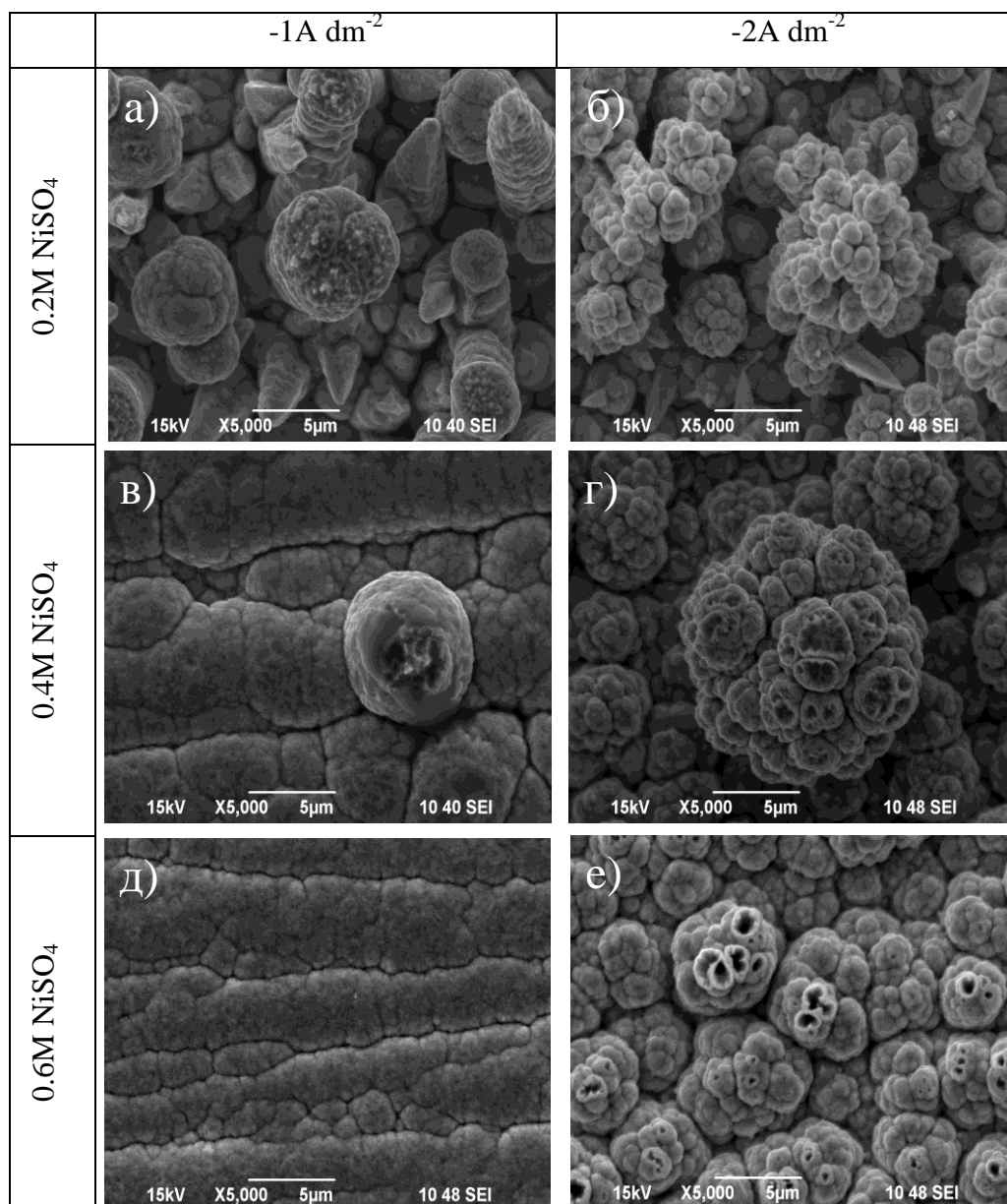
Ефектът на концентрацията на никеловите йони в електролита и плътността на тока върху морфологията на Ni-Cu сплави е изследван чрез SEM с EDS и съответно в горната (областта близо до държателя **Фиг. 34**) и долната част от електрода (**Фиг. 35**). Ясно се вижда, че повърхностната морфология силно се влияе от концентрацията на никеловите йони в електролита. При най-ниската концентрация на никеловите йони се наблюдават колоновидни структури по цялата електродна повърхност (**Фиг. 36**). Предполагаме, че евентуален източник на тези образувания са пъпковидните формирания подобни на тези илюстрирани на **Фиг. 34 а**. Точков EDS анализ на тези

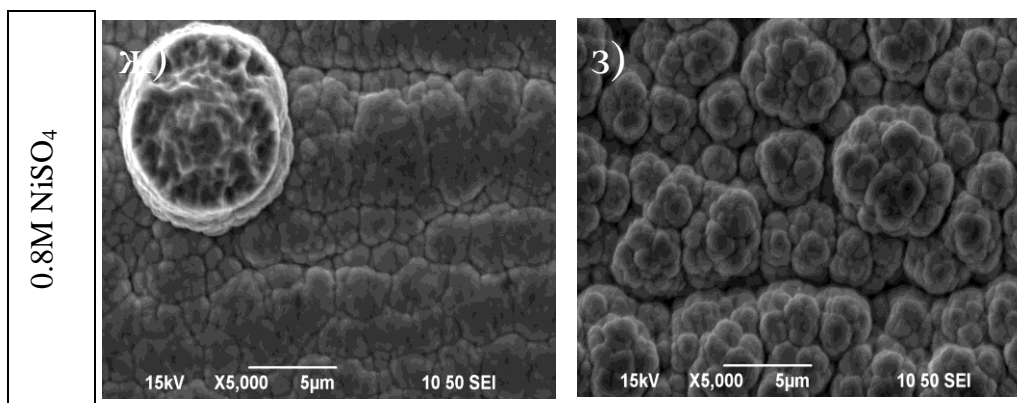
структури показва изменение на съдържанието на мед от 70 тег.% в основата им до 100 тег.% при върха, т.е. медта преобладава в изпъкналите елементи на повърхността, докато никелът е разпределен в ниските части. Увеличението на концентрацията на никеловите йони при ниските плътности на тока води до изглаждане на повърхността (Фиг. 34). Нарастването на плътността на тока при ниската концентрация на никеловите йони в електролита увеличава грапавостта, предизвиквайки типичен дендритен растеж (Фиг.34 б). Ramona и съавтори [28] е установяват, че морфологията става дендритна при потенциали от -1.3 до -1.5V, което е в съответствие с нашите резултати (виж. Фиг. 30 б).





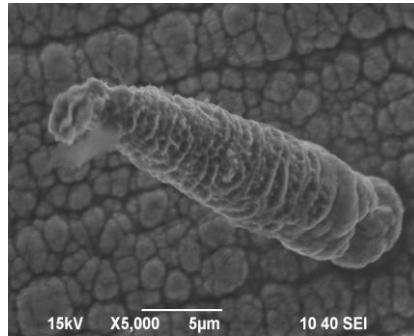
**Фигура 34.** SEM изображения в горни области на Ni-Cu покрития, отложени от електролити с моларно съотношение Cu:Ni при -1 и -2 A dm<sup>-2</sup> както следва: а) 1:2 при -1 A dm<sup>-2</sup>; б) 1:2 при -2 A dm<sup>-2</sup>; в) 1:4 при -1 A dm<sup>-2</sup>; г) 1:4 при -2 A dm<sup>-2</sup>; д) 1:6 при -1 A dm<sup>-2</sup>; е) 1:6 при -2 A dm<sup>-2</sup>; ж) 1:8 при -1 A dm<sup>-2</sup>; з) 1:8 при -2 A dm<sup>-2</sup>





**Фигура 35.** SEM изображения в долни области на Ni-Cu покрития, отложени от електролити с моларно съотношение Cu:Ni при -1 и -2 A dm<sup>-2</sup> както следва: **а)** 1:2 при -1 A dm<sup>-2</sup>; **б)** 1:2 при -2 A dm<sup>-2</sup>; **в)** 1:4 при -1 A dm<sup>-2</sup>; **г)** 1:4 при -2 A dm<sup>-2</sup>; **д)** 1:6 при -1 A dm<sup>-2</sup>; **е)** 1:6 при -2 A dm<sup>-2</sup>; **ж)** 1:8 при -1 A dm<sup>-2</sup>; **з)** 1:8 при -2 A dm<sup>-2</sup>

Точкови EDS анализи (**Фиг.34 б**) показаха, че в най-високо разположените игловидни и глобуларни структури (Sp.1 и Sp.2), съдържанието на мед достига до 90 тег.%. При по-ниско разположените структури, спектри Sp.3 и Sp.4, съдържанието на никел се увеличава и съотношението между двата метала е приблизително Ni:Cu = 40:60. В основата на покритието (Sp.5), съдържанието на никел достига 80 тег.%. Изследванията на Коскар и съавтори [94] върху Ni-Cu покрития, отложени в условия на дифузионни ограничения от слабо кисели електролити (pH-3.1), са показали, че клоните и разклоненията на дендритната структура включват повече мед в сравнение с основата на покритието. Други автори [38] са установили, че при формиране на Ni-Cu клъстери от алкални електролити, медта се отлага в централната част на структурите, докато никела увеличава своето съдържание в периферните им области. Според получените данни, богатите на никел области са резултат от неговото отлагане в електрохимичен контрол, докато богатите на мед клони и разклонения се формират в условия на дифузионен контрол. С увеличаване на концентрацията на никелови йони в електролита при -2A dm<sup>-2</sup>, дендритната морфология при 0.2M NiSO<sub>4</sub> се променя в карфиоловидна (**Фиг. 34 б-з**). Подобни зависимости се наблюдават и в долната област на електрода (**Фиг. 35**). При ниската концентрация на никелови йони в електролита съдържанието на мед в покритието се увеличава и в тези области типичната дендритна структура (**Фиг. 35 б**) се заменя с по-ясно изразена карфиоловидна (**Фиг. 35 з**).



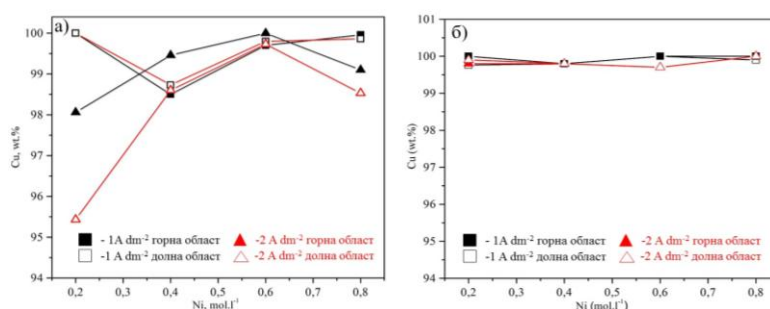
**Фигура 36.** SEM изображение на колоновидна структура на повърхността на Ni-Cu покритие, отложено при  $-1 \text{ A dm}^{-2}$  и моларно съотношение 1:2

Резултатите от анализите на колоновидни структури (**Фиг. 36**) като и тези представени на **Фиг. 34 б** доказват, че медта преобладава по изпъкналите части на покритието, докато никела се разпределя във вдлъбнатините. Според изследвания на Lee и сътрудници в кисели електролити [34,35], съотношението между никеловите и медните йони както и скоростта на дифузия на металните йони оказват влияние върху механизма на растеж на вертикално ориентирани микроструктури. Областта на доставка на медните йони (назована като дифузионен радиус) до растящите участъци нараства пропорционално по височина на вертикалната структурата. Когато структурата достигне определена височина, излишъкът от медните йони се отлага по върховете на структурата под формата на клъстер, съставен от сферични медни частици. С увеличаване на скоростта на отлагането на мед, скоростта на електроолагане на никел намалява. Следователно може да се предположи, че дори при сравнително ниски плътности на тока медта се отлага в дифузионно контролиран режим от тези електролити. С други думи, вследствие преференциалното отлагане на медта като благороден метал, концентрацията на медните йони драстично се понижава в близост до електродната повърхност, което води до стартиране на отлагането на никел. Известно е, че отделянето на водород е съпътваща реакция при отлагането на никел, която предизвиква увеличение на конвекцията, а от там и на масопеноса на двата вида йони. Възстановяването на концентрацията на медните йони в прикатодния слой отново предизвиква преференциалното отлагане на медта предимно по изпъкналите части. Доказателство за това твърдение са анализите (Sp. 1 и 2) направени в игловидните израстъци (**Фиг. 34 б**), където съдържанието на никел е повече в по-ниско разположения клон.

• **Изследване влиянието на конвекцията при отлагане на Ni-Cu покрития, при  $-1$  и  $-2 \text{ A dm}^{-2}$**

С цел да се провери влиянието на принудената конвекция върху характеристиките на Ni-Cu покрития бяха проведени експерименти с разбъркване на

електролита (при 150 и 400 rpm) със същите електролити и плътности на тока (-1 и -2 A dm<sup>-2</sup>) Направеният XRF анализ (Фиг. 37) показва, че приложената скорост на разбъркване и концентрацията на никеловите йони в електролита не оказват съществено влияние върху състава на покритията. Получените покрития съдържат предимно мед, което е безспорно доказателство за дифузионния контрол, под който става редукцията на медта.



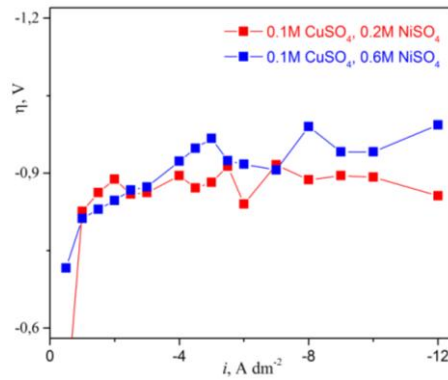
**Фигура 37.** XRF анализ на Ni-Cu покрития, отложени от електролити с различна концентрация на NiSO<sub>4</sub> (mol.l<sup>-1</sup>), в условие на разбъркване при а) 150 мин<sup>-1</sup> и б) 400 мин<sup>-1</sup>

### 2.3 Електроотлагане на Ni-Cu покрития при високи плътности на тока

Идеята за тези изследвания е да се изследват до сега установените зависимости при екстремно високи плътности на тока, т.е. в условия много далече от равновесие. Ni-Cu покрития бяха отложени при плътности на тока от -0.5 до -12A dm<sup>-2</sup>. Изследвани са следните зависимости:

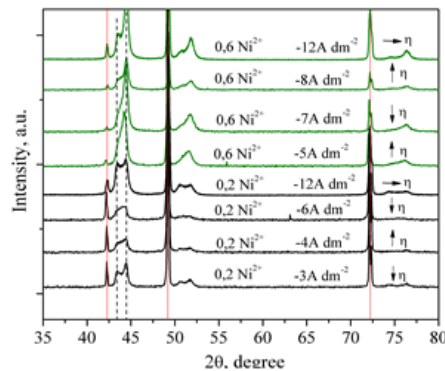
- Свръхнапрежение – плътност на тока

На Фиг. 39 е представена зависимостта на свръхнапрежението от плътността на тока в диапазона от - 0.5 A dm<sup>-2</sup> до - 12 A dm<sup>-2</sup>. В интервал от плътности на тока между - 0.5 A dm<sup>-2</sup> и -1 A dm<sup>-2</sup> за двата електролита, свръхнапрежението се увеличава рязко – около 150 и 200 mV, след което се изменя постепенно. Необичайно поведение на свръхнапрежението се наблюдава при плътности на тока между - 2 и - 8 A dm<sup>-2</sup> за електролит, съдържащ 0.2M NiSO<sub>4</sub> и между -4 и -9 A dm<sup>-2</sup> за електролит, съдържащ 0.6M NiSO<sub>4</sub>. Вероятната причина за това е отделянето на водород и/или формирането на различни фази



**Фигура 39.** Зависимост на свръхнапрежението от плътността на тока при Ni-Cu покрития, отложени върху вертикален електрод от електролити с различно съдържание на  $\text{Ni}^{2+}$  йони.

XRD анализите на проби в областта, където свръхнапрежението се изменя (Фиг. 40) не показаха съществуването на отделни монофази.

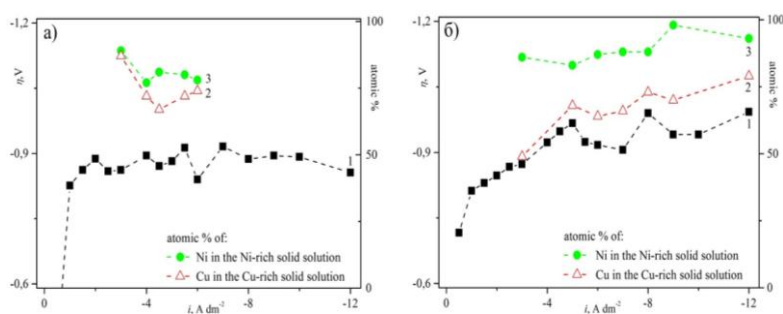


**Фигура 40.** XRD диаграми на Ni-Cu покрития, отложени върху вертикален електрод, при които свръхнапрежението ( $\eta$ ) се изменя с плътността на тока

Две фази под формата на твърди разтвори (тр) с преимуществено съдържание на Cu и Ni (мажорни компоненти), отбелязани като  $\text{Cu}_{\text{тр}}$  и  $\text{Ni}_{\text{тр}}$ , бяха регистрирани в изследваните проби (Фиг. 40). Покритията, отложени от електролит с концентрация 0.2M  $\text{NiSO}_4$  показват близки стойности на процентното теглово съдържание около 41-44% за  $\text{Cu}_{\text{тр}}$  спрямо 56-59% за  $\text{Ni}_{\text{тр}}$ . За покрития, отложени от електролит съдържащ 0.6M  $\text{NiSO}_4$ , равновесието се отмества преимуществено към отлагане на  $\text{Ni}_{\text{тр}}$ , чието съдържание достига до 71-72 тег.%. Според Bonet и съавтори [27] при процеса на електроотлагане на Ni-Cu покрития редуцията на Cu (II) до Cu(0) е по-бърза от тази на Ni(II) до Ni(0). Предполага се, че медта играе роля на зародишообразуващ агент, който спомага редуцирането на никеловите йони и води до формиране на Ni-Cu фаза, богата на мед. В последствие нереагиралите никелови йони претърпяват редукция, при което се получават Ni-Cu сплави, богати на никел.

На Фиг. 41 е представено количеството на мажорния компонент в съответните твърди разтвори  $\text{Cu}_{\text{тр}}$  и  $\text{Ni}_{\text{тр}}$  като функция от плътността на тока, съответно **криви 2 и 3**.

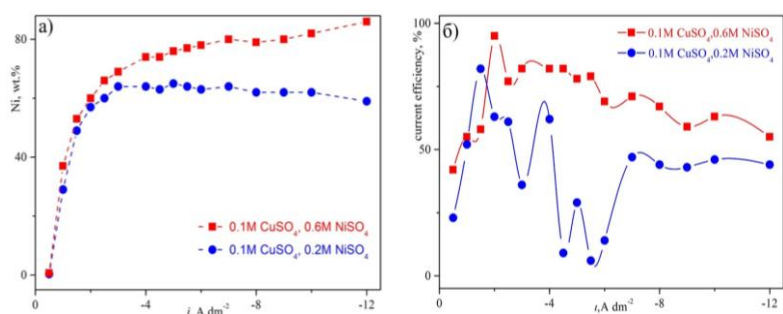
Увеличаването на плътността на тока води до увеличаването на процентното съдържание на мажорния компонент (**Фиг. 41 б**) като при екстремно високи плътности на тока (над  $-10 \text{ A dm}^{-2}$ ) се наблюдава тенденция към отлагане на чисти Cu и Ni фази.



**Фигура 41.** Свръхнапрежение, кривата отбелязана с 1, съдържание на мажорен компонент, крива -2 Cu в  $\text{Cu}_{\text{ТР}}$ , крива -3 Ni в  $\text{Ni}_{\text{ТР}}$  като функция от плътността на тока за **а)**  $0.2\text{M NiSO}_4$  и **б)**  $0.6\text{M NiSO}_4$

Промяната на свръхнапрежението може да се свърже с изменението на съдържанието на Cu в  $\text{Cu}_{\text{ТР}}$  по-добре изразено на графичната зависимост **Фиг. 41 б**, криви 1 и 2.

- XRF анализи и използваемост на тока



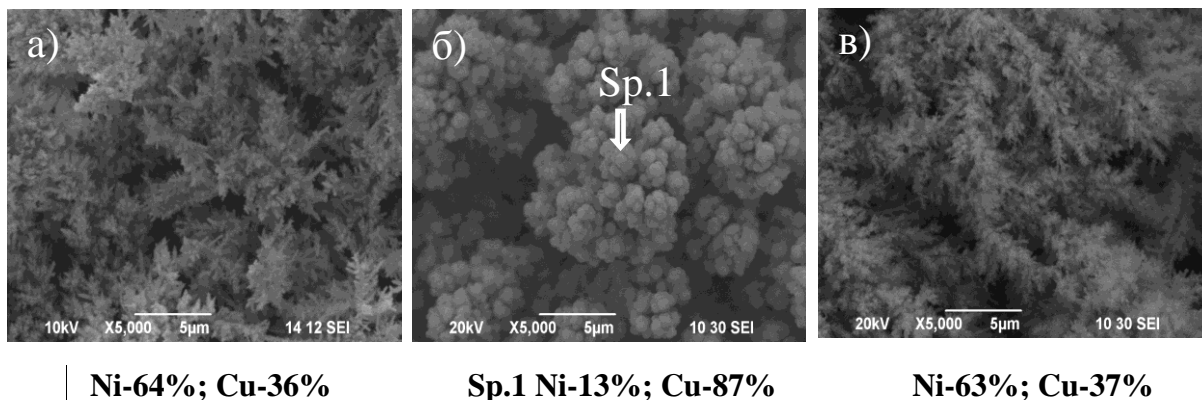
**Фигура 42.** Зависимост на **а)** средно съдържание на Ni в Ni-Cu покрития и **б)** използваемостта на тока от плътността на тока и концентрацията на  $\text{NiSO}_4$  в електролита

При ниските плътности на тока ( $-0.5 \div -1 \text{ A dm}^{-2}$ ) медните йони се неутрализират преимуществено [37], а количеството на отложения никел клони към нула (**Фиг. 42 а**). С увеличаване на плътността на тока, съдържанието на никел също се увеличава и при плътност около  $-3 \text{ A dm}^{-2}$  се наблюдава промяна в поведението на кривите. След тази стойност съдържанието на никел в покритието се увеличава и достига до 86 тег.% за електролита с концентрация  $0.6\text{M NiSO}_4$  и остава почти непроменено (62-65 тег.%) за електролита с концентрация  $0.2\text{M NiSO}_4$ . С увеличаване на плътността на тока неговата използваемост (**Фиг. 42 б**) намалява, тъй като при потенциали около  $-1.2\text{V vs SCE}$  започва по-интензивно отделяне на водород [28,31,37]. С други думи количеството ток ще се разпределя освен за отлагане на покритие, но и за отделяне на водород. Друг фактор, който влияе върху използваемостта на тока е по-развитата повърхност,

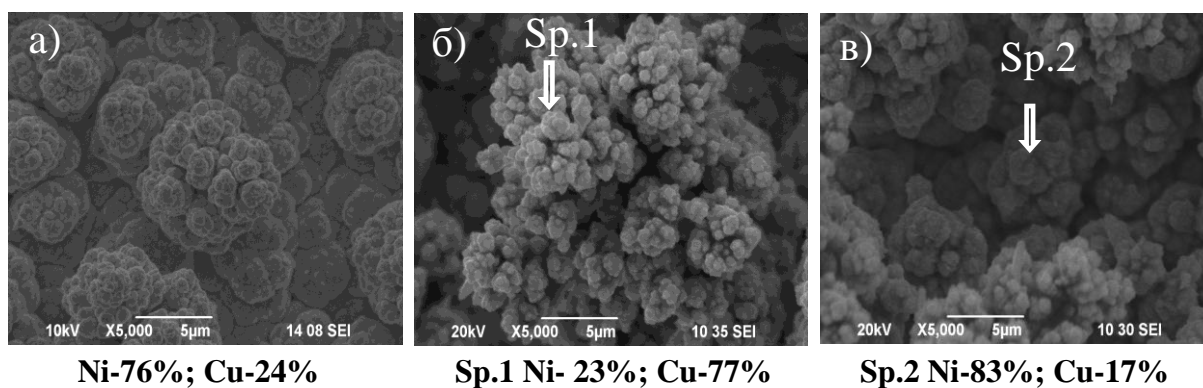


формирането на дендрити и тяхното частично разрушаване, което се отразява на крайното тегло на покритието.

• SEM & EDS анализи



**Фигура 43.** Ni-Cu покрития, отложени от 0.2M NiSO<sub>4</sub> при: а) -4A dm<sup>-2</sup>; б) -10 A dm<sup>-2</sup> конвексна част; в) -10 A dm<sup>-2</sup> конкавна част



**Фигура 44.** Ni-Cu покрития, отложени от 0.6M NiSO<sub>4</sub> при: а) -5A dm<sup>-2</sup>; б) -10 A dm<sup>-2</sup> конвексна част; в) -10 A dm<sup>-2</sup> конкавна част

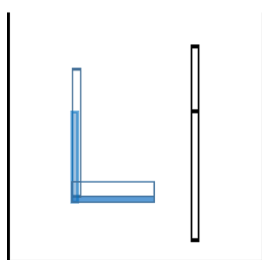
На **Фиг. 43** и **44** са представени SEM изображения на Ni-Cu покрития, отложени в интервали от плътности на тока, където се наблюдава осцилиране на свръхнапрежението (**Фиг. 39**). В зависимост от концентрацията на Ni<sup>2+</sup> йони в електролита при ниските плътности на тока морфологията е предимно фрактална (**Фиг. 43 а**) за 0.2M NiSO<sub>4</sub> и дендритна (**Фиг. 44 а**) за 0.6M NiSO<sub>4</sub>. При екстремно високи плътности на тока (над -10 A dm<sup>-2</sup>) се обособяват конвексни и конкавни области. При 0.2M NiSO<sub>4</sub> в конвексните области (**Фиг. 43 б**) преобладава дендритен тип (карфиоловиден) морфология, където съдържанието на мед достига 87 тег.%. В конкавните (**Фиг. 43 в**) области доминира никела (около 63 тег.%) и морфологията е предимно фрактална. Възможно обяснение за това явление са скоростоопределящите етапи в отлагането на двата метала за медта дифузионния, а за никела – прехода на

електрони, който при екстремно високите плътности на отлагане също преминава в дифузионен. При 0.6M NiSO<sub>4</sub> поради по-високата концентрация на Ni<sup>2+</sup> йони в електролита, в конкавните зони (**Фиг. 44 в**) отново се наблюдава дендритна (карфиоловидна) морфология.

Изводите от XRF анализа са, че с увеличаване на плътността на тока (от 0.5 до 12 A dm<sup>-2</sup>) съдържанието на никел в отложените Ni-Cu покрития се увеличава, което пък е в добра корелация с данните от XRD. Направеният XRD анализ допълнително установи, че Cu-Ni покритията се отлагат под формата на твърди разтвори с фази богати съответно на мед и никел. С увеличаване на плътността на тока процентното съдържание на мажорния компонент в покритията се увеличава към състояние, в което се отлагат само чисти фази мед и никел. Областта, в която се наблюдава нетипично поведение на свръхнапрежението с плътността на тока корелира със съдържанието на мед в богатата на мед фаза. Направените SEM и EDS анализи потвърждават намерената при ниските плътности на тока зависимост, че медта се отлага преимуществено в изпъкналите области, докато никелът доминира във вдлъбнатите области на покритията.

#### **2.4 Влияние на естествените конвекции върху процесите на електроотлагане на Ni-Cu покрития**

С цел да се изследва влиянието на конвективните потоци, основно причинени от отделянето на водород, върху процесите на отлагане на Ni-Cu покрития бяха използвани хоризонтално разположени месингови електроди с изолирана долна повърхност (**Фиг. 45**).

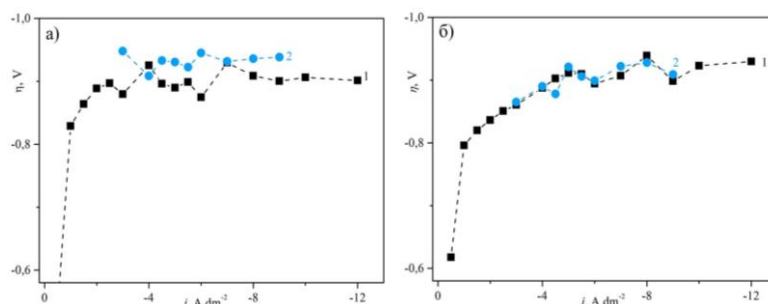


**Фигура 45.** Хоризонтален електрод с изолирана долна повърхност

Процесите на отлагане бяха проведени с Електролити **V** и **VII** от **Таб. 1**. Режимът на отлагане е галваностатичен, при плътности на тока от - 3 до - 9 A dm<sup>-2</sup>.

Идеята на изследването по-конкретно е да се провери дали наблюдаваното изменение на свръхнапрежението с плътността на тока при вертикален електрод (**Фиг. 39**) ще се повлияе при промяна на разположението на катода, в случая - хоризонтално.

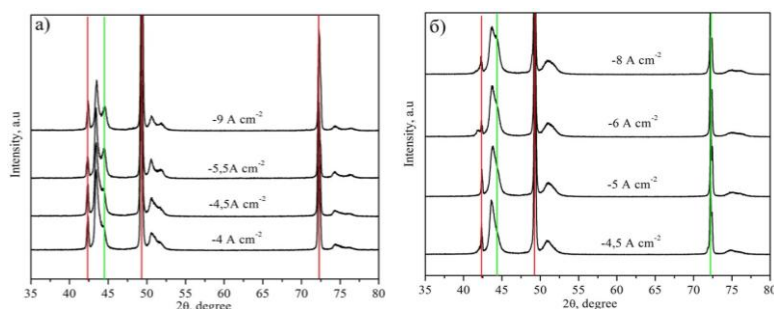
### • Свръхнапрежение – плътност на тока



**Фигура 46.** Сравнителна зависимост свръхнапрежение ( $\eta$ ) – плътност на тока ( $i$ ) при вертикален електрод – крива **1** и хоризонтален електрод – крива **2** за **а)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> и **б)** 0.6M NiSO<sub>4</sub>

На **Фиг. 46** са представени сравнителни зависимости на свръхнапрежението от плътността на тока при процеси на отлагане върху вертикален (крива **1**) и хоризонтален електрод (крива **2**) от електролити, съдържащи 0.2M и 0.6M NiSO<sub>4</sub>. Както се вижда от данните, специфичното изменение на свръхнапрежението с плътността на тока се запазва и при хоризонтално разположение на електрода, като при електролита съдържащ 0.6M NiSO<sub>4</sub> (**Фиг. 46 б**) посоката на изменение е еднаква, докато при електролита с по-ниска концентрация на NiSO<sub>4</sub> (**Фиг. 46 а**) пиковите стойности на „осцилация” са по-скоро противоположни. От получените резултатите може да се предположи, че водородът не оказва влияние върху изменението на свръхнапрежението с плътността на тока.

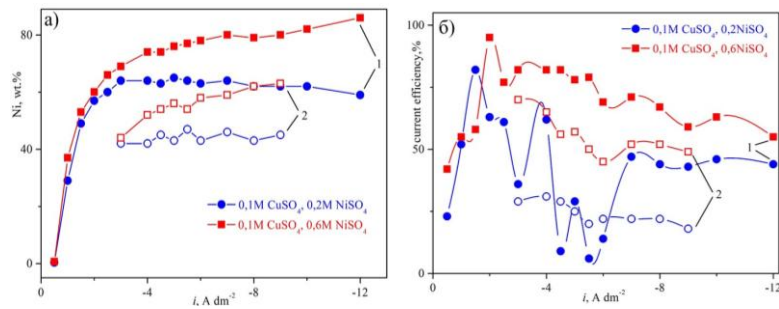
### • XRD диаграми



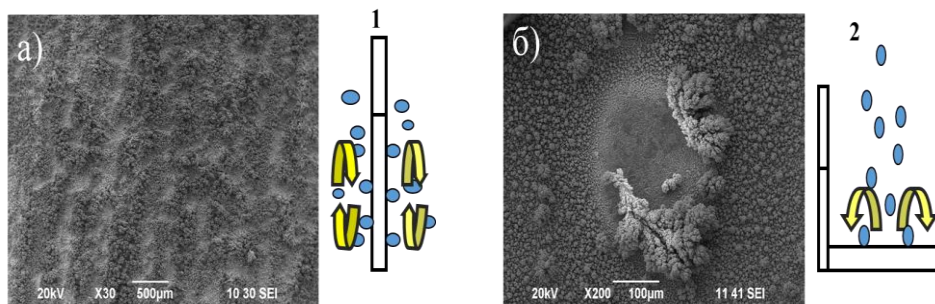
**Фигура 47.** XRD диаграми на Ni-Cu покрития, отложени върху хоризонтален електрод от **а)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> и **б)** 0.6M NiSO<sub>4</sub>.

Данните от направения XRD анализ показват, че при ниската концентрация на никелови йони (**Фиг. 47 а**) пиковете се отместват към по-малките ъгли, т.е. сплавите са обогатени на мед. Увеличението на плътността на тока води до разцепване на пика, т.е. съдържанието на никел в покритията се увеличава. При електролита с по-висока концентрация на никелови йони (**Фиг. 47 б**) това разцепване на пика се наблюдава при плътности на тока над - 6A dm<sup>-2</sup>.

● XRF анализи и използваемост на тока- сравнение



**Фигура 48.** Зависимост на а) средно съдържание на Ni в Ni-Cu покрития при вертикален електрод – крива 1 и хоризонтален електрод – крива 2; б) използваемост на тока при вертикален електрод – крива 1 и хоризонтален електрод – крива 2 от плътността на тока и концентрацията на NiSO<sub>4</sub> в електролита  
От направеният XRF анализа беше установено, че при хоризонтален електрод (Фиг. 48 а – крива 2) съдържанието на никел в покритието намалява за сметка на медта, която се увеличава с около 20 тег.%. Използваемостта на тока при хоризонтален електрод (Фиг. 48 б - крива 2) също намалява, най-вероятно поради разлика в конвективните потоци причинени от отделянето на водорода при различния тип електроди (Фиг. 49).



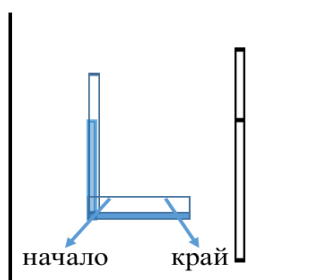
**Фигура 49.** SEM изображения и графично представяне на механизма на отделяне на водород при а) вертикално и б) хоризонтално разположен електрод

Съдейки по наблюдаваните бразди върху Ni-Cu покрития отложени върху вертикален електрод (Фиг. 49 а) може да се предположи, че отделянето на водорода вероятно се състои в приплъзване на водородните мехурчета по повърхността на катода отдолу нагоре. Този процес би направил конвективните потоци по-интензивни, което облекчава преноса на йони към повърхността. При хоризонтален електрод (Фиг. 49 б), обаче, отлагането на Ni-Cu покрития е съпроводено с образуването и по-бавното отделяне на големи мехури водород, които екранират повърхността. Балансът на електричните сили по повърхността на електрода се нарушава. Това от една страна води до повишаване на скоростта на растеж около периферията на формиращите се водородни мехури, където се наблюдава образуване на дендрити (Фиг. 49 б). От друга страна, това води до намаляване на използваемостта на тока в сравнение с вертикално

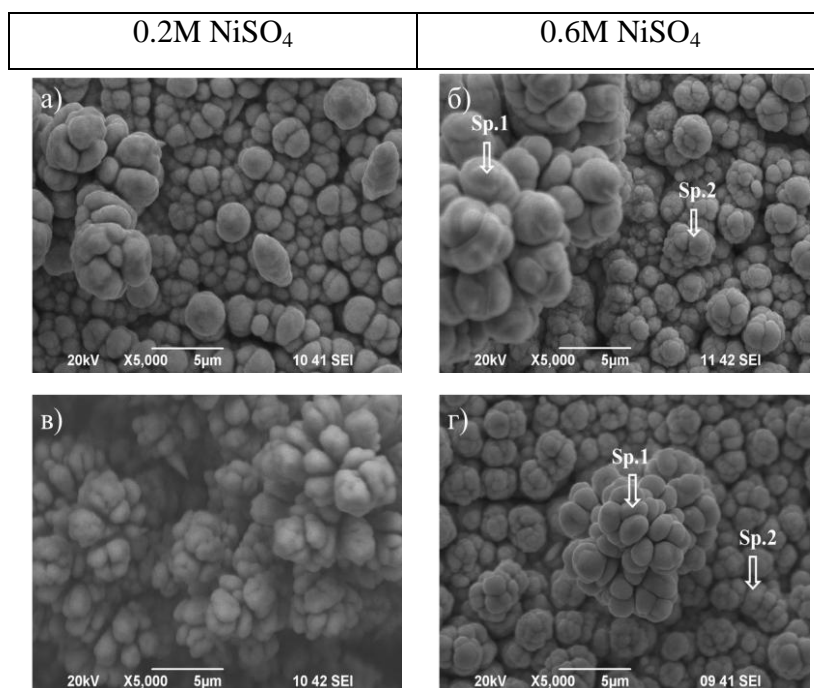
разположения електрод и при двете концентрации на никеловите йони в електролита, показано на **Фиг. 48 б**, крива 2.

• **SEM & EDS анализи**

Морфологичните особености и елементен състав на Ni-Cu покрития, отложени върху хоризонтален електрод при плътности на тока, при които се наблюдава нестабилност на свръхнапрежението (**Фиг. 46**), бяха определени чрез SEM и EDS анализи. Те бяха проведени в две области на хоризонтално разположените електроди (**Фиг. 50**) – начална (в близост до държателя) и крайна.



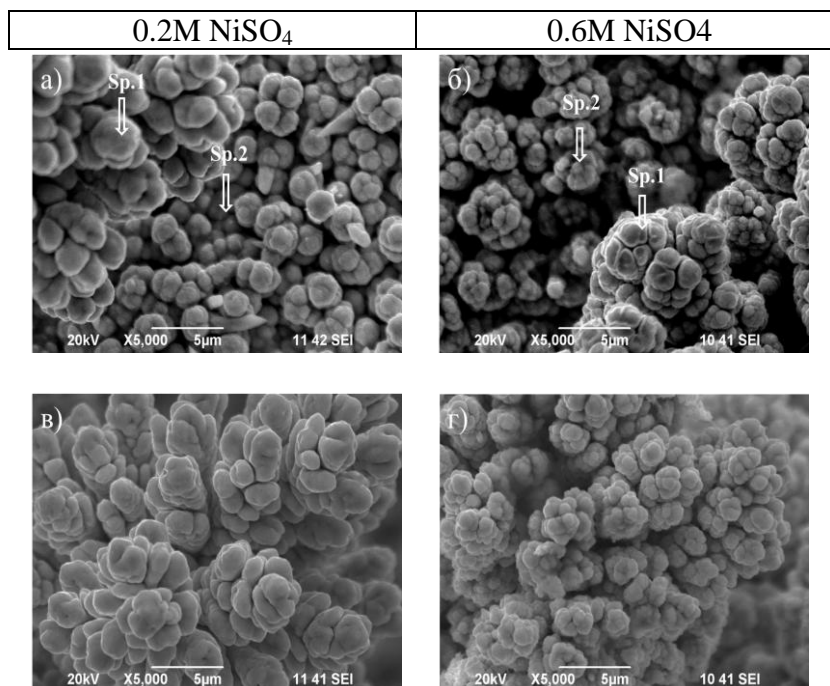
**Фигура 50.** Области, в които бяха проведени SEM и EDS анализи на Ni-Cu покрития, отложени върху хоризонтален електрод



**Фигура 51.** Сравнителни SEM изображения и EDS анализи в начални области на Ni-Cu покрития отложени върху хоризонтален електрод от **а)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока -4.5 A dm<sup>-2</sup>; **б)** 0.6M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока -5 A dm<sup>-2</sup>, Sp.1 Ni-7%, Cu-93%; Sp.2 Ni-69%, Cu-31%; **в)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока -5.5 A dm<sup>-2</sup>; **г)** 0.6M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока -6 A dm<sup>-2</sup>, Sp.1 Ni-4%, Cu-96%; Sp.2 Ni-59%, Cu-41%;

Резултатите показват, че независимо от концентрацията на никеловите йони в електролита и плътността на тока, морфологията на Ni-Cu покрития, отложени върху хоризонтален електрод е идентична - дендритна, предимно карфиоловиден тип.

Направените точкови анализи (**Фиг. 51 б и г; Фиг. 52 а и б**) потвърдиха, че разпределението на медта и никела е сходно с това при вертикален електрод – в конвексните области преобладава Cu до 93÷97 тег.%, докато в конкавните се отлага предимно Ni - 60÷80 тег.%.



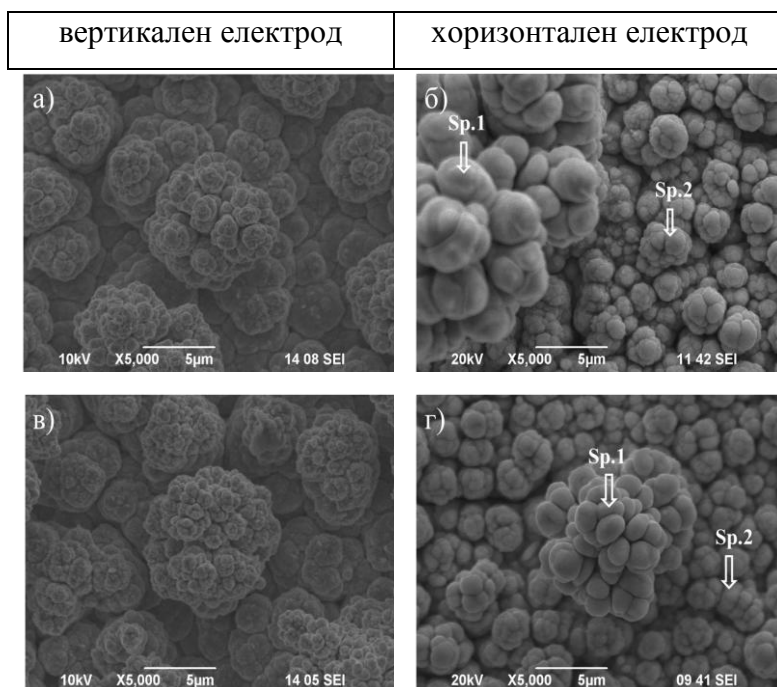
**Фигура 52.** Сравнителни SEM изображения и EDS анализи в крайни области на Ni-Cu покрития, отложени върху хоризонтален електрод от **а)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока  $-4.5 \text{ A dm}^{-2}$ , Sp.1 Ni-3%, Cu-97%; Sp.2 Ni-67%, Cu-33%; **б)** 0.6M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока  $-5 \text{ A dm}^{-2}$ , Sp.1 Ni-6%, Cu-94%; Sp.2 Ni-79%, Cu-21%; **в)** 0.2M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока  $-5.5 \text{ A dm}^{-2}$  **г)** 0.6M NiSO<sub>4</sub> при плътност на тока  $-6 \text{ A dm}^{-2}$

На **Фиг. 53** и **Фиг. 54** са представени морфологичните особености на Ni-Cu покрития отложени при едни и същи условия и концентрации на електролитите върху вертикален и хоризонтален електрод. Независимо от условията на електролизния процес, покритията върху хоризонтален електрод се характеризират с еднотипна морфология – карфиоловидна. За разлика от тях, при вертикално разположен електрод се наблюдава промяна на морфологията от фрактална (при по-ниската концентрация на никеловите йони) към дендритна - карфиоловиден тип (при по-високите концентрации, коментирано преди това). С други думи разположението на електрода влияе върху морфологията на Ni-Cu покрития. В същото време елементното разпределение в

конвексните и канкавни области се запазва както при вертикално разположение на електрода.



**Фигура 53.** Сравнителни SEM изображения на Ni-Cu покрития, отложени от Електролит V, съдържащ 0.2M NiSO<sub>4</sub> върху **а)** вертикален електрод при -4 A dm<sup>-2</sup>, **б)** хоризонтален електрод при -4.5 A dm<sup>-2</sup>, **в)** вертикален електрод при -6 A dm<sup>-2</sup>, **г)** хоризонтален електрод при -5.5 A dm<sup>-2</sup>



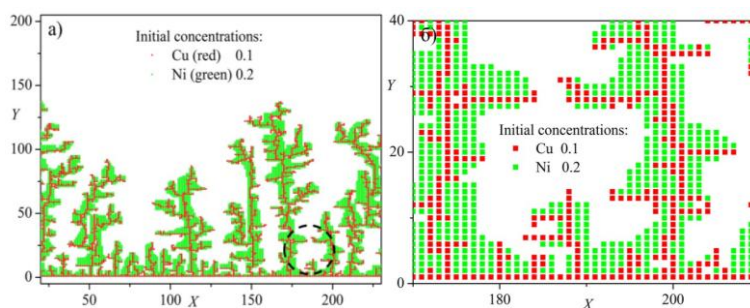
**Фигура 54.** Сравнителни SEM изображения и EDS анализи на Ni-Cu покрития, отложени от Електролит VII, съдържащ 0.6M NiSO<sub>4</sub> върху **а)** вертикален електрод при -5 A dm<sup>-2</sup> интегрален анализ Ni-73%, Cu-27%, **б)** хоризонтален електрод при -5 A dm<sup>-2</sup>, Sp.1 Ni-7%, Cu-93%; Sp.2 Ni-69%, Cu-31% **в)** вертикален електрод при -6 A dm<sup>-2</sup>,



интегрален анализ Ni-76%, Cu-24% г) хоризонтален електрод при  $-6 \text{ A dm}^{-2}$ , Sp.1 Ni-4%; Cu-96%; Sp.2 Ni-59%, Cu-41%

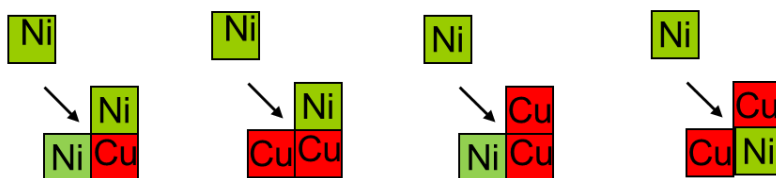
### 3. Приложение на експериментално получените зависимости от съотлагането на Ni и Cu като основа за създаване на компютърни модели.

При съотлагане на два вида метални йони основно се приема, че по-благородният метал, в случая Cu, се отлага в условия на дифузионен контрол (DL), докато металните йони от другият вид, в случая Ni, се отлагат в условия на кинетичен контрол (KL). На **Фиг. 55** е представено едновременното отлагане на два вида частици, условно наречени Cu и Ni, като ние ще ги направим различни, приемайки различни правила за отлагането им. В рамките на модела дифузионните им отнасяния са неразличими.



**Фигура. 55** Качествено представяне на съотлагане на два вида частици, условно приети за Cu и Ni в съотношение 1:2 **а)**, като на **б)** е показана увеличена оградената област от **а)**.

Изграждайки модела се придържаме към общоприетата представа, че в режим на DL кинетиката протича мигновено. Така достатъчно условие дифундираща Cu частица да се присъедини към растящия клъстер е да бъде най-близък съсед, дори и на една Cu частица от кластера, като ние сме приели допълнително, че Cu не се отлага върху Ni. От друга страна приемаме, че проявление на режима на KL е условието частица Ni да се присъедини към клъстера в т.н. “кинк” позиция, образувана от кои да е две частици (**Фиг. 56**).



**Фигура 56.** “Кинк” позиция, образувана от кои да е две частици

Представеният модел е валиден за плътности тока, при които никелът все още се отлага в кинетичен режим. С увеличаване на плътността на тока, никелът неизбежно преминава в дифузионен режим на отлагане, което засилва разгледаната в **Точка 2.2**



тенденция двата метала да се отлагат под формата на чисти фази Cu и Ni, което пък оправдава направеното по-горе моделно допускане, че Cu се отлага само върху Cu.

#### **4. Приложение на Ni-Cu сплавите като елемент от трикомпонентни системи**

Изследванията ни върху Ni-Cu системата допринасят не само за моделиране отлагането на двойни сплави [95] - установените зависимости са използвани при получаването на трикомпонентни сплави и тяхното приложение като каталитичен материал за реакцията на отделяне на водород (POB).

Тук са представени резултати, свързани с приложението на Ni-Cu сплавите в трикомпонентните системи Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu. На основа натрупания опит по отношение на факторите, влияещи при формирането на двукомпонентната система Ni-Cu, електрохимично са отложени сплави с кобалт и молибден от целево разработени електролити. Електрокаталитичната активност спрямо POB на сплавите е изследвана в 6M KOH с цел практическото им приложение.

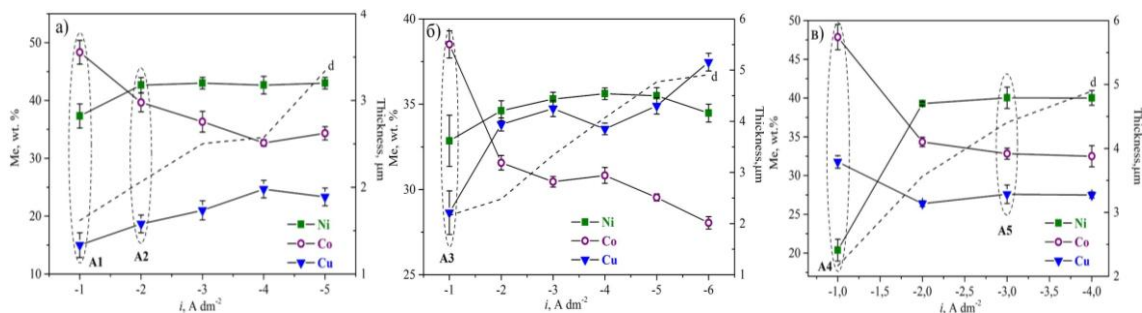
#### **4.2. Получаване на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития.**

От проведеният рентгено – флуоресцентен анализ на трикомпонентни покрития, отложени в Хъл клетка, бяха определени концентрациите и плътностите на тока, при които се получават Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития с различен състав. Всички процеси на отлагане бяха проведени в триелектродната клетка, състояща се от: работен електрод – месингови пластини с работна площ  $0.02 \text{ dm}^2$ ; противоелектрод - платинизирана Ti мрежа; сравнителен електрод – Ag/AgCl ( $E^0 = 210.6 \text{ mV vs SHE}$ ). Триелектродната клетка беше свързана към галваностат/потенциостат Gamry (версия 6.25).

##### **4.2.1 Получаване на Ni-Co-Cu покрития.**

За получаване на Ni-Co-Cu електроди бяха използвани Електролити IX и X, Таб. 2. Използван беше галваностатичен режим при плътности на тока от -1 до -5  $\text{A dm}^{-2}$  за 10 мин., при стайна температура и 40°C.

Увеличението на плътността на тока води до получаване на богати на никел покрития, чието съдържание варира в широки граници. Това съдържание се запазва почти постоянно между плътности на тока от -2 до -5  $\text{A dm}^{-2}$ , независимо от концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  в електролита и температурата (Фиг. 58). Увеличеното съдържание на кобалт в покритията, особено при ниските плътности на тока (-1  $\text{A dm}^{-2}$ ) и сравнително ниската му концентрация в електролита в сравнение с никеловите йони, се дължи на неговото аномално отлагане.



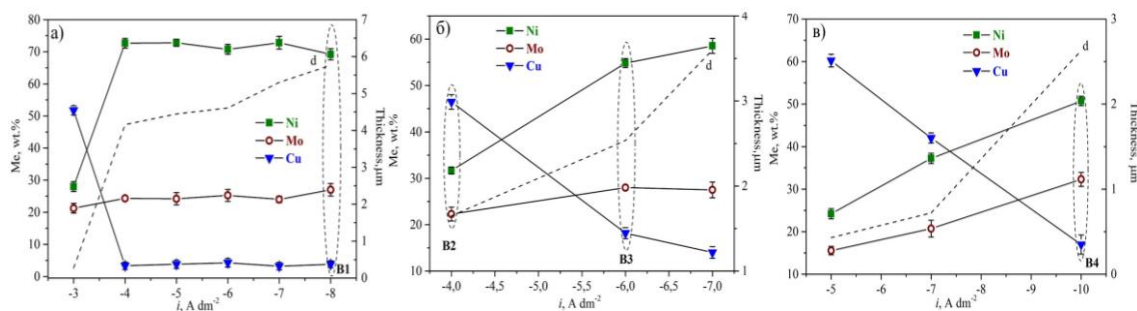
**Фигура 58.** Зависимост на елементния състав в Ni-Co-Cu покрития от плътността на тока, концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  йони в електролита и температурата: **а)** Електролит IX при стайна температура; **б)** Електролит X при стайна температура; **в)** Електролит X при 40°C

Наблюдава се връзка между съдържанието на Co и Cu от плътността на тока (Фиг. 58 а и б), т.е. увеличението на съдържанието на единия от компонентите в сплавта води до понижаване съдържанието на другия и обратното. Това поведение се променя с увеличение на температурата (Фиг. 58 в), където и двата компонента намаляват съдържанието си в сплавта при увеличение на плътността на тока от -1 до -2  $\text{A dm}^{-2}$ . След тази стойност съставът на сплавите се запазва почти постоянен, което може да обясни незначителното изменение на потенциала с плътността на тока, представено на Фиг. 57. Подобно поведение на компонентите в зависимост от плътността на тока, температурата и pH на разтвора е установено от Singh и сътрудници [96], въпреки по-високите концентрации на никеловите и кобалтови йони както и по-ниската концентрация на медния сулфат (от порядъка на  $1\text{ g L}^{-1}$ ).

#### 4.2.2 Получаване на Ni-Mo-Cu покрития.

За получаване на Ni-Mo-Cu сплавни покрития бяха използвани Електролити XI, XII и XIII, при постоянна плътност на тока от -3 до  $-8\text{ A dm}^{-2}$ , при стайна температура и при 40°C.

Данните за разпределението на металите в Ni-Mo-Cu покритията показват, че концентрацията на медните йони в електролита и плътността на тока оказват влияние както върху съотношението на никела и медта, така и върху дебелината на покритията (Фиг. 60). Съдържанието на Mo се променя от около 15 до 20 тег. % в зависимост от приложената плътност на тока и концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  йони в електролита (Фиг. 60 а и б). Известно е, че Mo не може да бъде съотложен с мед, а само с металите от групата на желязото, които индуцират неговото отлагане [1].



**Фигура 60.** Зависимост на елементния състав в Ni-Mo-Cu покрития от плътността на тока, концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  йони в електролита и температурата: **а)** Електролит **XI** при стайна температура; **б)** Електролит **XII** при стайна температура; **в)** Електролит **XIII** при  $40^\circ\text{C}$

Резултатите показват, че с увеличаване на плътността на тока съдържанието на никел и молибден в покритията се увеличава (**Фиг. 60 б и в**). Най-голямо увеличение на молибдена в сплавта се наблюдава при  $40^\circ\text{C}$  (**Фиг. 60 в**). Както вече бе споменато в **Точка 1.2** на настоящата глава, увеличаването на температурата улеснява отлагането на мед и никел. От подобни електролити медта се отлага в дифузионен режим. В случая концентрацията на медните йони е по-ниска с около 2 порядъка от никеловите. Увеличаването на плътността на тока (след  $-5 \text{ A dm}^{-2}$ ) води до все по-голямо изчерпване на медните йони в близост до катода, т.е. до намаление съдържанието на мед в покритието и съответно до увеличаване на никела, а от там и на молибдена. Подобна тенденция се наблюдава и при останалите случаи, като за електролита с  $0.008\text{M}$  концентрация на  $\text{Cu}^{2+}$  йони (**Фиг. 60 а**), съдържанието на мед се запазва постоянно около 2 тег. % след  $-4 \text{ A dm}^{-2}$

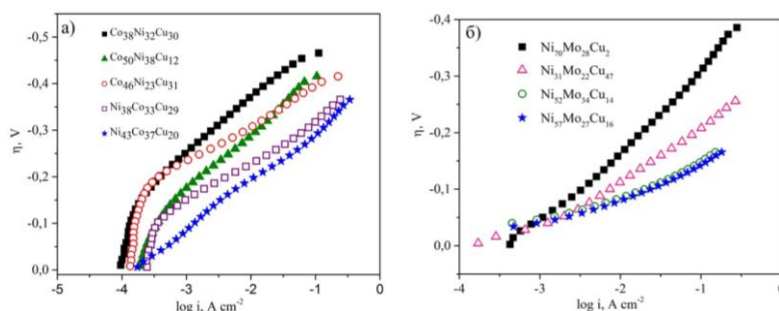
#### 4.3 Електрокаталитична активност на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития спрямо РОВ в 6М КОН.

Всички състави от Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu сплави представени на **Фиг. 58** и **60** бяха тествани чрез поляризационни криви за електрокаталитична активност по отношение на РОВ. Селектирани сплави от системите Ni-Co-Cu (A1-A5) и Ni-Mo-Cu (B1-B4), отразяващи най-добрите и най-лоши резултати са представени на поляризационните зависимости на **Фиг. 61**. Сврхнапрежението е изчислено спрямо обратимия потенциал на водорода в 6М КОН ( $E=-1.083 \text{ V}$ ).

Електрокаталитичната активност на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития с различен състав спрямо РОВ беше изследвана в триелектродна клетка свързана с Потенциостат / Галваностат Gamry (version 6.25). Измерванията бяха проведени по метода на Linear Sweep Voltammetry със скорост на сканиране  $0.1 \text{ mV/s}$  в посока към по-положителни стойности на потенциала в 6М КОН, при стайна температура. За противоелектрод беше използвана Ti-Pt мрежа, за сравнителен електрод – Ag/AgCl. Всяко измерване

продължава до получаване на две последователни поляризационни криви с разлика не по-голяма от 1-2 mV.

Съпротивлението на прехода на електрони и капацитета на двойния електричен слой на покритията показали най-добра и най-лоша каталитична активност спрямо РОВ бяха изследвани по метода на електрохимичния импеданс (EIS). Измерванията бяха проведени в потенциостатичен режим при честоти от 100 000Hz до 0.01Hz. За противоелектрод беше използвана Ti-Pt мрежа, а за сравнителен електрод – Ag/AgCl.



**Фигура 61.** Поляризационни криви на **а)** системата Ni-Co-Cu и **б)** системата Ni-Mo-Cu

На **Фиг. 61 а** са представени поляризационните зависимости на Ni-Co-Cu сплави с различен компонентен състав. Наблюдава се връзка между съдържанието на мед в покритията и свръхнапрежението. Увеличението на съдържанието на мед в сплавите води до повишаване на свръхнапрежението.

Данните от **Таб. 14** показват промяна на Тафеловия наклон ( $b_1$  при  $i < 10 \text{ mA cm}^{-2}$  и  $b_2$  при  $i > 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) Промяната на Тафеловият наклон може да се дължи на редица фактори. Едно от обясненията е свързано с промяна на механизма на реакцията. Ако стадия на абсорбция на водород (реакция на Фолмер) е скоростопределящ, Тафеловият наклон е около 116 (120) mV/dec при 20°C. Ако стадият на електрохимична десорбция е скоростопределящ (реакция на Хейровски) то Тафеловият наклон е около 40 mV/dec и 30 mV/dec, когато скоростопределящ стадий е химичната десорбция (реакция на Тафел) [97].

Присъствието на фин окисен филм увеличава стойността на Тафеловият наклон. Тъй като окисният филм е полупроводник, неговата електронна проводимост е пониска, отколкото проводимостта на чистия метал, т.е. електронният трансфер ще бъде затруднен, което води до увеличаване на Тафеловият наклон. Поради тази причина стойностите на Тафеловите наклони в **Таб. 14** са завишени.

**Таблица 14.** Параметри получени при анализа на поляризационните криви от **Фиг. 61 а**

Сплави	b1 mV dec <sup>-1</sup>	b2 mV dec <sup>-1</sup>	$\eta_{100}$ mV
A2-Ni <sub>43</sub> Co <sub>37</sub> Cu <sub>20</sub>	144	94	-288
A5-Ni <sub>38</sub> Co <sub>33</sub> Cu <sub>29</sub>	79	103	-317
A4-Co <sub>46</sub> Ni <sub>23</sub> Cu <sub>31</sub>	70	91	-396
A1-Co <sub>50</sub> Ni <sub>38</sub> Cu <sub>12</sub>	113	142	-414
A3-Co <sub>38</sub> Ni <sub>32</sub> Cu <sub>30</sub>	117	117	-465

Така например, наклоните за сплав А2 отговарят на 144 mV/dec и 94 mV/dec, съответстващи на реакциите на Фолмер и Хейровски. Кобалтовите сплави А3 и А1 с различно съдържание на мед се характеризират с наклони 117 mV/dec и 113, 142 mV/dec, съответно, отговарящи на реакцията на Фолмер. За останалите сплави А4 и А5 по-вероятният механизъм е на Хейровски. Многообразието на сплавите за тази система е причина за смяна на механизмите на отделяне на водород. За разлика от алкалната среда, в кисела среда стойността на наклона на Тафел е в рамките на 102-138 mV.dec<sup>-1</sup> за сплави Cu-Co-Ni отговаря на механизма на Фолмер – Хейровски като скоростопределяща е реакцията на Фолмер [76].

Стойността на свръхнапрежението при фиксирана стойност на плътността на тока за дадена реакция е критерий за каталитичната активност на електродния материал, т.е. колкото тази стойност е по-малка, толкова материалът е по-добър катализатор. Резултатите в **Таб. 14** показват, че най-ниска стойност на свръхнапрежението  $\eta_{100}$  (при  $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) за реакцията на отделяне на водород е -288 mV за Ni<sub>43</sub>Co<sub>37</sub>Cu<sub>20</sub> сплав. Подобен резултат са получили Wang и сътрудници [71] като са определили стойността на свръхнапрежението от -0.318V за сплавта Co<sub>32.04</sub>Ni<sub>32.99</sub>Cu<sub>34.97</sub>. Според тях увеличаване на съдържанието мед от 35 тег.% на 78 тег.% предизвиква повишение на свръхнапрежението, т.е. влошава се каталитичната активност на покритията. Данните за свръхнапрежението от **Таб. 14** потвърждават тази тенденция дори в по-ниски граници за съдържанието на мед. От друга страна, пониското количество на мед в сплавта също повишава свръхнапрежението на реакцията, т.е. влошава каталитичната активност.

Тафелови зависимости за системата Ni-Mo-Cu (**Фиг. 61 б**) показват, че електрокаталитичната активност на този вид сплави силно зависи от съотношението на компонентите в нея. От изследваните Ni-Mo-Cu сплави бе установено, че с най-добри каталитични свойства спрямо реакцията на отделяне на водород са тези сплави, при които съдържанието на мед е около 15 тег. %.

**Таблица 15.** Параметри получени при анализа на поляризационните криви от **Фиг. 61 б**

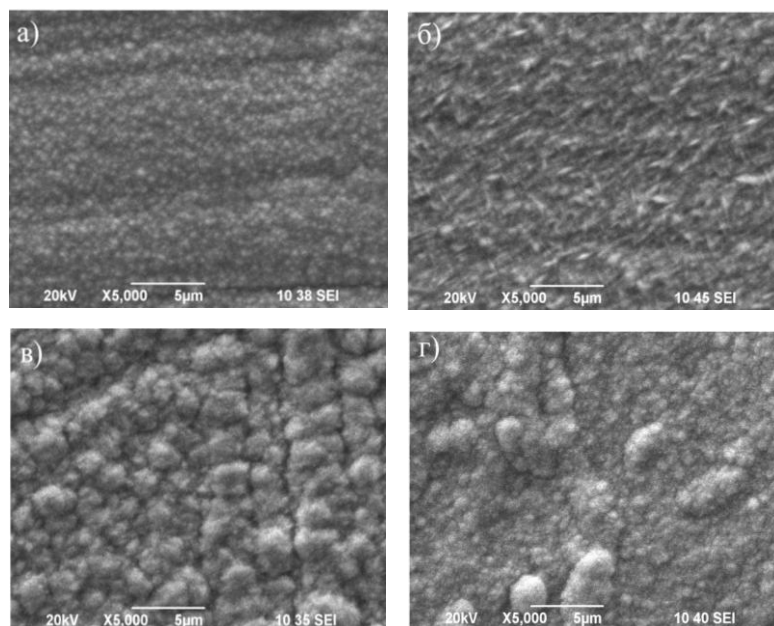
Сплави	b1 mV dec <sup>-1</sup>	b2 mV dec <sup>-1</sup>	$\eta_{100}$ mV
B3-Ni <sub>57</sub> Mo <sub>27</sub> Cu <sub>16</sub>	14	56	-142
B4-Ni <sub>52</sub> Mo <sub>34</sub> Cu <sub>14</sub>	15	59	-148
B2-Ni <sub>31</sub> Mo <sub>22</sub> Cu <sub>47</sub>	38	94	-207
B1-Ni <sub>70</sub> Mo <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub>	96	144	-308

Данните за Тафеловите наклони от **Таб. 15** потвърждават, че сплавта Ni<sub>58</sub>Mo<sub>27</sub>Cu<sub>16</sub> показва най-добра каталитична активност по отношение на РОВ, характеризираща се с най-ниски наклони и стойност на свръхнапрежението -0.142 mV (измерено при 100 mA cm<sup>-2</sup>). При нея се забелязва промяна на механизма от Тафел за първия регион към Хейровски за втория регион. Сплавите съдържащи мед повече от 20 тег. % са неустойчиви при многократно циклиране в областта на отделяне на водород и се характеризират с частично или пълно разтваряне по време на процеса.

#### **4.4 Физично охарактеризиране на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu катализатори.**

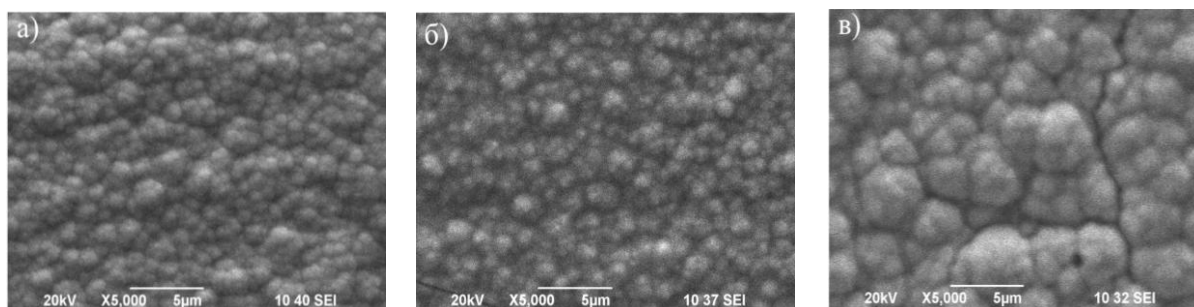
##### **4.4.1 Морфологична характеристика**

Направеният SEM анализ не установи съществена разлика в морфологиите на двете системи Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu преди и след РОВ. Поради тази причина в настоящата дисертация са представени селектирани изображения на повърхността след процеса на отделяне на водород.



**Фигура 62.** SEM изображенията на електроотложени Ni-Co-Cu сплави: **а)** A3-Co<sub>38</sub>Ni<sub>32</sub>Cu<sub>30</sub>; **б)** A4-Co<sub>46</sub>Ni<sub>23</sub>Cu<sub>31</sub>; **в)** A5-Ni<sub>38</sub>Co<sub>33</sub>Cu<sub>29</sub>; **г)** A2-Ni<sub>43</sub>Co<sub>37</sub>Cu<sub>20</sub> след РОВ в 6М КОН

Резултатите от SEM изображенията на морфологията на Ni-Co-Cu сплавите показали най-лоша и най-добра каталитична активност за РОВ са представени на **Фигура 62**. Вижда се, че видът на морфологията зависи от съотношението на металите в покритията. Обогаляването на сплавта с кобалт променя морфологията от ситнозърнеста (**Фиг.62 а**) към типично вретеновидна за кобалта морфология (**Фиг.62 б**). Богатите на никел сплави се характеризират с неговата типична глобуларна морфология като размерът на зърната силно се влияе от съотношението Cu/Co (**Фиг. 62 в и г**)

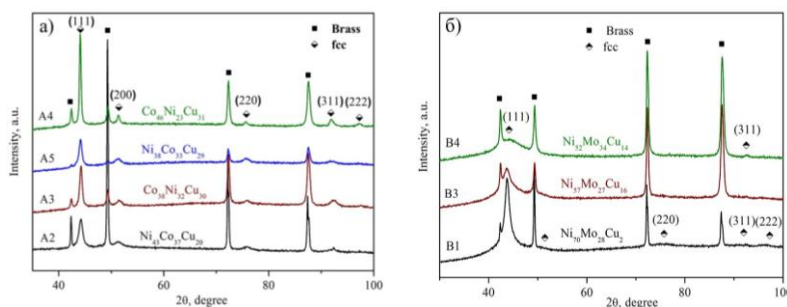


**Фигура 63.** SEM изображенията на електроотложени Ni-Mo-Cu сплави: **а)** B1-Ni<sub>70</sub>Mo<sub>28</sub>Cu<sub>2</sub>; **б)** B4-Ni<sub>52</sub>Mo<sub>34</sub>Cu<sub>14</sub>; **в)** B3-Ni<sub>57</sub>Mo<sub>27</sub>Cu<sub>16</sub>; след РОВ в 6М КОН

SEM изображения на Ni-Mo-Cu сплави показали най-лоша и най-добра каталитична активност за РОВ са представени на **Фиг. 63**. Покритията се характеризират с глобуларен тип морфология като с увеличаване съдържанието на медта в сплавта се наблюдава увеличение в размера на глобулите и поръзността.

#### 4.4.2 XRD анализ

XRD рентгенограмите на получените Ni-Co-Cu покритията са представени на **Фиг. 64 а**. Освен дифракционните пикове на покритията, допълнително се регистрират и по-тесните пикове на месинговата подложка.



**Фигура 64.** XRD спектрограми на **а)** Ni-Co-Cu сплави и **б)** Ni-Mo-Cu сплави

Проведения XRD анализ показва, че всички покрития имат fcc структура с преференциално [111] ориентиране, като дифракционните пикове са преместени към

по-ниски  $2\theta$  ъгли спрямо позициите на чист fcc-Ni и fcc-Co и към по-високи спрямо чиста мед. Това се дължи на вграждането на по-големите атоми на Co и Cu в кристалната решетка, т.е. на образуването на fcc твърди разтвори, в резултат на което параметърът на кристалната решетка има стойности  $a_{fcc-Co} < a_{Ni-Co-Cu} < a_{Cu}$  като  $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$ ,  $a_{fcc-Ni} = 3.524 \text{ \AA}$ ,  $a_{fcc-Co} = 3.545 \text{ \AA}$ . (Таб. 16).

**Таблица 16.** Решетъчна константа и размери на кристали при Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития

Слави	Решетъчна константа, $\text{\AA}$	Кристален размер, nm
A2-Ni <sub>43</sub> Co <sub>37</sub> Cu <sub>20</sub>	3.5539(6)	11
A5-Ni <sub>38</sub> Co <sub>33</sub> Cu <sub>29</sub>	3.5597(6)	12
A4-Co <sub>46</sub> Ni <sub>23</sub> Cu <sub>31</sub>	3.5546(4)	22
A3-Co <sub>38</sub> Ni <sub>32</sub> Cu <sub>30</sub>	3.5520(7)	16
B1-Ni <sub>70</sub> Mo <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub>	3.5861(3)	9
B3-Ni <sub>57</sub> Mo <sub>27</sub> Cu <sub>16</sub>	3.5949(7)	7
B4-Ni <sub>52</sub> Mo <sub>34</sub> Cu <sub>14</sub>	3.5420(2)	3

Тази тенденция е още по-силно изразена при Ni-Mo-Cu покритията (Фиг. 64 б). Добавянето на молибден води и до силно разширяване на дифракционните пикове, което се дължи на по-малкия размер на кристалитите, както и на частично аморфизиране на покритията при голямо количество молибден, резултат наблюдаван и при други изследователи [98]. Относително по-малкият параметър на кристалната решетката при покритието с най-много Mo се обяснява с вграждането на голямата част от молибдена в аморфната фаза. Размерът на кристалитите е значително по-малък от тези на Ni-Co-Cu покритията.

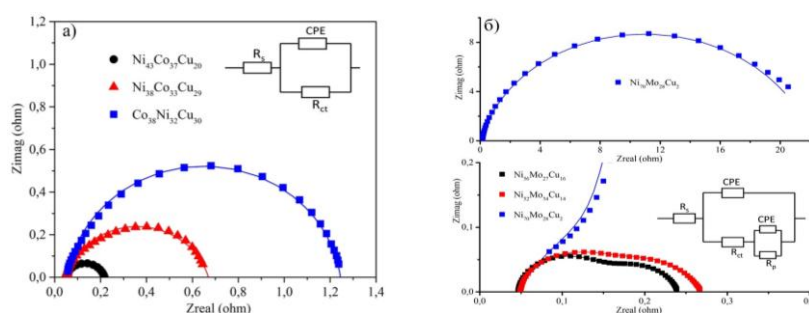
#### 4.5. Електрохимичен импеданс

Импедансните изследвания осигуряват допълнителна информация относно кинетиката на РОВ. Приложени са еквивалентни схеми за моделиране на процеса, използващи CNLS метод за определяне на импедансните спектри [88]. На Фиг. 65 са представени импедансни изследвания за Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития при -1.4V и -1.2V свръхнапрежения, съответно. Всички спектрите на Ni-Co-Cu покритията описват един полукръг, съответстващ на един електрохимичен процес с една времева константа (Фиг. 65 а). Електролитното съпротивление е отбелязано като  $R_s$ , съпротивлението на прехода е отбелязано като  $R_{ct}$ , CPE константен фазов елемент е използван вместо капацитета на двойния слой  $C_{dl}$ . Импедансът на CPE е  $Z_{CPE} = [T(i\omega^n)]^{-1}$ , където  $T$  е капацитивен параметър (в  $Fs^{n-1} \text{ cm}^{-2}$ ),  $\omega$  е ъгловата честота (в  $\text{rad sec}^{-1}$ ) и  $n$  е константен фазов експонент ( $0 \leq n \leq 1$ ) отразяващ отклонението от идеалния капацитет [99].



Връзката между средния капацитет на двойния слой  $C_{dl}$  и  $T$  е определена чрез равенството  $C_{dl} = T^{1/n}(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{-1/n}$  [99,100].

Импедансният спектър на Ni-Mo-Cu сплави показва два припокриващи се полукръга (Фиг. 65 б). За покритието  $Ni_{70}Mo_{28}Cu_2$  високочестотният полукръг е свързан с природата на електрода, защото не се променя със свръхнапрежението. Нискочестотният полукръг показва Фарадеева реакция на отделяне на водород. При последните две Ni-Mo-Cu покрития високочестотният и нискочестотният полукръг отговарят на Фарадеева реакция на отделяне на водород и адсорбция, съответно. В еквивалентната схема показана на Фиг. 65 б ( $R_1CPE_1$ ) характеризират високочестотните процеси, а ( $R_2CPE_2$ ) описват нискочестотните процеси.



**Фигура 65.** Импедансни измервания за РОВ в 6М КОН на а) Ni-Co-Cu покрития при -1.4V vs Ag/AgCl и б) Ni-Mo-Cu при -1.2V vs Ag/AgCl

Определянето на стойността на  $C_{dl}$  дава възможност да се изчисли реалната площ ( $f$ -фактор на повърхностна грапавост) и вътрешната активност на сплавите. Реалната повърхност ( $A_{real}$ ) на електродите е определена чрез сравнение на средната стойност на капацитета на двойния слой на сплавта със стойността на капацитета на двойния слой на идеално гладка повърхност ( $20 \mu F cm^{-2}$  за Ni [101]). Факторът грапавост може да бъде изчислен като  $f = A_{real}/A_{geometric}$ , където  $A_{geometric}$  е геометричната площ.

Резултатите от Импедансните измервания са представени в Таб. 17 и 18.

**Таблица 17.** Параметри получени от импедансните спектри при -1.4V vs Ag/AgCl на Ni-Co-Cu покрития, фактор на повърхностна грапавина и плътност на тока при свръхнапрежение -150 mV, получени от Тафеловите криви (Фиг. 61 а) нормализирани спрямо повърхността

Сплав	$R_{ct}$ , $\Omega cm^2$	$C_{dl}$ , mF	$f$	$i(\eta_{150})/f$ , $\mu A cm^{-2}$
A2-Ni <sub>43</sub> Co <sub>37</sub> Cu <sub>20</sub>	0.334	3.17	80	42.7
A5-Ni <sub>38</sub> Co <sub>33</sub> Cu <sub>29</sub>	1.242	1.58	40	23.7
A3-Co <sub>38</sub> Ni <sub>32</sub> Cu <sub>30</sub>	2.378	0.5	12.5	16

Увеличаването на съдържанието на мед в Ni-Co-Cu покрития за сметка на никела води до увеличаване на размера на кристалите, по – високо съпротивление на прехода ( $R_{ct}$ ), намаляване на капацитета на двойния слой ( $C_{dl}$ ) и следователно до намаляване на повърхностната площ както и до намаляване на електрохимичната активност (**Таб. 17**). Покритието  $Ni_{43}Co_{37}Cu_{20}$  показва най-висока вътрешна активност, което е индикация за синергизъм между никела и кобалта.

**Таблица 18.** Параметри получени от импедансните спектри при  $-1.2V$  vs Ag/AgCl на Ni-Mo-Cu покрития, фактор на повърхностна грапавост и плътност на тока при свръхнапрежение  $-150$  mV, получени от Тафеловите криви (**Фиг. 61 б**) нормализирани спрямо повърхността

Сплав	$R_{ct}$ , $\Omega\text{ cm}^2$	$C_{dl}$ , mF	f	$i(\eta_{150})/f$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$
V3- $Ni_{58}Mo_{27}Cu_{16}$	0.228	228	5700	21.5
V4- $Ni_{52}Mo_{34}Cu_{14}$	0.250	216	5400	19.7
V1- $Ni_{70}Mo_{28}Cu_2$	45.2	2.25	112.5	72.6

В Ni-Mo-Cu електроди, Mo и Cu се увеличават за сметка на никела, което води до драстично намаляване на  $R_{ct}$  и увеличение на капацитета на двойния слой с два порядъка, т.е. по-голяма повърхност (**Таб. 18**). Присъствието на големи пори в проба V3 (**Фиг. 63 в**) вероятно е причината за по-голяма повърхност в сравнение с проба V4, която показва по-малък размер на кристалите (**Фиг. 64 б, Таб. 16**). Въпреки привидно идентичната морфология на проби V1 и V4 (**Фиг. 63 а и б**), те значително се различават в структурно отношение, защото едната е аморфна, а другата – кристална (**Фиг. 64 б**). Това предполага различие в повърхността, което е в съответствие с резултатите от EIS. Сплав V1 се характеризира с  $R_{ct}$  близо два порядъка по-голям в сравнение с проби V3 и V4 (**Таб. 18**). По-високата вътрешна каталитична активност на V1 най-вероятно се дължи на синергизма между никела и молибдена (съдържанието на мед е твърде малко). Геометричният фактор играе решаваща роля в по-добрата каталитична активност при Ni-Mo-Cu системата. Получените резултати от EIS са в съответствие с поляризационните измервания и доказват ефективността на изследваните трикомпонентни сплави спрямо реакцията на отделяне на водород. Молибденовите сплави имат по-добра каталитична активност в сравнение с кобалтовите, но по отношение на тяхната стабилност след определен брой цикли, повечето от тях се разтварят. Данните от **Таблицы 17 и 18** показват, че най-добра каталитична активност за РОВ притежават сплави със състав  $Ni_{43}Co_{37}Cu_{20}$  и  $Ni_{57}Mo_{27}Cu_{16}$ . Тези материали биха могли да намерят приложение в практиката като катализатори за генериране на водород.

## VI. ИЗВОДИ

1. Изследвано е влиянието на началната концентрация на никелови и медни йони в електролита, температурата, плътността на тока и вида на анода (разтворим, неразтворим) и катода (точков, планарен) върху морфологията и елементния състав при електрохимичното отлагане на Ni-Cu сплави далеч от равновесие. Установено е, че независимо от условията медта се отлага преимуществено в конвексните части на покритията, докато никелът доминира в конкавните области. Това поведение се счита за резултат от дифузионно - ограничения режим на отлагане на медта и кинетично-ограничения режим на отлагане на никела.
2. Изследвано е влиянието на концентрацията на никеловите йони и ниски стойности на плътността на тока ( $1$  и  $2 \text{ A dm}^{-2}$ ) върху елементния и фазов състав както и върху морфологията на електрохимично отложени Ni-Cu сплави. Резултатите показват различно разпределение на никела по височина на пробата.
3. Увеличаването на плътността на тока (от  $1$  на  $2 \text{ A dm}^{-2}$ ) от една страна води до повишаване съдържанието на никел в сплавта и намаляване размера на кристалитите, а от друга до нарастване на грапавостта, предизвиквайки типичен дендритен растеж при ниската концентрация на никеловите йони в електролита.
4. Увеличението на концентрацията на никеловите йони предизвиква изглаждане на повърхността и нарастване съдържанието на никел в сплавта при  $1 \text{ A dm}^{-2}$ , докато при  $2 \text{ A dm}^{-2}$  дендритната морфология се променя в карфиоловидна.
5. При високи плътности на тока са установени осцилации на свръхнапрежението с плътността на тока, които кореспондират със съдържанието на Cu в богатия на Cu твърд разтвор.
6. Установено е, че разположението на електрода (вертикално или хоризонтално) влияе върху морфологията на Ni-Cu покрития, но не предизвиква промяна в елементното разпределение, т.е. медта преобладава в конвексните, а никелът в конкавните области.
7. Резултатите от експерименталните изследвания на електроотлагане на никел и мед в широк диапазон от условия, служат като основа при създаването на компютърни модели симулиращи процесите на съотлагане на елементи с различни механизми на отлагане.

8. Каталитичната активност на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu сплави с различен състав е изследвана чрез поляризационни криви и импедансни измервания:

- Увеличеното съдържание на мед в Ni-Co-Cu покрития води до нарастване стойността на свръхнапрежението и  $R_{ct}$  и намаление на  $Cdl$ . Като резултат каталитичната активност се понижава. Оптималното количество мед в тези сплави, осигуряващо най-добра каталитична активност е около 20 тег. %.
- За Ni-Mo-Cu системата високата температура причинява аморфизация на сплавите чрез увеличаване на съдържанието на Mo. Увеличаването на Mo и Cu в покритията драстично намалява  $R_{ct}$  и увеличава капацитета на двойния слой с 2 порядъка. Прекомерното съдържание на мед в покритията има обратен ефект – намалява електродната активност. Оптималното съдържание на мед в тези сплави е около 15 тег. %.

## VII. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Извършено е първо по рода си по обхватност изследване в широк диапазон от условия, влияещи на процеса на електроотлагане на никел и мед, което доказва, че медта се отлага преимуществено в конвексните части на покритията, докато никелът доминира в конкавните области. Тази закономерност се свързва с дифузионно - ограничения механизъм на отлагане на медта и кинетичния контрол при отлагане на никела и е в основата на създаден компютърен модел.
2. Доказано е, че вариациите на свръхнапрежението с плътността на тока се корелират със съдържанието на Cu в богатия на Cu твърд разтвор.
3. За голям интервал от стойности на плътността на тока е показано, че покритието се състои от два различни твърди разтвори на двата елемента, като при крайните стойности на тока ( $12 \text{ A dm}^{-2}$ ) двата метала практически се отлагат в самостоятелни фази.
4. Електрохимично са получени тройни сплави на основа NiCu с Co и Mo и са определени  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{37}\text{Cu}_{20}$  и  $\text{Ni}_{57}\text{Mo}_{27}\text{Cu}_{16}$  като съставите с най-добра електрокаталитична активност за РОВ в алкална среда, които могат да намерят приложение за производство на водород.

## **VIII. ПУБЛИКАЦИИ НА НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ПО ТЕМАТИКАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

1. D. Goranova, G. Avdeev and R. Rashkov, “Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys, Surf. Coat. Technol. 240 (2014) 204-210
2. D. Goranova, R. Rashkov, G. Avdeev, and V. Tonchev, Electrodeposition of Ni–Cu alloys at high current densities: details of the elements distribution, J. Mater. Sci. 51 (2016) 8663-8673
3. D. Goranova, E. Lefterova, R. Rashkov, Electrocatalytic activity of Ni-Mo-Cu and Ni-Co-Cu alloys for hydrogen evolution reaction in alkaline medium, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 28777-28785

## **IX. УЧАСТИЯ В НАУЧНИ МЕРОПРИЯТИЯ**

1. Участие с устен доклад на тема: “Модифициран модел на дифузионно-контролирана агрегация: Ролята на коефициента на прилепване  $K_{stick}$ ”, с автори Д. Горанова и В. Тончев, на IV-ти Пролетен семинар на докторанти и млади учени от БАН “Интердисциплинарна химия” 15-17 април 2011г.
2. Участие с постер на тема “ Growth instabilities and pattern formation in complex systems far from equilibrium: Electrodeposition of Ni-Cu alloys”, с автори Д. Goranova, R. Rashkov, на III-ти Национален кристалографски симпозиум, Музей Земята и хората, град София, 3-5 октомври 2011г.
3. Участие с устен доклад на тема: „Изследване на морфологичните особености и състав на електрохимично получени Ni-Cu дендрити” с автори Д. Горанова и Р. Рашков, на Първи научен семинар за млади учени и докторанти от ИФХ-БАН, проведен на 5-6 април 2012г.
4. Участие с устен доклад на тема: “Изследване на морфологичните особености и състав на електрохимично получени Ni-Cu дендрити” с автори Д. Горанова и Р. Рашков, на V-ти Пролетен семинар за докторанти и млади учени от БАН-Интердисциплинарна химия, проведен на 20-22 април 2012г.
5. Участие с устен доклад на тема: „Влияние на условията върху морфологията и състава на електрохимично получени Ni-Cu дендрити” с автори Д. Горанова и Р. Рашков, на XI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, проведена на 14-16 май 2012, ФХФ - СУ, София.
6. Участие с постер на тема: „Electrodeposition of Ni-Cu alloy. Morphological characterization” с автори Д. Goranova, R. Rashkov, на Софийски електрохимични дни, 10-13 декември 2012, ИЕЕС - БАН.
7. Участие с устен доклад на тема: „Получаване и охарактеризиране на Ni-Cu сплави” с автори Д. Горанова и Р. Рашков, на Втора младежка сесия за млади учени и докторанти от ИФХ-БАН, проведена на 9-11 април 2013г. В ИФХ-БАН

8. Участие с устен доклад на тема: “Електроотлагане на NiCu сплави: скорост на растеж” с автори Д. Горанова и Р. Рашков на Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти – 13-15 май 2014, ИФХ-БАН
9. Участие с постер на тема: Определяне на дифузионните коефициенти на Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> йони” с автори Д. Горанова и Р. Рашков на III Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти – 13-15 май 2014, ИФХ-БАН
10. Участие с постер на тема: „Influence of the electric field on the morphology and composition of the electrodeposited Ni-Cu dendritic coatings” с автори D. Goranova, R Rashkov на 16th International conference “Materials, methods and Technologies” – 11-14 юни 2014г. Елените, България
11. Участие с постер на тема: “Ahead –aside aggregation (AAA) model: Towards modelling the electrodeposition of Ni–Cu alloys” с автори D. Goranova, R Rashkov A. Kolevski, V. Tonchev на V<sup>th</sup> National Crystallographic Symposium with International Participation 25-27 септември 2014г. ХТМУ- София.
12. Участие с постер на тема: “The growth rate dependence on the overvoltage during electrodeposition of Ni-Cu alloys” с автори D. Goranova, R Rashkov на Научна конференция с международно участие, посветена на 70 – годишнината на СУБ и деня на народните будители – Русенски университет “Ангел Кънчев”, Филиал – Разград 31 октомври – 1 ноември 2014г.
13. Участие с постер на тема: “Electrochemical obtained of NiCoCu and NiMoCu alloys as catalysts for the hydrogen generation: Primary studies” с автори D. Goranova, R Rashkov на Ninth National Conference on Chemistry “Science and Technology for Better life”, 29 септември – 1 октомври 2016г. ФХФ – СУ, София.
14. Участие с постер на тема: “Начални изследвания върху системите NiMoCu и NiCoCu относно каталитичната им активност спрямо реакцията на отделяне на водород (РОВ)” с автори Д. Горанова и Р. Рашков на Юбилейна младежка научна сесия Младите и химията, 8-9 ноември 2016г. ИИХ- БАН.
15. Участие с постер на тема: “Electrocatalytic activity of ternary Ni-Co-Cu and Ni-Mo-Cu alloys for hydrogen evolution reaction in alkaline area” с автори D. Goranova, R Rashkov на 12th International workshop on electrodeposited nanostructures, March 16-18, 2017 – Sofia, Bulgaria
16. Участие с устен доклад на тема: “Влияние на естествената конвекция върху процеса на отлагане на Ni-Cu сплави” с автори Д. Горанова и Р. Рашков на 6-ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 9-11 юли 2017г., Боровец