

Ing. ANDREA KELLENBERGER

**Studii asupra procesului de obținere
a electrozilor schelețați prin metoda pulverizării
termice și caracterizarea lor**

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducători științifici:

Prof.Dr.-Ing. AUREL IOVI

Prof.Dr.-Ing. WALTRAUT BRANDL

642.447
369 E

Timișoara

2004

CUPRINS

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1. METODE DE OBȚINERE A ELECTROZILOR SCHELETAȚI	6
1.1. CLASIFICAREA METODELOR DE OBȚINERE A ELECTROZILOR SCHELETAȚI.....	7
1.1.1. Metode mecanice.....	7
1.1.2. Metode electrochimice.....	11
1.1.2.1. Depunerea electrochimică a nichelului.....	12
1.1.2.2. Depunerea electrochimică a aliajului Ni-Zn.....	13
1.1.2.3. Depunerea electrochimică a nichelului cu alte metale tranziționale.....	16
1.1.2.4. Depunerea electrochimică compozită.....	19
1.1.3. Metode de pulverizare termică.....	22
1.1.4. Metode neconvenționale pentru obținerea electrozilor pe bază de nichel cu suprafață specifică mare.....	26
1.2. ACTIVAREA PRIN DIZOLVARE ALCALINĂ.....	27
CAPITOLUL 2. METODE DE CARACTERIZARE A ELECTROZILOR SCHELETAȚI	30
2.1. METODE DE INVESTIGARE A MORFOLOGIEI ȘI COMPOZIȚIEI SUPRAFETEI.....	31
2.1.1. Microscopie electronică.....	31
2.1.2. Microanaliză spectrală cu dispersie de energie (microanaliza EDX).....	34
2.1.3. Analiză difractometrică de raze X.....	37
2.2. METODE DE DETERMINARE A SUPRAFETEI SPECIFICE.....	37
2.2.1. Voltametrie ciclică.....	38
2.2.2. Spectroscopie electrochimică de impedanță.....	39

PARTEA EXPERIMENTALĂ	41
CAPITOLUL 3. OBȚINEREA ELECTROZILOR SCHELETAȚI PRIN TEHNICA PULVERIZĂRII TERMICE	42
3.1. MATERII PRIME ȘI MATERIALE.....	44
3.2. METODOLOGIA DE LUCRU.....	46
3.2.1. Prelucrarea substratului.....	48
3.2.2. Condiții de pulverizare.....	48
3.2.3. Activarea electrozilor.....	50
3.3. METODE DE ANALIZĂ.....	51
3.3.1. Microscopie electronică de scanning (SEM).....	51
3.3.2. Microanaliză spectrală cu dispersie de energie (EDX).....	52
3.3.3. Microscopie optică.....	52
3.3.4. Analiză difractometrică de raze X.....	52
3.3.5. Voltametrie liniară și ciclică.....	52
3.3.6. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	53
CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII	53
4.1. PRE-ELECTROZI OBȚINUȚI PRIN PULVERIZARE TERMICĂ ÎN ARC ELECTRIC.....	54
4.1.1. Structura pre-electrozilor.....	54
4.1.2. Compoziția pre-electrozilor.....	59
4.1.3. Influența condițiilor de pulverizare asupra structurii pre-electrozilor.....	61
4.1.4. Influența timpului de dizolvare asupra efectului de scheletare.....	62
4.1.5. Influența efectului de scheletare asupra proprietăților electrozilor.....	75
4.1.5.1. Determinarea factorului de rugozitate prin voltametrie ciclică.....	75
4.1.5.2. Determinarea factorului de rugozitate prin spectroscopie de impedanță.....	82
4.2. ELECTROZI OBȚINUȚI PRIN PULVERIZARE TERMICĂ ÎN FLACĂRĂ.....	92
4.2.1. Structura și compoziția electrozilor.....	92
4.2.2. Determinarea factorului de rugozitate.....	96

CAPITOLUL 5. APLICAȚII ALE ELECTROZILOR SCHELETAȚI.....	99
5.1. REACȚIA DE DEGAJARE A HIDROGENULUI.....	99
5.1.1. Metodologia de lucru.....	100
5.1.2. Rezultate și discuții.....	101
5.1.2.1. Studiul RDH prin voltametrie liniară.....	101
5.1.2.2. Influența temperaturii asupra RHD.....	106
5.1.2.3. Studiul RDH prin spectroscopie de impedanță electrochimică.....	111
5.2. ELECTROD INDICATOR NI-SCHELETAT-POLIANILINĂ PENTRU ANIONI.....	116
5.2.1. Obținerea electrodului Ni-scheletat-PANI.....	116
5.2.1.1. Metodologia de lucru.....	116
5.2.1.2. Rezultate și discuții.....	117
5.2.1.3. Morfologia filmelor de polianilină obținute electrochimic.....	123
5.2.2. Testarea electrodului Ni-scheletat-PANI.....	127
5.2.2.1. Metodologia de lucru.....	128
5.2.2.2. Rezultate și discuții.....	128
CONCLUZII.....	135
BIBLIOGRAFIE.....	147

INTRODUCERE

Tendențele actuale ale cercetărilor științifice, impuse de efectul de seră și de poluarea atmosferică în continuă creștere, se îndreaptă din ce în ce mai mult înspre dezvoltarea și aplicarea unor tehnologii nepoluante, precum și spre utilizarea unor purtători de energie „curați”.

În acest sens un accent deosebit s-a pus pe dezvoltarea electrochimiei, ca tehnologie nepoluantă, în pofida costurilor deocamdată ridicate ale proceselor electrochimice. Din ce în ce mai des se face apel la termenul de „electrochimie verde”.

O sursă de energie foarte atractivă este hidrogenul. În anul 1874 Jules Verne afirma: „Apa este combustibilul viitorului. Energia de mâine este apa, care poate fi descompusă prin intermediul energiei electrice. Elementele rezultate în urma descompunerii apei, hidrogenul și oxigenul, vor asigura nevoile energetice ale Pământului pe o perioadă de timp incalculabilă”. Cu toate acestea, procedeul electrolitic de obținere a hidrogenului este aplicat la scară industrială de aproximativ 100 de ani. În prezent aproximativ 5% din producția mondială de hidrogen se obține pe această cale.

Comparativ cu combustibilii fosili, utilizarea hidrogenului drept combustibil prezintă avantajul unui grad de conversie maxim, precum și a absenței emisiei gazelor nocive (CO_2 , CO , SO_2 , NO_x), în urma procesului de ardere rezultând doar apă. O altă posibilitate de valorificare a hidrogenului constă în utilizarea acestuia în pilele de combustie. Interesul pentru utilizarea practică a celulelor de combustie a fost stârnit mai întâi de gradul de conversie ridicat al purtătorilor de energie gazoși care, cu valori situate între 60 – 70%, este cu mult mai mare decât cel obținut în cele mai performante centrale termice.

Pentru a beneficia de avantajele utilizării hidrogenului drept purtător de energie, optimizarea procedeele de producție este imperios necesară. Principalele probleme constă în reducerea emisiei de gaze nocive și reducerea prețului de cost la fabricarea hidrogenului.

În prezent sunt cunoscute și aplicate un număr mare de procese tehnologice pentru obținerea hidrogenului. Cele mai cunoscute metode, aplicate și la scară industrială sunt reformarea gazelor naturale și electroliza alcalină a apei. Alte procedee convenționale relevante sunt descompunerea termică în plasmă a gazelor naturale (procedeul Kværner) și gazeificarea cărbunilor (procedeul Lurgi și Kopper – Totzek). Sunt aplicate și tehnologii regenerative, cum ar fi obținerea hidrogenului din biomasă, obținerea prin procese foto-biologice sau prin electroliză utilizând energia solară.

Costurile specifice de producție sunt cele mai scăzute la obținerea hidrogenului prin reformarea gazelor naturale (5 US\$/GJ) și cele mai ridicate la obținerea prin electroliza apei utilizând energie fotovoltaică (47 – 107 US\$/GJ). Tehnologiile cu costuri de producție relativ scăzute sunt electroliza apei (12 US\$/GJ) și gazeificarea biomasei (13 US\$/GJ).

Deși reformarea gazelor naturale produce hidrogen la cel mai mic preț, această tehnologie prezintă dezavantajul emisiei de gaze nocive (CO₂).

Pe baza acestor considerente se poate constata că un potențial ridicat de aplicabilitate îl are electroliza alcalină a apei. Realizarea unor instalații cu capacitate ridicată ($> 30.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ H}_2$) depinde în primul rând de posibilitatea de a utiliza energie electrică ieftină, costul energiei electrice reprezentând aproximativ jumătate din costurile totale de producție. Totuși, și instalațiile de capacitate redusă ($50 - 500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ H}_2$) sunt des utilizate în industrie datorită simplității operării. Criza energetică din 1972, precum și intensificarea utilizării energiei nucleare și a energiilor neconvenționale, a dus la depunerea unor eforturi remarcabile în vederea îmbunătățirii procedeele clasice utilizate în electroliza alcalină a apei, precum și în vederea dezvoltării unor noi tehnologii, în special procedeele cu membrană, cu electrolit polimer solid și electroliza la temperatură ridicată.

Dintre toate metalele, platina prezintă cea mai ridicată activitate catalitică pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului (RDH), dar din cauza prețului prea ridicat nu poate fi folosită pe scară industrială. Evoluția prețului platinei, în decursul a 12 ani, poate fi urmărită în figura 1. Se constată că în această perioadă prețul platinei s-a dublat și este în continuă creștere, atingându-se în prezent un nivel maxim.

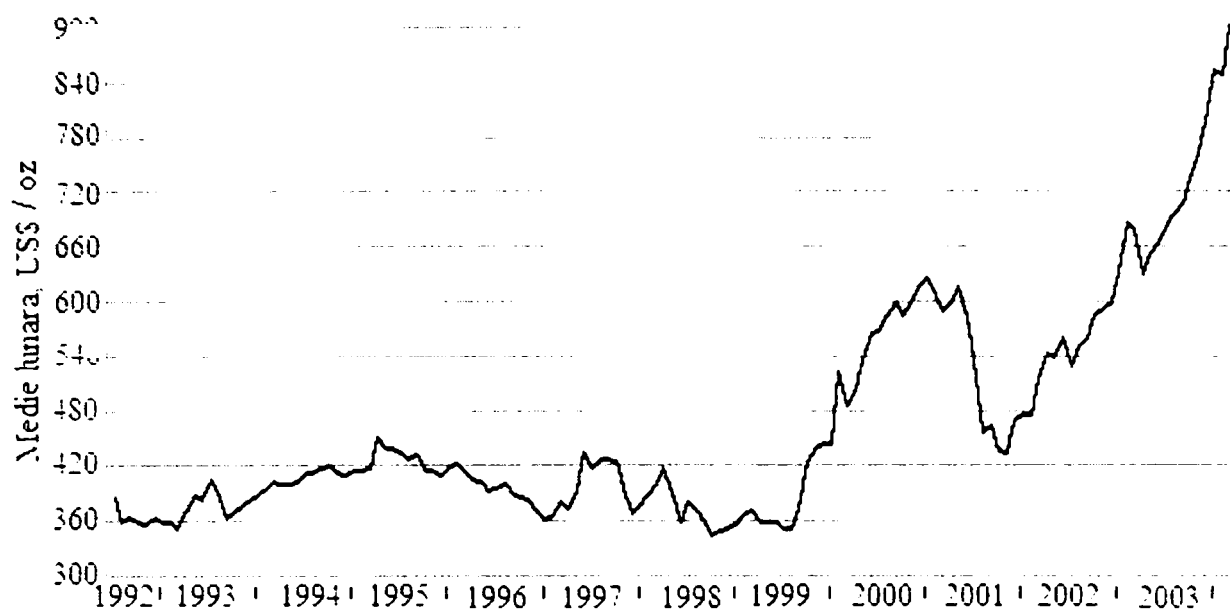


Figura 1. Evoluția prețului de cost al platinei [1].

Prețul de cost în continuă creștere al platinei și al metalelor platinice a impulsionat dezvoltarea cercetărilor științifice în vederea înlocuirii acestora cu metale mai puțin costisitoare, dar cu proprietăți electrocatalitice asemănătoare.

După cum se remarcă în figura 2, în locul platinei pot fi utilizate alte metale, cum ar fi: Ni, Co, Fe sau Cu, care au o activitate catalitică pentru RDH apropiată de cea a platinei și sunt accesibile din punct de vedere economic.

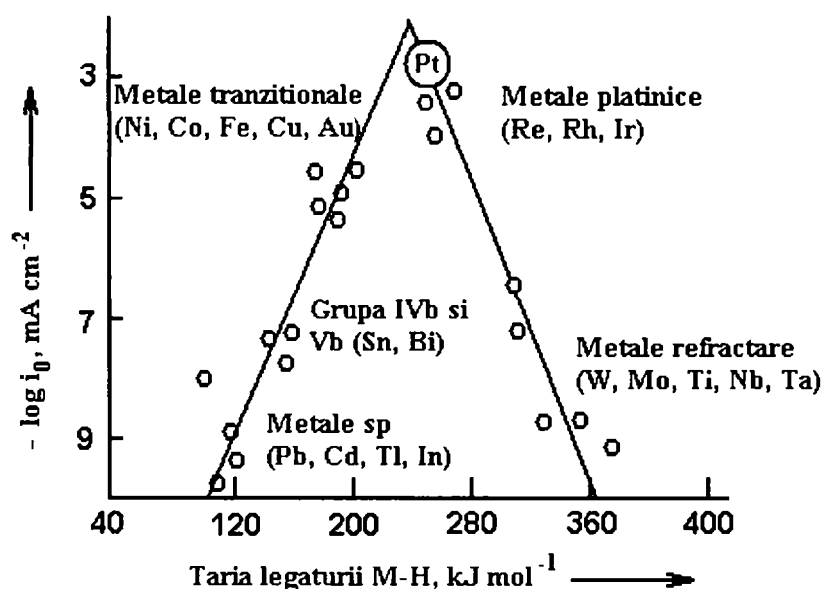


Figura 2. Curba Volcano pentru RDH: logaritmul densității curentului de schimb funcție de entalpia de adsorbție a hidrogenului pe diverse metale [2].

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, analizarea unor aspecte teoretice privind metodele de obținere și caracterizare a electrozilor schelețați.

În partea experimentală sunt prezentate cercetările proprii, structurate pe două direcții, cu referire la:

- obținerea prin tehnica pulverizării termice în flacără, cât și printr-o metodă nementionată în literatură (pulverizarea termică în arc electric) a electrozilor schelețați pe bază de Ni-Al și Cu-Al și caracterizarea electrozilor schelețați obținuți.
- aplicarea electrozilor schelețați preparați la:
 - reacția de degajare a hidrogenului;
 - obținerea unor senzori potențiometrici pentru anioni pe bază de electrozi modificați Ni-schelețat-polianilină.

La obținerea electrozilor schelețați s-a urmărit influența parametrilor de lucru asupra structurii și activității electrozilor. Astfel, structura electrozilor obținuți prin pulverizarea termică în arc electric și în flacără a fost investigată prin microscopie electronică de scanning (SEM). Compoziția elementală a peliculelor depuse prin aceste tehnici de pulverizare a fost determinată prin microanaliză spectrală cu dispersie de energie (EDX). Prezența sau absența combinațiilor intermetalice în structura electrozilor a fost pusă în evidență prin analiză difractivă (RX).

În cazul electrozilor schelețați obținuți prin pulverizare în arc electric s-a avut în vedere analiza structurii și a compoziției atât înainte cât și după etapa de activare prin dizolvare alcalină a aluminiului. De asemenea, un accent deosebit s-a pus pe influența timpului de condiționare asupra efectului de scheletare. În acest scop s-a determinat variația cantității de aluminiu dizolvat în timp prin analiză semicantitativă EDX și titrare complexometrică, datele experimentale obținute permițând stabilirea timpului optim de activare. O mărime importantă ce oferă informații asupra gradului de scheletare este suprafața specifică a electrodului schelețat, mărime ce a fost determinată prin voltametrie ciclică. Factorul de rugozitate a fost calculat și pe baza datelor furnizate prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

Pentru electrozii obținuți prin tehnica pulverizării în flacără s-a urmărit structura și compoziția peliculei electroactive prin microscopie electronică de scanning cuplată cu analiză

semicantitativă EDX și prin difracție de raze X, în funcție de materialul utilizat în etapa de pulverizare. Pentru obținerea de informații referitoare la gradul de scheletare s-a determinat de asemenea factorul de rugozitate prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

Avantajele pulverizării termice în arc electric rezidă în faptul că tehnica este una foarte simplă, fără limitări dimensionale, materialele folosite sunt uzuale, ieftine și ușor de manipulat. Din aceste motive, tehnica pulverizării în arc electric prezintă un potențial foarte ridicat pentru aplicarea pe scară largă în vederea obținerii electrozilor schelețați.

Pentru a evalua posibilele domenii de aplicații ale electrozilor schelețați preparați, cercetările experimentale au avut ca scop, pe de o parte, testarea electrozilor drept materiale electroactive în reacția de degajare a hidrogenului (RDH), cu posibilitatea de a înlocui metalele platinice. Astfel, s-au determinat parametrii cinetici și energia de activare pentru RDH pe baza rezultatelor experimentale furnizate prin voltametrie liniară și spectroscopie electrochimică de impedanță.

Pe de altă parte, electrozii de Ni-schelețat s-au utilizat la obținerea de electrozi modificați Ni-schelețat-polianilină, în vederea realizării de senzori potențiometrici pentru anioni. S-a urmărit influența naturii electrodului și a condițiilor de electropolimerizare asupra proprietăților filmului de polianilină depus, prin voltametrie ciclică, microscopie electronică de scanning și analiză difractometrică. Electrocul modificat sintetizat prezintă aderență sporită a filmului polimeric datorită suprafeței schelețate a suportului și a fost aplicat cu succes în detecția anionilor (Cl^- , I^- , SO_4^{2-}). Rezultatele experimentale arată că electrocul Ni-schelețat-polianilină prezintă stabilitate în timp și poate fi folosit drept electrod indicator pentru anioni clorură în domeniul de concentrații $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pentru anioni iodură în domeniul de concentrații $10^{-1} - 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv pentru anioni sulfat în intervalul $10^{-1} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

CAPITOLUL 1.

METODE DE OBȚINERE A ELECTROZILOR SCHELETAȚI

Reducerea consumului specific de energie la electroliza apei reprezintă una din cerințele fundamentale pentru utilizarea hidrogenului ca sursă de energie. Pentru realizarea acestui deziderat, literatura de specialitate indică un număr considerabil de cercetări referitoare la construcția electrolizoarelor, condițiile de lucru și materialele de electrod utilizate.

Obținerea unor electrozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului să fie redus se poate realiza prin două modalități, care adesea sunt combinate, și anume: prin utilizarea unor materiale cu proprietăți catalitice și prin mărirea accentuată a suprafeței reale a electrodului de lucru.

Metalul cu cea mai ridicată activitate electrocatalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului este platina, dar din cauza prețului prohibitiv ea nu poate fi utilizată la scară industrială. Există în schimb alte metale, cum ar fi: nichel, cobalt, fier sau cupru, care prezintă o activitate electrocatalitică apropiată de cea a platinei și sunt accesibile din punct de vedere economic.

O suprafață reală cât mai mare poate fi obținută prin utilizarea unor materiale cu grad avansat de rugozitate. Un exemplu în acest sens îl constituie aliajele Raney. Aceste aliaje sunt compuse dintr-un metal electrocatalitic activ (Ni, Co, Cu) și un metal activ, cum ar fi Al sau Zn, ce poate fi ușor dizolvat în urma unui tratament alcalin.

Soluția adoptată în lucrarea de față pentru realizarea electrozilor schelețați constă în aplicarea unei pelicule electroactive pe un suport conducător electronic, urmată de dizolvarea componentei active prin tratare cu o soluție alcalină.

1.1. Clasificarea metodelor de obținere a electrozilor schelețați

Interesul crescut pentru electrozi rușoși, cu suprafață specifică mărită, a dus la dezvoltarea și perfecționarea unor metode diversificate de obținere. Cele mai importante metode, unele aplicate chiar și la scară industrială sunt: metodele mecanice, metodele electrochimice (depunerea galvanică) și metodele de pulverizare termică.

1.1.1. Metode mecanice

Metodele mecanice presupun depunerea unui strat electroactiv pe un substrat conducător electronic prin procedee mecanice, urmate sau nu de o interacțiune chimică între strat și substrat. Cele mai importante metode mecanice descrise în literatură sunt vâlțuirea, zincarea termică și presarea, prezentate schematic în figura 1.1. Dificultatea majoră a acestor metode constă în obținerea unei aderențe corespunzătoare a stratului.

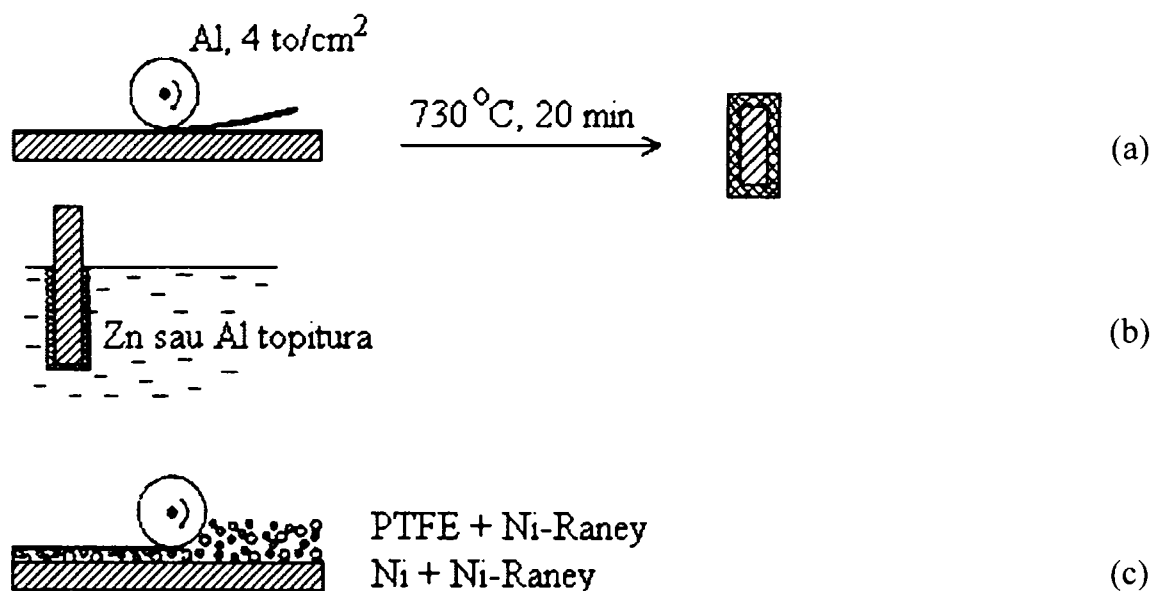


Figura 1.1. Metode mecanice de obținere a electrozilor schelețați.

(a) vâlțuire; (b) zincare termică; (c) presare.

Vălțuirea permite fixarea unei table de aluminiu cu o grosime de 300 μm pe un suport de nichel. În urma tratamentului termic la 730°C timp de 20 minute se obțin prin interdifuziune faze ale aliajului Ni-Al, din care Al poate fi îndepărtat prin dizolvare cu o soluție alcalină, rezultând o structură poroasă de nichel [3]. În cazul acestui procedeu este necesară o presiune ridicată (4000 kg cm^{-2}) pentru distrugerea stratului de oxid de la suprafața aluminiului, asigurând astfel un contact metalic direct între nichel și aluminiu.

Tot prin vâlțuire, urmată de sinterizare la 700 - 800°C se poate aplica un strat electroactiv pe bază de Ni-Raney pulbere amestecat cu nichel pulbere [4].

Zincarea termică presupune imersarea unei table de nichel în topitură de zinc (la 430°C) sau topitură de aluminiu (la 660°C) [3], când se formează prin interdifuziune diferite faze ale aliajului Ni-Zn, respectiv Ni-Al. În vederea activării se recurge la dizolvarea alcalină a zincului sau aluminiului.

Presarea reprezintă procedeul mecanic cel mai frecvent aplicat pentru obținerea unor depuneri electroactive pe bază de pulberi metalice. În majoritatea studiilor de literatură se utilizează pulberea de aliaj Ni-Raney. Este cunoscut faptul că Ni-Raney este piroforic și prezintă rezistență mecanică scăzută datorită structurii înalt poroase. Din acest motiv, Ni-Raney se poate folosi doar în amestec cu alte materiale, care să îi confere o rezistență mecanică bună. În literatura de specialitate sunt descrise un număr mare de variante ale acestei metode de preparare (presarea), o parte fiind enumerate în continuare.

1) Conform unei metode brevetate de Lurgi [5], un amestec compus din pulbere Ni-Raney (50% Al) cu diametrul particulelor de 50 μm și pulbere de nichel (particule de 1 μm) este fixat prin presare cu o forță de 4000 kg cm^{-2} pe un substrat. În final depozitul electroactiv este sinterizat la 700°C timp de 30 de minute. Temperatura și durata procesului de sinterizare sunt astfel alese încât să se evite difuziunea aluminiului în matricea de nichel și formarea unor faze Ni-Al ce nu pot fi dizolvate în soluții alcaline.

2) P.Los, A.Rami și A.Lasia, au obținut electrozi activi prin presarea la temperatură ambiantă a amestecului Ni-Raney + Ni ($p = 6540 \text{ atm}$), urmată de dizolvarea Al în soluție

NaOH 30% la 70°C, timp de 2 ore [6]. Au fost studiate diverse rapoarte masice ale amestecului, ajungându-se la concluzia că electrozii obținuți prin presarea unui amestec ce conține 50% Ni-Raney și 50% nichel sunt cei mai stabili din punct de vedere mecanic și electrochimic. Electrozii cu conținut mai ridicat de Ni-Raney (70%) prezintă rezistență mecanică scăzută, iar cei cu conținut mai scăzut de Ni-Raney prezintă activitate electrocatalitică redusă.

3) Într-un procedeu dezvoltat la KFA Jülich, amestecul Ni-Raney + Ni pulbere depus prin presare este apoi fixat prin depunere galvanică de nichel [7]. Densitatea de curent la depunerea nichelului nu trebuie să fie prea mare, deoarece astfel depunerea decurge numai la suprafața stratului, fără a se realiza depunerea în profunzime.

4) Metoda de obținere brevetată de J.Divisek și J.Mergel [8] presupune fixarea prin presare urmată de sinterizare a unei suspensii formate din pulbere de Ni-carbonil și un agent de fixare, cum ar fi cauciucul natural. Noutatea metodei este conferită de etapa ulterioară de consolidare a stratului prin depunerea galvanică a unui aliaj Ni-Zn, etapă în care, prin modificarea potențialului de depunere, se obțin straturi succesive cu conținut din ce în ce mai mic de nichel. Stratul interior, cu conținut bogat de nichel conferă aderență sporită depunerii, în timp ce straturile externe asigură porozitatea necesară, în urma dizolvării alcaline a zincului.

Se constată că în toate cazurile prezentate, un rol deosebit de important îl are matricea de nichel, care conferă rezistență mecanică sporită și reduce problemele cauzate de caracterul piroforic al Ni-Raney, conducând eficient spre substrat căldura generată prin oxidarea hidrogenului adsorbit. Activitatea electrocatalitică mărită a electrozilor astfel obținuți este pusă pe seama creșterii suprafeței reale ca urmare a dizolvării alcaline a componentei active (zincul sau aluminiul).

Studiile de literatură cercetate arată că activitatea electrocatalitică poate fi în continuare îmbunătățită prin:

- modificarea compoziției aliajului Ni-Raney;
- creșterea accentuată a suprafeței reale;
- dopare.

Modificarea compoziției aliajului Ni-Raney se poate realiza prin utilizarea unui amestec de pulbere de Ni și pulbere de Zn (Al) în diverse rapoarte masice. L.Chen și A.Lasia [9] au studiat efectul modificării compoziției asupra activității electrocatalitice pentru electrozi pe bază de pulbere de Ni și Zn, obținuți prin presare ($p = 19000 \text{ kg cm}^{-2}$) la temperatură ambiantă. Concluziile acestui studiu au arătat că activitatea catalitică crește cu creșterea conținutului de metal activ (Zn), dar în același timp este afectată rezistența mecanică a depunerii. S-a stabilit că un conținut de cel puțin 50% Ni este necesar pentru asigurarea unei rezistențe adecvate a electrodului în timpul procesului de dizolvare alcalină.

R.P.Simpraga și B.E.Conway au studiat electrozi de tip Ni-Raney cu conținut diferit de Al [10]: Ni-Al cu 20% at Al sau 30% at Al, ajungând la concluzia că activitatea catalitică față de reacția de degajare a hidrogenului crește cu creșterea conținutului de Al.

Aceeași concluzie a rezultat și în urma studiului efectuat de C.Hitz și A.Lasia. Aceștia au evaluat comportarea față de RDH a unor electrozi obținuți prin presarea la 6000 kg cm^{-2} timp de 10 minute, a unui amestec de pulbere de nichel cu pulbere de zinc sau pulbere de aluminiu [11]. De asemenea, cercetările efectuate au arătat că, pentru același conținut de element activ, electrozii pe bază de Ni-Al prezintă un suprapotențial pentru RDH mai scăzut decât cei pe bază de Ni-Zn, această comportare fiind atribuită morfologiei diferite a suprafeței.

Creșterea accentuată a suprafeței reale poate fi atinsă prin reducerea dimensiunilor pulberilor utilizate în procedeul de obținere a electrozilor poroși. Acest fapt a dus la ideea utilizării particulelor metalice ultrafine, cu dimensiuni mai mici decât 100 nm. Particulele metalice ultrafine pot fi obținute prin tehnica pulverizării în plasmă. Pentru prepararea electrozilor de acest tip s-a folosit pulbere de Ni pur sau în amestec cu Mo (5% sau 10% Mo). Fixarea pe substrat s-a realizat prin presare la 62,4 MPa timp de 3 minute la 300 K, urmată de sinterizare, la temperaturi cuprinse între 573 - 973 K [12]. S-a urmărit influența temperaturii de sinterizare și efectul adaosului de Mo asupra activității electrozilor astfel preparați. În cazul electrozilor obținuți din particule ultrafine de Ni, activitatea electrocatalitică este foarte apropiată de cea a platinei, cu condiția ca temperatura de sinterizare să fie scăzută. Cu creșterea temperaturii de sinterizare scade suprafața specifică măsurată, deci și activitatea, probabil datorită contopirii particulelor. Adăugarea molibdenului are ca efect scăderea suprapotențialului pentru reacția de degajare a hidrogenului, scădere explicată pe baza creșterii

suprafeții specifice, datorate diferențelor între dimensiunile particulelor de Ni (100 nm) și Mo (30 nm), dar și pe baza unor efecte sinergetice.

Doparea electrozilor pe bază de Ni-Raney cu metale tranziționale poate îmbunătăți considerabil activitatea electrocatalitică față de reacția de degajare a hidrogenului. S.Tanaka și colaboratorii au propus adăugarea Sn la Ni-Raney [13]. Amestecul a fost obținut prin alierea mecanică a Ni-Raney pulbere (50% Al, $d < 45 \mu\text{m}$) cu pulbere de Sn ($d < 45 \mu\text{m}$) timp de 5 ore. Aliajul dopat a fost apoi amestecat în raport 1:1 cu pulbere de nichel ($d < 1 \mu\text{m}$) și presat timp de 1 minut cu 5000 kg cm^{-2} la temperatură ambiantă. Adăugarea Sn în compoziția electrozilor preparați a avut ca efect creșterea activității față de RDH, prin creșterea densității curentului de schimb.

În afara aliajelor de tip Ni-Raney au fost testate și alte materiale, cum ar fi aliajul amorf Ni_2B , care prezintă o activitate catalitică asemănătoare cu cea a Ni-Raney în reacțiile de hidrogenare. Această constatare a dus la ideea utilizării acestui material drept electrocatalizator pentru reacția de degajare a hidrogenului. Astfel, P.Los și A.Lasia au obținut electrozi activi utilizând un amestec de Ni_2B amorf și Ni pulbere depus prin tehnica presării la $p = 180 \text{ MPa}$ și temperatură ambiantă [14]. Pulberea de nichel este adăugată în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice. Au fost testate amestecuri de diferite compoziții, cel cu 90% Ni_2B fiind cel mai activ față de RDH. Creșterea activității catalitice cu creșterea conținutului de Ni_2B poate fi explicată prin mărirea suprafeței reale.

1.1.2. Metode electrochimice

O metodă foarte des utilizată pentru obținerea electrozilor cu suprafață specifică mare o reprezintă depunerea electrochimică. Această metodă oferă avantajul că, prin modificarea condițiilor de depunere pot fi modificate ușor caracteristicile superficiale ale electrozilor, cum ar fi: compoziția chimică, structura și morfologia, factori care influențează în mare măsură performanțele electrocatalitice. În paragrafele 1.1.2.1. – 1.1.2.4. sunt prezentate date de literatură referitoare la această metodă de obținere, clasificate în funcție de natura metalului depus.

1.1.2.1. Depunerea electrochimică a nichelului

Nichelul este metalul utilizat la scară industrială pentru electroliza apei și în industria cloro-sodică. Cu toate acestea, există puține referiri în literatură legate de utilizarea nichelului pur depus galvanic drept electrocatalizator, deoarece în general depozitele poroase au o rezistență mecanică scăzută, ceea ce face improprie utilizarea lor.

A.C.Chialvo studiază influența tipului băii galvanice asupra activității catalitice a electrozilor obținuți prin depunerea electrochimică a nichelului, utilizând 3 băi diferite, pe bază de citrat de nichel, sulfat de nichel, respectiv hidroxid de nichel [15]. Activitatea electrocatalitică a electrozilor obținuți s-a determinat prin trasarea dreptelor Tafel și determinarea parametrilor cinetici pentru RDH. Concluzia studiului este că electrozii obținuți prin depunerea galvanică a nichelului dintr-o baie ce conține citrat de nichel prezintă activitatea cea mai ridicată, datorită morfologiei favorabile a suprafeței. Cu toate că suprafața specifică nu este la fel de mare ca și în cazul electrozilor de tip Ni-Raney, activitatea electrocatalitică este conferită de faptul că suprafața electrodului este utilizată în proporție ridicată, centrii electroactivi fiind în mod egal accesibili reactantului.

Rezolvarea problemei rezistenței mecanice, prin găsirea condițiilor optime necesare pentru obținerea unui depozit de nichel sub forma unei matrici metalice continue, cu o structură înalt poroasă și o rezistență mecanică adecvată, este scopul studiului întreprins de C.A.Marozzi și A.C.Chialvo [16,17]. Ei au constatat că prezența NH_4Cl într-o baie galvanică de NiCl_2 îmbunătățește remarcabil rezistența mecanică a depunerii [16]. Astfel, cele mai bune rezultate sunt obținute la o concentrație a băii de $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ și $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, și la o densitate de curent mare, de 5 A cm^{-2} , ceea ce contravine așteptărilor, deoarece la densități de curent mari este de așteptat să se formeze depozite pulverulente. Autorii au constatat că o creștere a concentrației NH_4Cl duce la creșterea aderenței, precum și la formarea unor macro-pori cilindrici, bine definiți, cu o secțiune aproape uniformă, interconectați prin intermediul micro- și nano-porilor [17]. O asemenea structură favorizează accesul soluției de electrolit și a liniilor de curent către suprafața internă a porilor, ceea ce explică activitatea electrocatalitică aparentă similară cu cea a electrozilor de tip Ni-Raney.

1.1.2.2. Depunerea electrochimică a aliajului Ni-Zn

Aliajele de tipul Ni-Raney și-au dovedit din plin eficiența în reacția de degajare a hidrogenului, totuși utilizarea lor pe scară largă depinde în mare măsură de factorul economic, deoarece nu există încă o metodă simplă și necostisitoare pentru obținerea acestor aliaje. Din acest motiv un interes crescând s-a manifestat pentru depunerea electrochimică a aliajelor. Aceasta reprezintă o tehnică relativ simplă și ieftină, care permite de asemenea modificarea proprietăților stratului depus într-un domeniu larg, prin ajustarea condițiilor în care se face depunerea [5].

J.Divisek și colaboratorii au utilizat depunerea galvanică a unui aliaj de Ni-Zn, din care Zn a fost dizolvat, pentru realizarea unui electrod de tip Ni-Raney ce a fost testat la scară pilot în procesul de electroliză alcalină a apei [18].

Depunerea electrochimică a aliajului Ni-Zn este un exemplu de co-depunere galvanică anormală, în care depunerea unui metal mai puțin nobil (Zn) decurge concomitent cu depunerea metalului mai nobil (Ni). Compoziția aliajului depus în funcție de densitatea de curent este redată în figura 1.2:

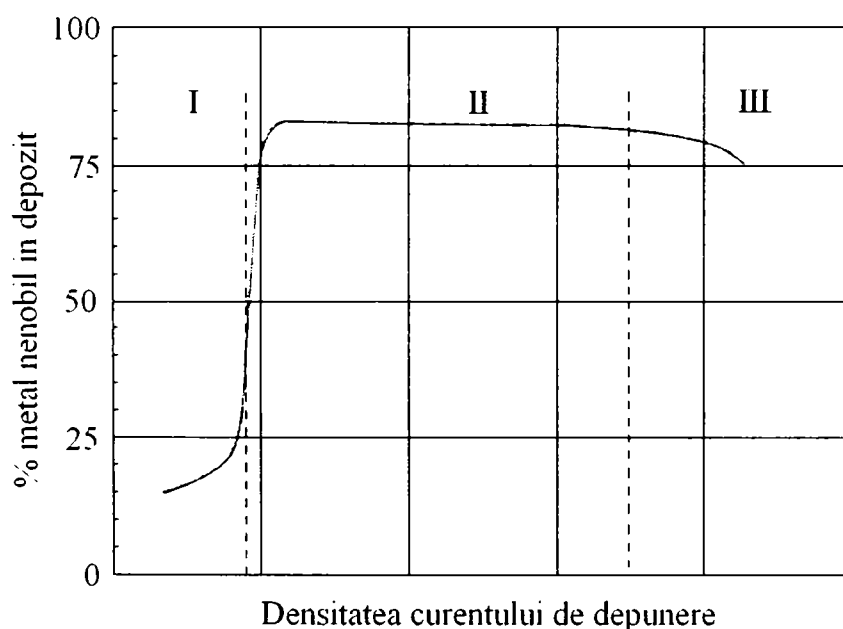


Figura 1.2. Compoziția stratului Ni-Zn în funcție de densitatea de curent [19].

La densități de curent mici (zona I) comportarea este cea prevăzută, normală, și anume concentrația metalului mai puțin nobil (Zn) este mai mică în stratul depus decât în soluția de electrolit. În această zonă randamentul de curent este scăzut, având în vedere faptul că pe

nichel suprapotențialul de degajare a hidrogenului este scăzut, deci depunerea metalului are loc concomitent cu degajarea intensă a H_2 . Între zona I și II se remarcă o modificare bruscă a compoziției stratului, astfel încât în zona II concentrația zincului depus este mai mare decât concentrația acestuia în soluția de electrolit. Acest fenomen este denumit co-depunere anormală. Concentrația zincului rămâne constantă într-un domeniu larg al densității de curent din zona II, apoi începe să scadă în zona III datorită limitărilor de transfer de masă. În zonele II și III randamentul de curent este crescut, deoarece suprapotențialul de degajare a H_2 pe zinc este suficient de ridicat pentru ca degajarea hidrogenului să nu aibă loc.

Fenomenul co-depunerii galvanice anormale poate fi explicat pe baza mecanismului de supresie exercitat de hidroxidul de zinc format. Astfel, în zona I are loc depunerea preferențială a Ni însoțită de degajarea H_2 , cu randamente de curent scăzute pentru metal. Se presupune că degajarea intensă a H_2 duce la creșterea pH-ului în imediata vecinătate a electrodului, până la o valoare suficientă formării ionilor HO^- într-o concentrație semnificativă. Ca urmare se formează hidroxid de zinc care se adsoarbe la suprafața catodului și împiedică depunerea nichelului și degajarea hidrogenului. În zona II are loc probabil depunerea zincului prin reducerea hidroxidului adsorbit. În zona III fenomenul de difuziune nu mai poate asigura cantitatea de zinc necesară pentru menținerea concentrației, deci creșterea în continuare a densității de curent duce la descreșterea graduală a zincului în depozit.

Pe baza acestui mecanism propus se poate face predicția că orice variație a condițiilor de depunere care duce la modificarea pH-ului în vecinătatea catodului va avea drept urmare o oscilație între depunerea normală și cea anormală.

Datele de literatură indică faptul că în zona I are loc depunerea fazei α a aliajului Ni-Zn, iar în zona II se depun fazele γ și δ . Dizolvarea alcalină a zincului este posibilă doar din fazele γ și δ , care au conținut de Zn mai mare de 74%.

Borucinski și colaboratorii au ajuns la concluzia că în timpul depunerii galvanice a aliajului Ni-Zn din băi acide se formează o structură stratificată a depozitului, în care faza α a aliajului, depusă la densități de curent mici și potențiale mai pozitive, alternează cu un amestec al fazelor γ și δ , depuse la densități de curent mari și potențiale mai negative [19]. Ei constată că orice modificare minoră a condițiilor de depunere care influențează pH-ul duce la o variație drastică a potențialului, ceea ce induce o oscilație permanentă între depunerea normală și anormală, fapt reflectat în structura stratificată a depozitului. În urma dizolvării alcaline a

zincului se observă apariția unor crăpături adânci care contribuie în mod esențial la activitatea electrocatalitică a acestor electrozi, deoarece permit accesul soluției de electrolit spre suprafața internă a catalizatorului. Concluziile unui studiu anterior [20] au arătat că numai o mică fracțiune a suprafeței interne a catalizatorilor de tip Ni-Raney este electrochimic activă în cazul unor depuneri continue.

Depunerea electrochimică a aliajului Ni-Zn a fost intens studiată și de alți autori, folosind diferite variante pentru aplicarea stratului electroactiv.

În majoritatea cazurilor s-a utilizat o baie de nichelare cu conținut de NiCl_2 , ZnCl_2 și H_3BO_3 pentru ajustarea pH-ului. Depunerea s-a realizat fie la potențial controlat [21], fie la curent constant [19,22] sau s-a urmărit cantitatea de electricitate [23]. Mai puțin utilizată este baia de nichelare cu conținut de NiSO_4 , ZnSO_4 și NiCl_2 [24] sau NiSO_4 , NiCl_2 și ZnCl_2 [25].

L.Chen și A.Lasia au găsit că depunerea la potențial controlat dă rezultate mai reproductibile decât depunerea galvanostatică [21]. Aliajul Ni-Zn a fost depus dintr-o baie de nichelare conținând $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 și H_3BO_3 , la o temperatură de 60°C și $\text{pH} = 1,8-2,2$. Compoziția electrodului Ni-Zn depinde într-o manieră considerabilă de valoarea potențialului la care are loc procesul de depunere. Astfel, la potențiale mai pozitive rezultă depuneri cu conținut ridicat de nichel, pe când la potențiale mai negative crește conținutul de zinc. În urma dizolvării zincului se constată că activitatea electrocatalitică cea mai ridicată o prezintă electrozii cu conținut scăzut de nichel, fapt atribuit creșterii porozității și a suprafeței reale a electrozilor.

Variația conținutului de zinc din aliajul Ni-Zn în funcție de condițiile depunerii galvanice a fost studiată de J.Balej și colaboratorii. În funcție de densitatea de curent aplicată, temperatura de lucru, pH-ul soluției, respectiv concentrația soluțiilor, procentul de zinc din depozit se situează în domeniul 22-88 % at [23]. În urma dizolvării zincului, electrozii au fost testați pentru reacția de degajare a hidrogenului. Se constată că valoarea suprapotențialului depinde de fazele prezente inițial în aliaj, minimul obținându-se pentru un conținut inițial de 75 – 78 % Zn, ceea ce corespunde fazei γ , cu o formulă aproximativă NiZn_3 [26].

Într-un studiu elaborat de M.J.de Giz și colaboratorii sunt prezentate rezultatele pentru electrozi pe bază de Ni-Zn și Ni-Co-Zn obținuți prin depunere galvanică [25], fără o tratare amănunțită din punct de vedere al conținutului de zinc și al compoziției aliajului. Se determină în schimb factorul de rugozitate și parametrii cinetici. Curenții de schimb obținuți, raportați la

suprafața reală, sunt mai mici decât în cazul unui electrod de nichel lucios. Cu toate acestea, activitatea catalitică este bună, având în vedere valorile scăzute ale pantei drepte Tafel. Un aspect neexplicat este menținerea constantă a pantei drepte Tafel la creșterea temperaturii. Dintre cei doi electrozi testați, electrodul Ni-Zn pare a fi un material mai bun la densități de curent ridicate.

Investigațiile au fost extinse și asupra altor aliaje cum ar fi Ni-Sn, Ni-S, Ni-Fe, Ni-Zn și Ni-Co-Zn [22], obținute tot prin depunere galvanică urmată de activare prin dizolvare alcalină. Rezultatele au arătat că toți electrozii testați prezintă o reducere semnificativă a suprapotențialului reacției de degajare a hidrogenului, comparativ cu electrozii uzuali (oțel și nichel). În cazul Ni-Zn și Ni-Co-Zn suprapotențialul este redus cu 250 mV față de valoarea acestuia pentru oțel. Activitatea electrocatalitică este explicată pe seama a două efecte, și anume: compoziția și structura aliajului electrodepus în cazul Ni-Fe și Ni-S și creșterea accentuată a suprafeței efective în cazul Ni-Zn și Ni-Co-Zn. De asemenea, valorile pantei drepte Tafel indică o posibilă modificare a mecanismului de reacție față de nichel.

Electrozi pe bază de Ni-Zn au fost preparați prin depunere galvanică din băi acide cu conținut de NiSO₄ și ZnSO₄ și testați pentru reacția de degajare a hidrogenului și de către Santos și colaboratorii [24]. Proprietățile acestor electrozi au fost comparate cu cele ale unui electrod de nichel obținut prin depunere galvanică dintr-o baie Watts. Concluziile acestui studiu indică faptul că electrozii de Ni-Zn prezintă o activitate catalitică medie, dar mai bună decât a electrodului pe bază de Ni. Un alt aspect important îl reprezintă costul scăzut, având în vedere că ZnSO₄ este mai ieftin decât NiSO₄.

1.1.2.3. Depunerea electrochimică a nichelului cu alte metale tranziționale

Este bine-cunoscut efectul sinergetic exercitat de adaosul unor metale tranziționale asupra activității catalitice a electrozilor pe bază de Ni față de reacția de degajare a H₂. Acest fenomen este explicat de Jaksič [27] pe baza efectului sinergetic pronunțat care se obține prin alierea metalelor tranziționale cu orbitali d vacanți sau pe jumătate ocupați (ex. Mo, Ti, Zr, Hf, W) cu metale din partea dreaptă a seriei, ce au electroni d cuplați.

Obținerea unor electrozi pe bază de Ni-Mo poate fi realizată prin depunere galvanică, utilizând Na_2MoO_4 drept sursă de molibden și lucrând la un $pH = 10,5$ [28,29]. Conținutul de Mo în depozitul astfel obținut este de 20% atomice.

Studiile de literatură indică pentru acești electrozi valori foarte scăzute ale pantei dreptei Tafel, ceea ce le conferă o activitate catalitică sporită.

Astfel, B.E.Conway și L.Bai [30] obțin valori ale pantei dreptei Tafel situate între 30-38 mV decadă^{-1} la densități de curent mici, și 125 mV decadă^{-1} la densități de curent mari pentru electrozi pe bază de Ni-Mo-Cd, având compoziția: 80% at Ni, 19% at Mo și 1% at Cd.

Rezultate similare sunt obținute și de J.Divisek [28], fără să se observe însă două valori diferite ale pantei Tafel. În plus se constată că încălzirea electrozilor la 290°C în aer timp de 1 oră duce la o creștere și mai accentuată a activității catalitice.

Responsabilă pentru activitatea catalitică mult îmbunătățită pare a fi pe de o parte suprafața specifică mărită, iar pe de altă parte structura aliajului obținut prin electrodepunere, analizele de difracție de raze X sugerând prezența unor combinații amorfe.

Influența majoră a condițiilor de preparare și a structurii depozitului asupra activității electrocatalitice este confirmată de concluziile unui studiu realizat pe electrozi de Ni-Mo obținuți prin topirea componentelor pure în proporția dorită [31]. În acest caz aliajul MoNi_4 , ce corespunde unei compoziții de 20% at Mo prezintă o valoare a pantei dreptei Tafel de 138 mV decadă^{-1} și activitate catalitică aproape identică cu cea a nichelului. Este evident faptul că simpla adăugare a Mo la Ni nu duce la o creștere importantă a activității catalitice.

În dezacord cu rezultatele lui Conway pentru valorile pantei Tafel sunt cele obținute de Arul Raj și I.Vasu [29]. Cu toate că există similitudini în ceea ce privește comportarea electrozilor la densități de curent diferite, în sensul că dreptele Tafel prezintă două pante diferite, valorile raportate sunt mult mai mari, și anume: 110-112 mV decadă^{-1} la densități de curent mici ($i < 50 \text{ mA cm}^{-2}$) respectiv 170-175 mV decadă^{-1} la densități de curent mari ($i > 100 \text{ mA cm}^{-2}$). Trebuie însă menționat că studiul întreprins de Conway a luat în considerație un domeniu al densităților de curent cuprins între 0,01 mA cm^{-2} și 30 mA cm^{-2} , ceea ce nu corespunde condițiilor industriale de electroliză alcalină a apei.

Și alte aliaje binare ale nichelului cu metale tranzitionale cum ar fi: Ni-Fe [32], Ni-Co, Ni-W, Ni-Cr [29], Ni-Pd [33], Ni-P_x [34], au fost investigate. Majoritatea prezintă o oarecare activitate catalitică ce poate fi îmbunătățită prin tratamente termice.

Mare parte a studiilor subliniază rolul adsorbției hidrogenului în stabilirea mecanismului de reacție prin modificarea structurii electronice a metalului. Astfel, T.Burchardt găsește pentru un electrod Ni-P_x o valoare a pantei Tafel de 60 mV decadă⁻¹ [34]. Această valoare poate fi prezisă dacă în locul izotermei de adsorbție Langmuir se folosește izoterma de adsorbție Frumkin. Adsorbția hidrogenului are un efect favorabil, cu cât crește cantitatea de H adsorbit, crește și activitatea catalitică a electrodului Ni-P_x.

În cazul unui electrod pe bază de Ni-Pd rezultatele studiilor de impedanță arată că adsorbția H are un efect defavorabil, H_{ads} otrăvind catalizatorul, ceea ce se manifestă prin faptul că numai 10% din suprafața electrodului este activă pentru reacția de degajare a hidrogenului [33].

Pentru a putea profita de efectele favorabile ale diferitelor metale tranziționale au fost testate și aliaje ternare ale nichelului, spre exemplu Ni-Mo-V [28], Ni-Co-Zn [32], Ni-Mn-Fe [35], Ni-Fe-Zn [36] sau Ni-Zn-P [37].

S-a constatat că prezența Fe are un efect favorabil asupra activității catalitice [36], astfel electrozii pe bază de Ni-Zn-Fe prezintă proprietăți superioare față de cei pe bază de Ni-Zn respectiv Ni-Fe.

De asemenea, în cazul electrozilor Ni-Mn-Fe, prezența Fe induce formarea unor aliaje amorfe, cu o textură nanocristalină, cu efecte benefice pentru reacția de degajare a hidrogenului.

H.B.Suffredini și colaboratorii au perfecționat o metodă de depunere galvanică a aliajului Ni-Co-Zn, care permite îndepărtarea completă a zincului prin dizolvare alcalină, rezultând o structură înalt poroasă, cu o suprafață electrochimic activă evaluată la 4400 raportată la un electrod de nichel lucios [32]. Această metodă de obținere presupune adăugarea ZnCl₂ cu o anumită viteză într-o baie galvanică de nichelare. În acest fel, concentrația zincului în depozit variază de la zero, la limita de separație substrat-depozit, atinge o valoare maximă în interiorul depozitului, apoi rămâne constantă până la suprafața acoperirii. Această tehnică rezolvă problemele legate de zincul remanent și de fragilitatea mecanică a acoperirii.

1.1.2.4. Depunerea electrochimică compozită

Această metodă are la bază principiile depunerii galvanice, modificarea adusă constând în faptul că în baia de depunere galvanică se suspendă prin agitare particule de dimensiuni micronice sau submicronice, care sunt înglobate și fixate în stratul depus.

În majoritatea cazurilor se realizează o dispersie fină de particule Ni-Raney într-o baie de nichelare, având loc depunerea concomitentă cu nichelul. În acest fel particulele de Ni-Raney sunt fixate într-o matrice de nichel, ceea ce duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice și a aderenței stratului depus.

Astfel, Endoh și colaboratorii au realizat electrodepunerea dintr-o baie Watts modificată [38,39], în care realizarea unei dispersii uniforme a pulberii de Ni-Raney (50% Ni, 50% Al) s-a obținut prin vibrațiile verticale ale unei plăci perforate, aflate la partea inferioară a vasului, concomitent cu barbotarea de azot, conform schemei din figura 1.3:

Electrodul compozit astfel obținut, a fost activat prin dizolvarea aluminiului într-o soluție alcalină (35% NaOH la 90°C, 1oră). Prin această tehnică s-au realizat electrozi cu suprapotențial scăzut în reacția de degajare a hidrogenului și cu o bună stabilitate în timp. Cantitatea de particule Ni-Raney încorporate în depozit, implicit morfologia și rezistența mecanică a depozitului depind în mod direct de eficiența agitării.

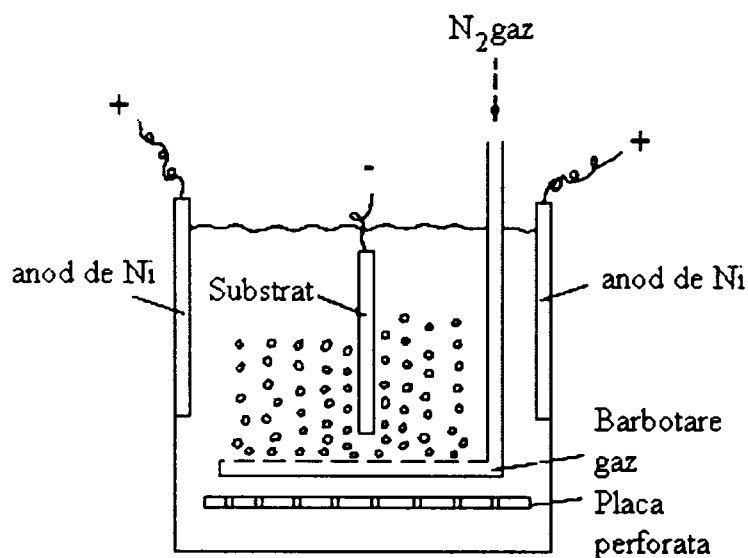


Figura 1.3. Baie galvanică Watts modificată cu agitare asigurată prin vibrațiile verticale ale unei plăci perforate [38].

Ținând cont de importanța deosebită a agitării, Choquette și colaboratorii au elaborat un dispozitiv care să asigure o agitare uniformă și eficientă a soluției [40]. În acest caz

dispersia particulelor este realizată prin intermediul unui agitator, asociat cu rotirea periodică a vasului cu un unghi de 180° . Schema de principiu a băii galvanice este redată în figura 1.4:

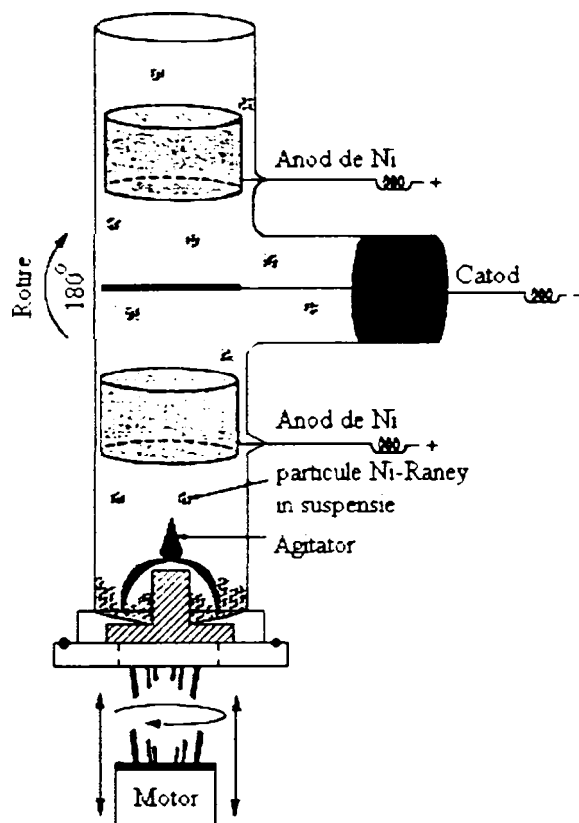


Figura 1.4. Baie galvanică Watts modificată, cu agitare asigurată prin rotirea periodică a vasului [40].

Electrodul s-a preparat prin depunerea compozită a unei pulberi de Ni-Raney (50% Ni, 50% Al) cu nichel, lucrând la o densitate de curent de 30 mA cm^{-2} și la o temperatură de 60°C . S-a studiat influența parametrilor depunerii, cum ar fi cantitatea și dimensiunile particulelor de Ni-Raney depus, prezența aditivilor și durata depunerii asupra proprietăților electrozilor.

Într-un alt studiu Choquette și colaboratorii au testat proprietățile electrocatalitice ale electrozilor pe bază de Ni-Co-Raney și Co-Raney obținuți prin aceeași tehnică a depunerii compozite [41]. S-a constatat că prezența cobaltului în compoziția electrodului este detrimentală pentru reacția de degajare a hidrogenului.

Aceeași tehnică a depunerii compozite a fost aplicată de Okido și colaboratorii pentru obținerea unor electrozi ce conțin pulbere de Ni-Raney (50% Ni, 50% Al) și pulbere de aliaj cuaternar Ni-Al-Co-Cr (40,2% Ni, 44,5% Al, 2,02% Co și 2,85% Cr) cu dimensiuni ale particulelor $< 38 \mu\text{m}$ [42]. Electrodul compozit prezintă o activitate electrocatalitică mai ridicată decât un electrod comercial pe bază de Ni-Raney. Măsurătorile de impedanță relevă

faptul că această comportare nu se datorează unor diferențe ale suprafeței specifice, ci proprietăților electrocatalitice diferite ale celor două materiale.

Activitatea catalitică a electrozilor obținuți prin depunerea compozită a nichelului cu aliaj Ni-Raney, aluminiu și alumină pulbere a fost investigată de Pushpavanam și colaboratorii [43]. Ei au arătat că procentul de pulbere încorporată în depozit depinde de dimensiunea și densitatea particulelor, precum și de poziționarea geometrică a catodului în baia galvanică. Electrozii obținuți prin plasarea orizontală a catodului prezintă activitate electrocatalitică mai ridicată decât electrozii realizați prin depunerea pe catod vertical. În privința materialelor studiate s-a stabilit următoarea ordine de creștere a activității electrocatalitice: Ni-Raney + Ni > Ni + Al₂O₃ > Ni + Al.

Depozite binare constând dintr-o matrice de nichel în care s-a inclus pulbere de Ni, Co sau Fe au fost obținute de Miao și Piron [44] și testate pentru reacția de degajare a hidrogenului. Pulberile metalice au fost suspendate prin agitare într-o baie de nichelare cu conținut de NiCl₂ și depuse la o densitate de curent de 100 mA cm⁻². Dintre electrozii testați cei cu conținut de Fe au prezentat activitatea cea mai bună, în concordanță cu suprafața specifică mai mare față de ceilalți electrozi. Prezența pulberii de fier în baia de nichelare induce o depunere neuniformă, rezultând o suprafață rugoasă. Cu toate că rugozitatea electrodului compozit de Fe determinată prin măsurători de impedanță este de 200 de ori mai mare decât cea a unui electrod obținut prin depunerea galvanică a nichelului, densitatea de curent la $\eta = 200$ mV este numai de 20 de ori mai mare. S-a presupus că suprafața electrochimic activă reprezintă doar o zecime din suprafața reală, datorită acoperirii suprafeței cu bule de gaz și blocării porilor.

Depunerea galvanică compozită pare a fi o metodă promițătoare pentru obținerea electrozilor cu suprafață specifică mărită. Totuși, selectarea unor condiții de depunere adecvate, cum ar fi dimensiunea particulelor, concentrația acestora în soluție, viteza de agitare, dispunerea geometrică a electrozilor, este importantă pentru obținerea unor electrozi performanți.

1.1.3. Metode de pulverizare termică

O altă metodă ce a câștigat teren în ultimii ani, datorită în special realizărilor tehnice în domeniu, o reprezintă pulverizarea termică.

Pulverizarea termică cuprinde o multitudine de tehnici de acoperire a suprafețelor, prin care materiale solide aflate sub diferite forme, de exemplu pulbere sau sârme, sunt încălzite rapid în plasmă, în flacără sau în arc electric, topite și propulsate prin intermediul unui gaz purtător pe substrat. Solidificarea rapidă a particulelor topite pe suprafața substratului duce la formarea, strat cu strat, a unei acoperiri ce prezintă diferite funcții, incluzând pe cele de protecție împotriva uzurii, eroziunii, coroziunii și a degradării termice sau chimice. Prin această metodă pot fi prelucrate materiale metalice, ceramice, precum și materiale plastice, cu condiția ca acestea să aibă un punct de topire bine definit, să nu se descompună sau să nu sublimeze în timpul pulverizării.

Calitatea depunerii poate fi controlată prin condițiile în care se face depunerea, spre exemplu distanța față de substrat, viteza de înaintare, unghiul dintre cele două sârme, natura gazului propulsor.

Pulverizarea termică s-a dovedit a fi o metodă avantajoasă pentru obținerea electrozilor schelețați, datorită faptului că, în anumite condiții, stratul depus prezintă o structură poroasă. Porozitatea inițială a stratului poate fi mărită în continuare prin dizolvarea componentei active cu o soluție alcalină.

Principiul de funcționare al unui dispozitiv de pulverizare termică cu arc electric este redat în figura 1.5:

Principiul metodei constă în formarea unui arc electric între cei doi electrozi, la punctul de convergență al acestora. Particularitatea acestei metode este dată de faptul că cei doi electrozi reprezintă de fapt materialul ce se dorește a fi depus. Din acest motiv, prin această tehnică pot fi prelucrate numai materiale conducătoare electric, cum ar fi metale și aliaje, sub formă de sârme. Cei doi electrozi înaintează cu o viteză constantă, pe măsură ce are loc topirea lor în arcul electric. Un gaz inert, cu o viteză ridicată, are rolul de a pulveriza materialul topit, care se formează pe măsură ce electrozii sunt consumați în arcul electric. La suprafața substratului are loc turtirea și solidificarea rapidă a particulelor topite. Se obține astfel o acoperire cu o structură stratificată, poroasă.

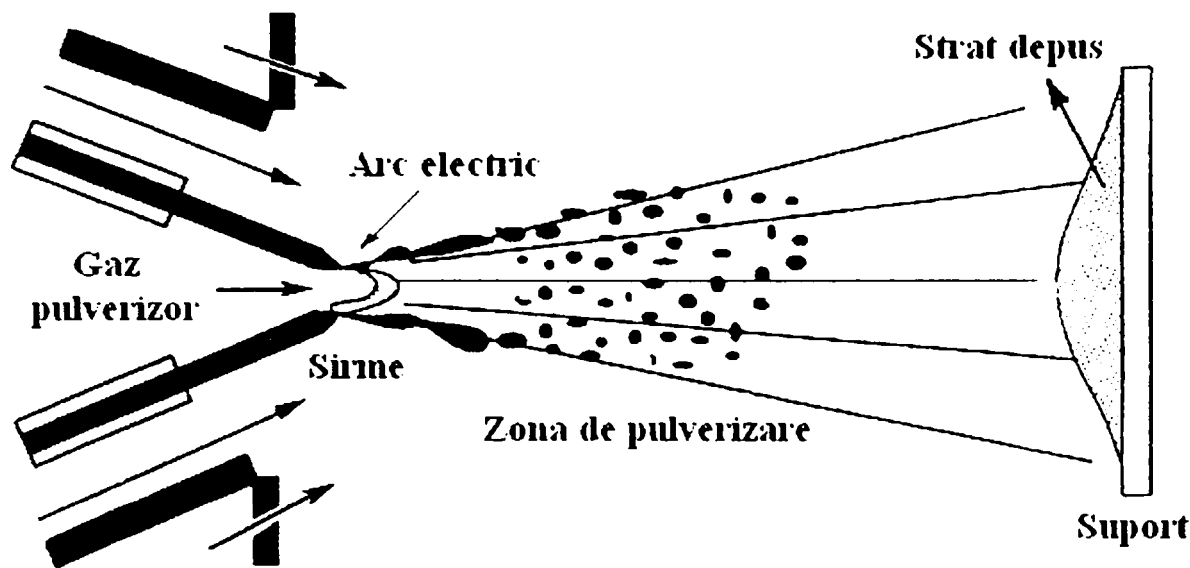


Figura 1.5. Principiul de funcționare al instalației de pulverizare în arc electric [45].

Particulele depuse prin pulverizarea cu arc electric sunt în general mai mari și au o distribuție mai neregulată a dimensiunilor, față de particulele depuse prin pulverizarea cu plasmă a pulberilor. Aceste neregularități nu constituie însă un dezavantaj, deoarece contribuie la creșterea porozității stratului depus.

Un alt avantaj adus de tehnica pulverizării constă în faptul că prin această metodă pot fi aplicate pelicule electroactive nu numai pe suprafețe plane, ci și pe electrozi cu diverse geometrii ale suprafeței.

Pulverizarea cu plasmă a pulberilor de nichel a fost aplicată de D.E.Hall pentru obținerea unor electrozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului să fie scăzut [46]. În acest studiu au fost testate 3 pulberi de nichel cu dimensiuni diferite ale particulelor (4 μm , 30 μm și 60 μm). S-a constatat că eficiența acestor electrozi crește în ordinea: Ni 60 μm < Ni 30 μm < Ni 4 μm . Pentru a elucidă dacă activitatea electrocatalitică poate fi pusă pe seama creșterii suprafeței reale sau a creșterii gradului de oxidare s-au preparat electrozi similari prin sinterizarea pulberilor. Acești electrozi prezintă o suprafață mai mare dar activitatea electrocatalitică este mai redusă, ceea ce duce la concluzia că activitatea crescută a electrozilor obținuți prin pulverizare este datorată unor modificări în cinetica reacției de electrod, fapt confirmat și de valorile foarte scăzute ale pantei dreptei Tafel ($b = 21 - 49 \text{ mV decadă}^{-1}$).

Tot pe baza unei posibile schimbări de mecanism a reacției de degajare a hidrogenului explică Kronberger [47] activitatea catalitică crescută a electrozilor obținuți prin pulverizarea cu plasmă a pulberilor de Ni-Raney.

Îmbunătățirea aderenței stratului depus se poate face prin intercalarea între substrat și stratul electroactiv a unui strat de nichel, depus tot prin pulverizarea în plasmă a pulberilor [48].

Un studiu amănunțit referitor la influența structurii pulberilor și a condițiilor de pulverizare asupra activității electrochimice a fost efectuat de G.Schiller și V.Borck [49]. Au fost utilizate 2 tipuri de pulbere de aliaj Ni-Al multifazic (50% Ni și 50% Al). Datorită condițiilor de obținere, aceste pulberi prezintă diferențe caracteristice în structură și dimensiunea granulelor. Pulberea zdrobită este alcătuită din particule compacte, neregulate, colțuroase, cu dimensiuni cuprinse între 5 și 70 μm . Pulberea obținută prin atomizare are dimensiuni de 10-170 μm . Particulele individuale constau din microcristalite fine, distribuite uniform și combinate în agregate mai mari, necompacte, de formă sferică. Prin pulverizarea cu plasmă se pot obține depozite aderente în cazul pulberii Ni-Al zdrobite, dar activitatea catalitică este mai bună în cazul pulberii Ni-Al atomizate, datorită suprafeței active mai mari. Optimizarea condițiilor de lucru a dus la obținerea unor depuneri cu rezistență mecanică bună. S-a constatat că o preparare atentă a substratului reprezintă o condiție esențială pentru obținerea unor depuneri aderente.

Cunoscut fiind efectul sinergetic al molibdenului asupra nichelului, bazat pe structura lor electronică, s-a avut în vedere pulverizarea cu plasmă a pulberilor de Ni-Al cu adaos de Mo în diferite rapoarte [49]. Analizele de difracție de raze X indică prezența Mo metalic în stratul depus, dar și o posibilă formare de aliaj Ni-Al-Mo. Rezultatele cele mai bune au fost obținute pentru un conținut de 10% Mo.

Au fost investigate ulterior proprietățile electrochimice ale electrodului pe bază de Ni-Al-Mo obținut prin pulverizare cu plasmă [50] comparativ cu cele ale electrodului pe bază de Ni-Al. Rezultatele studiului au indicat că electrodul Ni-Al-Mo prezintă o activitate catalitică față de RDH mai mare în soluție de KOH 25% la 70°C, iar electrodul Ni-Al este mai activ în soluție de NaOH 1 mol L⁻¹ la aceeași temperatură. Determinarea suprafeței specifice indică faptul că electrodul Ni-Al prezintă suprafață specifică mai mare, deci activitatea electrocatalitică ridicată este pusă pe seama activității intrinseci a electrodului Ni-Al-Mo.

Rezultatele promițătoare au permis continuarea cercetărilor, astfel, într-un alt studiu au fost comparate proprietățile electrozilor obținuți prin pulverizare cu plasmă în vacuum a unui amestec de pulbere Ni-Al și pulbere de Mo și a unei pulberi de NiAl aliat cu Mo [51]. Suprapotențialul cel mai scăzut pentru reacția de degajare a hidrogenului a fost obținut pentru electrozii pe bază de aliaj Ni-Al-Mo, fără a fi însă complet elucidată cauza. S-a calculat că utilizarea acestor electrozi duce la o reducere a tensiunii de celulă de la 2,0 V la 1,6 V la o densitate de curent de 0.3 A cm^{-2} . De asemenea, proprietățile mecanice și electrochimice rămân stabile în timpul funcționării continue și intermitente pentru mai mult de 10000 ore.

Pulverizarea cu plasmă în vacuum prezintă dezavantajul necesității unei presiuni foarte scăzute în timpul depunerii. Din acest motiv interesul s-a îndreptat spre utilizarea altor tehnici, cum ar fi **pulverizarea în arc electric**. Această metodă prezintă avantajul unei eficiențe termice mai mari decât în cazul altor tehnici de pulverizare, deoarece materialul nu este încălzit indirect, ci este topit într-un arc electric. Această metodă de obținere a electrozilor cu suprafață mare a fost aplicată de J.Fournier și colaboratorii [45] utilizând în procesul de pulverizare fie 2 sârme identice de aliaj Ni-Al (95% Ni, 5% Al), fie o sârmă de aliaj Ni-Al (95% Ni, 5% Al) și o sârmă de Al. Pulverizarea a fost condusă în atmosferă de azot pentru prevenirea oxidării. S-a studiat influența distanței de pulverizare și a unghiului de contact dintre sârme asupra proprietăților electrochimice. Se constată că electrozii obținuți din sârme diferite (Ni-Al și Al) prezintă o activitate mai ridicată. Acest fapt poate fi atribuit unei creșteri semnificative a porozității în urma dizolvării aluminiului în soluție alcalină, creștere confirmată și prin studiile de microscopie electronică. Analizele de difracție de raze X atestă prezența Al metallic în stratul depus din 2 sârme diferite și dispariția completă a acestuia în urma activării. În cazul depunerii obținute cu 2 sârme identice confecționate din aliaj Ni-Al, analizele de difracție RX reflectă prezența Al sub formă de aliaj NiAl, nedizolvabil în soluție alcalină. În ceea ce privește influența parametrilor de pulverizare rezultatele nu sunt concludente.

1.1.4. Metode neconvenționale pentru obținerea electrozilor pe bază de nichel cu suprafață specifică mare

Una dintre tehnicile neconvenționale pentru obținerea unor depozite metalice cu suprafață specifică mare constă în încorporarea metalului într-o matrice cu structură microporoasă (dimensiunea porilor cuprinsă între 0,1 și 100 μm) sau nanoporoasă (pori până la 100 nm). Dacă metalul umple în totalitate porii matricii, iar aceasta poate fi distrusă ulterior, se obține o structură metalică reticulată, cu suprafață specifică mare.

În cazul electrozilor pe bază de nichel, această tehnică a fost aplicată cu succes utilizând matrici polimerice poroase. Un astfel de material poate fi obținut prin polimerizarea unei emulsii apă – ulei în care faza apoasă are un procent mai mare de 75% iar faza uleioasă conține monomerul (de obicei stiren) și un agent de reticulare (divinil-benzen). Prin polimerizare rezultă o matrice cu o structură poroasă deschisă, formată prin evaporarea picăturilor de apă. Matricea polimerică este caracterizată prin prezența a numeroase celule (cu diametrul de 1-100 μm) conectate între ele prin pori cu diametrul de 0,1-10 μm .

Pornind de la această structură poroasă s-a încercat obținerea unor electrozi de nichel care să păstreze caracteristicile inițiale ale matricii. Prima încercare a constat în depunerea galvanică a nichelului în porii matricii [52], urmată de arderea polimerului. Rezultă o structură poroasă de nichel care, cel puțin local, relevă caracteristicile așteptate, în sensul că apar agregate globulare de nichel cu dimensiuni de 10-20 μm , apropiate de dimensiunile celulei matricii, interconectate prin granule de nichel mai mici (1-5 μm) cu dimensiuni corespunzătoare porilor matricii. Agregatele de nichel sunt separate prin canale cu grosimea de 1 μm , ceea ce ar corespunde pereților celulei.

Tehnica a fost în continuare dezvoltată pentru a permite depunerea unui strat poros de nichel pe un substrat de nichel sau oțel, ceea ce prezintă interes pentru aplicații industriale. În acest caz polimerizarea emulsiei este realizată direct pe suprafața electrodului confecționat din plasă de nichel, urmată de depunerea galvanică a nichelului iar ulterior de distrugerea matricii de polimer. Se constată că procesul de depunere începe de la suprafața catodului unde se formează un strat uniform de nichel, și abia apoi depozitul începe să ia forma matricii de polimer [53]. Electrozii astfel obținuți au fost testați pentru reacția de degajare a hidrogenului, determinându-se suprafața specifică și valoarea pantei dreptei Tafel. Valoarea pantei de

120 mV decadă⁻¹ indică faptul că performanțele electrodului nu se datorează unei modificări de mecanism ci creșterii suprafeței electroactive [54].

Pentru eliminarea etapelor intermediare de polimerizare și distrugere a matricii de polimer s-a realizat depunerea galvanică a nichelului chiar din emulsia apă-ulei, faza apoasă conținând componentii băii galvanice [55]. Datorită conductivității extrem de scăzute a emulsiei, chiar și după adăugarea sărurilor, depunerea galvanică poate fi posibilă doar dacă se admit modificări de fază ale emulsiei sub influența câmpului electric. Rezultă o depunere de nichel poroasă, neregulată, cu caracteristici structurale complexe, datorită modificării structurii emulsiei atât în spațiu cât și în timp. Acești electrozi prezintă cea mai bună activitate electrocatalitică datorită gradului foarte înalt de utilizare a suprafeței disponibile. De asemenea, structura electrodului, cu goluri între agregatele de nichel, elimină problema ocluziei hidrogenului în pori.

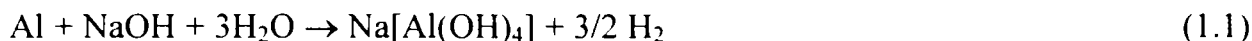
O altă tehnică neconvențională de aplicare a unei pelicule electroactive constă în dispersia unui amestec de pulbere de Al și pulbere de Sn ($d < 45 \mu\text{m}$) în polimetilmetacrilat (PMMA) dizolvat în cloroform [56]. Suspensia astfel obținută este aplicată prin pensulare pe un substrat de nichel. Activarea peliculei se realizează prin tratament termic, la 733 K având loc descompunerea PMMA, iar la o temperatură mai ridicată (973 K) formarea fazei Ni_2Al_3 prin interdifuziune. În final Al este îndepărtat prin dizolvare în soluție alcalină. Adăugarea Sn are ca efect îmbunătățirea proprietăților electrochimice ale electrodului prin modificarea mecanismului reacției de degajare a hidrogenului, fapt dovedit de valorile scăzute ale pantei drepte Tafel ($b \approx 70 \text{ mV decadă}^{-1}$).

Aceeași metodă a fost aplicată pentru realizarea unor electrozi de tip Ni-Raney dopați cu Ti [57], cu activitate catalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului.

1.2. Activarea prin dizolvare alcalină

O etapă esențială în obținerea unor electrozi ce prezintă activitate catalitică față de reacția de degajare a hidrogenului constă în activarea acestora prin îndepărtarea unei cantități cât mai mari din componentul reactiv, prin dizolvare selectivă în soluție alcalină.

În cazul în care metalul activ din compoziția electrodului este aluminiul, dizolvarea acestuia decurge conform reacției (1.1) [58]:



iar în cazul în care cantitatea de NaOH utilizat este în exces conform ecuației (1.2):



Pentru o cantitate de NaOH mai mică decât stoechiometric necesar apare ca reacție posibilă descompunerea tetrahidroxialuminatului de sodiu, ecuația (1.3):



Hidroxidul de aluminiu se descompune rapid, cu formarea unor oxizi cu structură cristalină, cel mai important fiind oxidul de aluminiu trihidrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fiind o substanță cristalină, practic nu contribuie la creșterea volumului porilor sau a suprafeței specifice [59].

O altă reacție posibilă, ce duce la formarea trihidratului de alumina, este reacția directă dintre Al și H_2O , urmată de descompunerea hidroxidului de aluminiu, ecuația (1.5). În acest caz, oxidul nu mai prezintă o structură cristalină, ci acoperă într-un strat subțire particulele de catalizator sau umple porii.



Studiile de literatură relevă prezența hidroxidului și/sau oxidului de aluminiu, cu o structură cristalină, care acoperă particulele de catalizator Ni-Raney și blochează porii [60].

În majoritatea cazurilor dizolvarea Al are loc din diferitele faze ale aliajului Ni-Al, fiind importantă cunoașterea comportării acestor faze în timpul atacului alcalin.

Pentru un aliaj Ni-Raney comercial, cu un conținut de 40 - 50% Ni, diagrama de fază a aliajului Ni-Al [61] indică prezența următoarelor faze posibile: eutectic: Al+NiAl₃; faza β: NiAl₃; faza γ: Ni₂Al₃; faza δ: NiAl.

S-a constatat că fazele din aliajul inițial prezintă o reactivitate diferită față de alcalii. Ordinea reactivității este următoarea [62]: eutectic > NiAl₃ > Ni₂Al₃ > NiAl.

În mediu alcalin faza eutectică și NiAl₃ reacționează rapid, pe când Ni₂Al₃ este atacat mult mai încet sau numai la temperaturi și concentrații ridicate [62]. Dizolvarea Al din eutectic duce la formarea de goluri în structura aliajului, iar în urma dizolvării NiAl₃ se formează fisuri.

În concordanță cu ordinea reactivității la dizolvarea alcalină este și activitatea electrocatalitică față de degajarea hidrogenului a diferitelor faze ale aliajului Ni-Al. Astfel, investigațiile efectuate pe faze pure au arătat că suprapotențialele cele mai scăzute pentru reacția de degajare a hidrogenului apar în cazul fazei NiAl₃ și Ni₂Al₃, în timp ce fazele cu conținut ridicat de nichel (NiAl și Ni₃Al) au activitate catalitică foarte apropiată de cea a nichelului [63].

Un alt aspect important îl reprezintă condițiile în care se realizează atacul alcalin. Y.Choquette și L.Brossard au studiat influența următorilor parametri asupra procesului de dizolvare alcalină a aluminiului: timpul de reacție, temperatura, concentrația soluției alcaline și agitarea.

După cum este de așteptat, creșterea duratei atacului alcalin duce la îndepărtarea unor cantități din ce în ce mai mari de aluminiu, deși o îndepărtare completă nu s-a constatat nici la timpi de reacție foarte mari [64].

Procesul de dizolvare depinde de temperatură, decurgând cu viteze mai mari la temperaturi ridicate, deși o scădere neașteptată este observată la $t > 55^{\circ}\text{C}$ [64].

Creșterea concentrației soluției alcaline are efect favorabil, până la limita la care creșterea vâscozității soluției încetinește viteza de degajare a bulelor de H₂ [64].

Agitarea soluției duce la creșterea inițială a vitezei de reacție, sugerând faptul că transportul de masă prin filmul de lichid de la suprafața electrodului are un rol important în evoluția procesului de degajare a bulelor de H₂. Totuși, la timpi mari de dizolvare influența agitării este mai puțin marcantă [64].

METODE DE CARACTERIZARE A ELECTROZILOR SCHELETAȚI

Cunoașterea suprafeței reale a electrozilor este de o deosebită importanță, deoarece, la un potențial stabilit, viteza oricărui proces electrochimic ce se desfășoară pe electrod este direct proporțională cu suprafața acestuia, dar și pentru compararea informațiilor obținute pe electrozi diferiți.

Suprafața aparentă reprezintă suprafața geometrică, măsurabilă. Suprafața reală a unui electrod se poate determina ținând cont de factorul de rugozitate al suprafeței R . Acest concept este ilustrat în figura 2.1, din care se remarcă faptul că prin "întinderea" unei suprafețe rugoase aria acesteia crește de câteva ori.

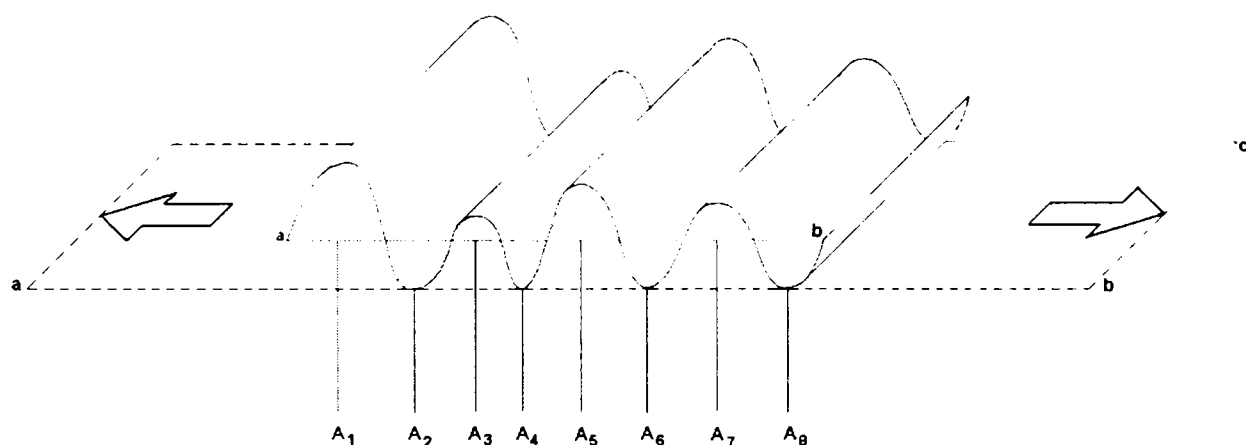


Figura 2.1. Proiecția unei suprafețe rugoase [65].

Factorul de rugozitate R , se definește ca raportul dintre suprafața reală și cea aparentă. Prin definiție, suprafața mercurului este caracterizată de un factor de rugozitate egal cu 1. În cazul suprafețelor metalice lucioase, obținute prin șlefuire, $R = 2$ sau 3.

Principalele metode de caracterizare a electrozilor schelețați pot fi clasificate în:

- metode de investigare a suprafeței,
- metode de determinare a suprafeței specifice.

Metodele de investigare a suprafeței includ tehnici bine-cunoscute, cum ar fi microscopia electronică de scanare, microanaliza EDX, difracția de raze X.

Metodele de determinare a suprafeței specifice pot fi la rândul lor clasificate în: metode electrochimice, metode mecanice, metode de adsorbție de gaz (metoda Brunauer-Emmet-Teller) sau de lichid.

2.1. Metode de investigare a morfologiei și compoziției suprafeței

Dezvoltarea impetuoasă a fizicii și chimiei solidului din ultimul secol, a dus la descoperirea și perfecționarea de noi metode de cercetare și investigare a solidului, metode caracterizate printr-un grad înalt de reproductibilitate și sensibilitate, precizie ridicată și aplicabilitate deosebit de largă. Una dintre aceste metode, considerată a fi una dintre cele mai importante descoperiri ale secolului XX, o constituie microscopia electronică [66].

2.1.1. Microscopie electronică

Microscopia electronică reprezintă o metodă de analiză nedistructivă ce urmărește obținerea unor imagini mărite ale obiectelor, utilizând în acest scop fascicule de electroni. Avantajul microscopiei electronice față de microscopia optică rezidă în faptul că folosirea unui fascicul de electroni permite atingerea unei rezoluții de mii de ori mai mari decât cea obținută la utilizarea luminii.

Microscopia electronică de emisie reprezintă una dintre cele mai versatile metode utilizate în studiul materialelor metalice. Ordinul de magnificare este cuprins între 10x și 150000x, acoperind astfel zona dintre microscopia optică și cea de transmisie. Microscopia electronică oferă posibilitatea obținerii unor imagini ușor de interpretat și permite de asemenea reprezentarea suprafețelor rugoase cu o adâncime de focalizare de aproximativ 300 ori mai mare decât microscopul optic [67].

În afară de multiplele modalități de vizualizare a suprafețelor, această metodă oferă și posibilitatea de analize calitative și cantitative prin cuplarea cu metode adecvate de analiză a radiațiilor Röntgen caracteristice (EDX = Energy Dispersive X-Ray Analysis).

Principiul metodei constă în bombardarea probei cu un fascicul de electroni, numit fascicul de electroni primari (EP), urmată de reproducerea suprafeței cu ajutorul radiațiilor emise. Reproducerea suprafeței este posibilă în principiu în două moduri, de unde rezultă două variante ale acestei metode:

- întreaga suprafață este excitată pentru emiterea unor radiații cu care se realizează reproducerea obiectului;
- suprafața probei este măturată cu un fascicul de electroni localizat punctiform și se înregistrează radiația emisă de fiecare punct.

Interacțiunea dintre un fascicul de electroni și materie este deosebit de complexă, rezultând un număr mare de semnale, cum ar fi: electroni reflectați (ER), electroni secundari (ES), electroni Auger, electroni absorbiți (EA), radiații electromagnetice (radiații Röntgen caracteristice, fotoni cu diferite lungimi de undă) și căldură.

În cazul microscopiei electronice importanță deosebită prezintă următoarele semnale:

Electronii reflectați (ER), care permit vizualizarea suprafeței prin instalarea contrastului de relief și de material, deoarece adâncimea de la care provin depinde de energia fascicului primar de electroni și de numărul de ordine Z al materialului. Dezavantajul utilizării acestui semnal constă în rezoluția scăzută, ceea ce duce la imposibilitatea reprezentării cu acuratețe a detaliilor structurale fine ale suprafeței.

Electronii secundari (ES), care, datorită adâncimii mai mici de la care provin (1-10 nm) permit reprezentarea imaginilor cu o rezoluție mult mai mare. Utilizarea acestui tip de semnal este potrivită în cazul în care se urmărește obținerea de informații referitoare la structura suprafeței, semnalul fiind mai puțin influențat de natura materialului.

Radiațiile Röntgen caracteristice, pot fi folosite în analiza elementară calitativă și cantitativă. Determinarea elementelor componente se poate face utilizând detectori adecvați, în funcție de lungimea de undă a radiației emise (WDX – Wavelength Dispersive Analysis of X-Rays) sau în funcție de energia fotonului (EDX – Energy Dispersive X-Ray Analysis).

Luminiscenta catodică apare în urma bombardării cu electroni a anumitor materiale cum ar fi semiconducători, izolatori, anumite substanțe organice, care emit fotoni cu lungimi de undă aflate în domeniul ultraviolet și în domeniul vizibil. Acest fenomen apare drept urmare a interacțiunii electronilor primari cu electronii din banda de valență. Materialele cum sunt izolatorii au banda de valență ocupată și banda de conducție liberă. Prin interacțiunea

neelastică dintre electronii primari și electronii din banda de valență, aceștia primesc suficientă energie pentru a trece în banda de conducție. În banda de valență apare un loc vacant care poate fi ocupat prin reîntoarcerea electronului din banda de conducție. Diferența de energie rezultată în urma acestei tranziții este emisă sub forma unui foton. Lungimea de undă a acestuia este caracteristică pentru un element deoarece și diferența de energie dintre banda de valență și cea de conducție este o caracteristică de material.

În figura 2.2 sunt reprezentate tipurile de semnale ce pot fi folosite în analiza suprafețelor, precum și adâncimea de la care provin acestea.

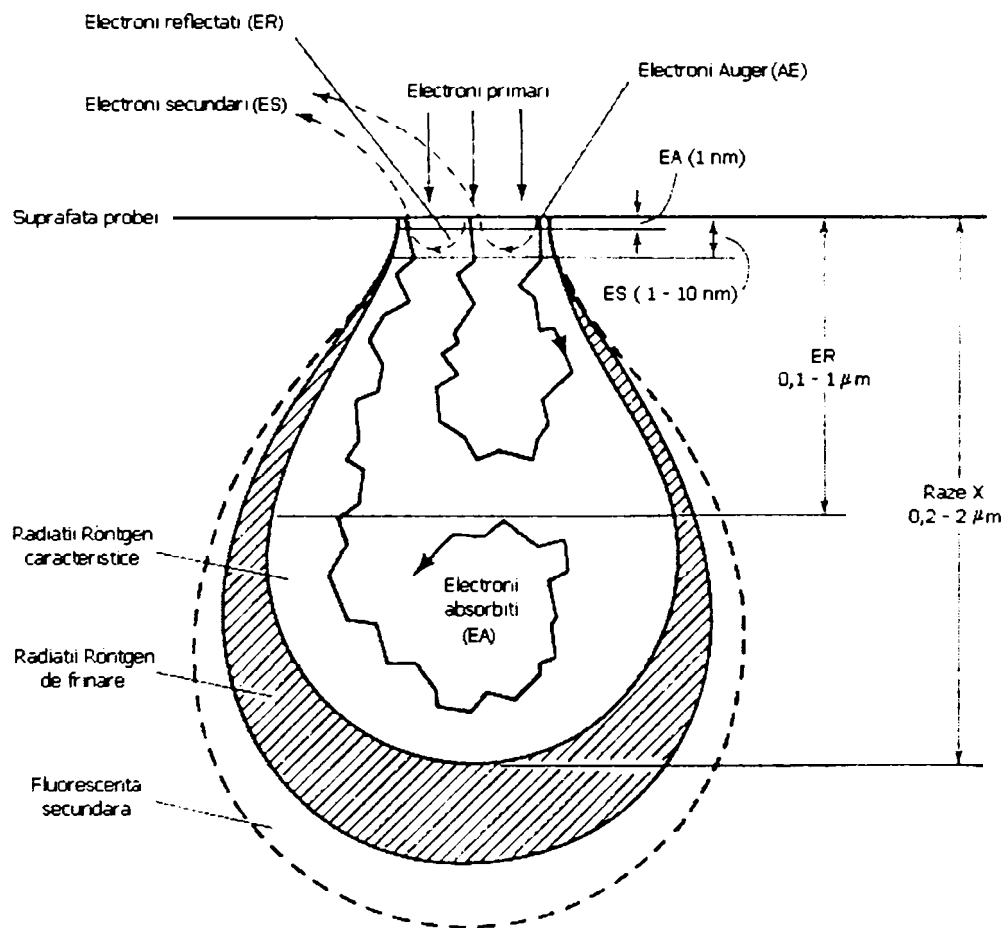


Figura 2.2. Tipuri de semnale utilizabile în microscopia electronică de emisie.

În tabelul 2.1. sunt rezumate principalele semnale emise de probă în urma interacțiunii cu fluxul de electroni, precum și informațiile furnizate de acestea.

Tabelul 2.1. Principalele semnale utilizate și informațiile obținute în analiza suprafețelor.

Semnal detectat	Informație	Influență	Rezoluția	Adâncimea informației
Electroni secundari	- morfologia suprafeței - contrast de material - contrast dat de orientarea cristalelor	Coeficientul de emisie, δ - crește accentuat cu unghiul de incidență al fascicului primar - crește slab cu numărul de ordine Z	5 - 20 nm	1 - 10 nm
Electroni reflectați	- compoziția materialului - morfologie - orientarea cristalelor	Coeficientul de reflexie, η : - crește cu numărul de ordine Z	0,1 - 1 μm	0,1 - 1 μm (funcție de U_{acc})
Luminiscentă catodică	- detecția fazelor nemetalice și semiconducătoare	Emisia de fotoni în urma excitării cu electroni	0,5-10 μm	-
Raze X	- distribuția elementelor	Emisia de radiații caracteristice în urma excitării cu electroni	aprox. 1 μm	1 - 10 μm

Cele mai importante caracteristici ale microscopului electronic sunt:

Puterea de separare, reprezintă capacitatea unui sistem optic de a distinge separat în spațiu 2 obiecte sau detalii apropiate ale aceluiași obiect și depinde direct proporțional de lungimea de undă a radiației utilizate. Pentru ochiul uman puterea de separare este de 0,1-0,2 mm, de la o distanță de 250 mm. În cazul microscopului optic puterea de separare este 0,2 μm și poate fi mărită la 0,1 μm prin utilizarea razelor ultraviolete, iar în cazul microscopului electronic este de 0,1-0,2 nm.

Puterea de pătrundere, reprezintă adâncimea până la care ajung particulele incidente, respectiv adâncimea de la care provine semnalul detectabil. Acest fapt prezintă importanță deosebită în aplicațiile practice, fiind imperios necesară existența unei bune corelări între adâncimea de la care provine sau poate să provină semnalul ce se dorește a fi detectat și puterea de pătrundere a metodei de investigare utilizate.

2.1.2. Microanaliză spectrală cu dispersie de energie (microanaliza EDX)

Utilizarea radiațiilor Röntgen în analiza spectrală a devenit posibilă după ce în anul 1913 Moseley descoperă o relație de legătură între numărul de ordine Z al unui element chimic și radiația Röntgen emisă de elementul respectiv:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = K \cdot (Z - 1)^2 \quad (2.1)$$

unde: $\bar{\nu} = \nu/c$ = numărul de undă; λ = lungimea de undă; c = viteza luminii; K = constantă.

Principiul metodei constă în analiza radiațiilor Röntgen rezultate în urma interacțiunii materiei cu un fascicul de electroni. Pentru identificarea liniilor, respectiv seriilor spectrale emise de un anumit element se folosește un spectrometru Röntgen al cărui principiul de funcționare se bazează pe măsurarea energiei radiației emise prin intermediul unui detector din cristal de Si [68]. Dacă în construcția unui microscop electronic se include un astfel de spectrometru se obține o microsondă.

Principalele caracteristici ale unei microsonde SEM + EDX sunt:

Rezoluția spectrală, reprezintă capacitatea unui sistem de a separa liniile a două elemente învecinate. Spectrometrul cu dispersie de energie nu are o rezoluție foarte ridicată (110-140 eV), totuși separarea elementelor învecinate cu $Z > 12$ este mulțumitoare. O rezoluție spectrală ridicată este utilă dacă se are în vedere detectarea elementelor cu Z mic deoarece liniile K_{α} ale elementelor B, C, N, O și F apar în spectru foarte apropiate una de alta.

Obținerea spectrului. Unul din principalele avantaje ale spectrometrului EDX îl constituie faptul că spectrul se obține simultan pentru toate elementele, ceea ce duce la scurtarea considerabilă a timpului necesar pentru efectuarea unei analize. Din acest motiv, dacă se urmărește o analiză calitativă rapidă a suprafeței această metodă este cea mai indicată.

Principalul dezavantaj al acestei metode constă în faptul că nu permite detectarea elementelor cu Z cuprins între 4 (Be) și 9 (F). Motivul principal îl constituie absorbția puternică a radiațiilor cu lungime de undă mare de către fereastra de protecție confecționată din sticlă de beriliu. Absența acestei ferestre ar duce la contaminarea detectorului de Si cu vapori de apă și ulei provenit de la pompa de vid. Dezvoltarea tehnică a început cu punerea la punct a unor sisteme ce permit închiderea și deschiderea mecanică a acestei ferestre [69]. Pe de altă parte, s-a încercat și utilizarea unor materiale inovative pentru confecționarea ferestrei de protecție. În prezent se utilizează folii din material plastic cu o grosime de 0,5 μm . Detectia elementelor cu Z mic este îmbunătățită și prin utilizarea detectorilor din germaniu de înaltă puritate [70] în locul detectorilor de Si(Li).

La baza analizei cantitative stă faptul că intensitatea radiației Röntgen caracteristice emisă de un element este proporțională cu concentrația acestuia. Măsurarea intensității absolute a radiației prezintă anumite greutăți [71]. Din acest motiv se recurge la raportarea intensității radiației I_i emise de un element i cu radiația emisă de un standard, I_s (de obicei elementul pur) în aceleași condiții experimentale. Se obține un raport $k_i = I_i/I_s$, proporțional cu concentrația procentuală a elementului respectiv.

Eroarea este destul de ridicată și pentru a obține rezultate mai precise este necesară corecția adusă unor efecte care au fost neglijate, și anume:

- corecția de număr de ordine (K_Z), datorită diferențelor în frânarea și reflexia electronilor incidenți existente între probă și standard;
- corecția de absorbție (K_A), datorită absorbției diferențiate în probă și standard a radiațiilor Röntgen caracteristice;
- corecția de fluorescență (K_F).

Factorii de corecție K_Z , K_A și K_F sunt la rândul lor funcții ale concentrațiilor căutate astfel încât determinarea directă nu este posibilă. Pentru aflarea valorii concentrației se recurge la calculul iterativ.

Precizia analizei depinde de valabilitatea modelului de corecție aplicat și de erorile ce influențează măsurătorile în sine. Statistic vorbind eroarea este de 3 %, în cazuri speciale putând avea valori mai mari respectiv mai mici.

Limita de detecție relativă reprezintă procentul masic al unui element într-o matrice dată, care încă mai poate fi detectat. Deoarece radiația de frânare (zgomotul de fond) crește proporțional cu Z , limita de detecție relativă a unui element cu Z mic (de exemplu Ni) într-o matrice cu Z mare (de exemplu Au) este mai slabă decât într-o matrice cu Z mic (de exemplu Al). De aici rezultă că limita de detecție a unui element este influențată de prezența altor elemente [72]. În general, pentru elementele cu $Z > 11$ cu un spectrometru EDX se pot detecta concentrații de 0,1 %.

2.1.3. Analiză difractometrică de raze X

Razele X reprezintă radiații electromagnetice cu lungimea de undă cuprinsă în domeniul 100 Å și 0.1 Å. Ele se formează atunci când electroni cu o viteză suficient de mare se ciocnesc cu un material, transformându-și energia cinetică în energie de radiație.

Analiza difractometrică de raze X este utilizată pentru analiza structurală și pentru identificarea fazelor unui sistem. Principiul metodei constă în proiectarea unui fascicul de raze X asupra probei. O parte din aceste radiații vor fi difractate de diversele plane reticulare ale cristalelor. Pentru a obține un efect de difracție într-o rețea tridimensională trebuie ca efectul de difracție a tuturor atomilor rețelei să se însumeze, adică undele difractate să interfereze pozitiv. Dacă diferența de drum între undele difractate de doi atomi învecinați este numai cu puțin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferență se amplifică, ajungând după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la interferență negativă. De aceea, difracția radiațiilor X prin cristale nu este un fenomen continuu, cum ar fi în mediile izotrope, de exemplu la gaze, ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcții. Aceste direcții sunt determinate de distanțele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare. Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective. Calculând distanțele d pentru toate liniile de difracție apărute în spectrul de difracție și comparând valorile obținute cu valorile d date în literatură pentru faze cunoscute se pot identifica fazele prezente.

2.2. Metode de determinare a suprafeței specifice

Dintre metodele de determinare a suprafeței specifice sunt prezentate metodele electrochimice, care au avantajul că pot fi folosite *in situ* pentru determinarea suprafeței electrochimic active.

Metodele electrochimice au la bază determinarea unei mărimi direct proporționale cu suprafața electrodului studiat (capacitatea dublului strat, cantitatea de electricitate, densitatea de curent), urmată de raportarea acestei mărimi la o referință, de obicei mărimea corespunzătoare aceluiași electrod, dar cu o suprafață netedă. Valoarea obținută se numește *factor de rugozitate R*, și reprezintă raportul dintre suprafața specifică a electrodului scheletat

și cea a electrodului lucios. Prin metodele electrochimice nu se obțin valori absolute ale suprafeței specifice.

2.2.1. Voltametrie ciclică

Voltametria face parte din tehnicile de relaxare sau de perturbare folosite în studiul unei interfețe electrice. Metoda urmărește obținerea experimentală a unei dependențe curent – potențial, aplicând sistemului studiat o perturbare a potențialului și înregistrând valoarea răspunsului.

În cazul electrozilor pe bază de Ni voltametria ciclică poate fi aplicată în vederea determinării factorului de rugozitate, prin înregistrarea voltamogramei ciclice în domeniul în care are loc oxidarea Ni la α Ni(OH)₂, atât pentru electrodul studiat cât și pentru un electrod de Ni lucios. S-a demonstrat prin studii de spectroscopie în UV și VIS că reacția de oxidare a Ni decurge cu formarea unui monostrat de Ni(OH)₂ [73]. De asemenea, această abordare este pertinentă deoarece rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele obținute prin metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Calculul factorului de rugozitate se poate face fie pe baza determinării intensității picului anodic, fie pe baza determinării cantității de electricitate asociate oxidării suprafeței electrodului de nichel la un monostrat de Ni(OH)₂.

În cazul în care se urmărește intensitatea picului anodic [25], factorul de rugozitate este dat de relația (2.2):

$$R = \frac{i_{p,Ni-scheletat}}{i_{p,Ni-lucios}} \quad (2.2)$$

Dacă se măsoară cantitatea de electricitate, factorul de rugozitate poate fi calculat pe baza relației (2.3):

$$R = \frac{Q_{Ni-scheletat}}{Q_{Ni-lucios}} \quad (2.3)$$

În relația (2.3) $Q_{Ni-lucios}$ reprezintă cantitatea de electricitate teoretic necesară pentru oxidarea unei suprafețe de Ni perfect plane. Pentru această mărime datele de literatură indică valoarea de $5,14 \cdot 10^{-4}$ C cm⁻² după unii autori [74] sau $4,8 \cdot 10^{-4}$ C cm⁻² [75].

O altă metodă, mai puțin aplicată, constă în trasarea voltamogramei ciclice în domeniul oxidării $\text{Ni}(\text{OH})_2$ la NiOOH și determinarea intensității curentului de pic [22]. Calculul factorului de rugozitate se face cu o relație de tipul (2.2). Valorile obținute sunt foarte apropiate de cele rezultate prin compararea curenților de pic la oxidarea nichelului la $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.2.2. Spectroscopie electrochimică de impedanță

Spectroscopia electrochimică de impedanță reprezintă o tehnică electrochimică nestaționară, al cărei principiu se bazează pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă frecvență f , peste potențialul electrodului și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbație [76]. În aceste condiții răspunsul interfeței este în întregime descris de impedanța sistemului electrochimic. Deoarece interfața se comportă ca un sistem neliniar, impedanța va fi dependentă de potențial.

Interpretarea rezultatelor obținute se face asimilând sistemul electrochimic cu un circuit electric echivalent. Cel mai simplu model de acest tip este redat în figura 2.3.

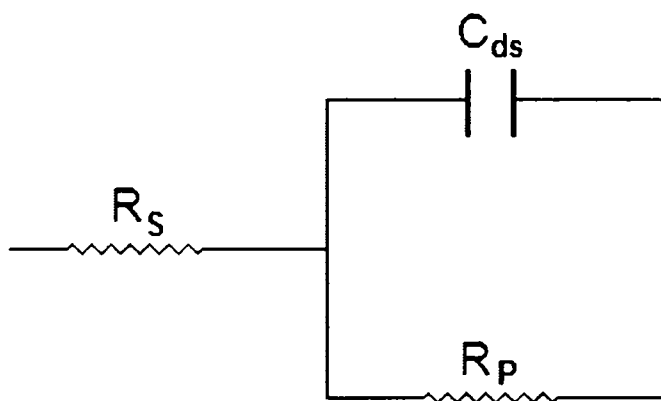


Figura 2.3. Circuit electric echivalent.

În acest circuit R_s reprezintă rezistența soluției de electrolit, C_{ds} – capacitatea dublului strat electric, iar R_p – rezistența la polarizare.

Impedanța circuitului din figura 2.3 este dată de relația (2.4):

$$Z_{ech} = R_s + \frac{R_p}{1 + j \cdot 2\pi f \cdot R_p \cdot C_{ds}} \quad (2.4)$$

Se poate observa că la frecvențe mari impedanța sistemului este dată de rezistența soluției de electrolit, în timp ce la frecvențe mici, impedanța este suma dintre rezistența electrolitului și rezistența la polarizare. Între aceste limite apare un semicerc corespunzător conexiunii R_p în paralel cu C_{ds} .

Măsurătorile de impedanță pot fi aplicate în vederea evaluării factorului de rugozitate a electrozilor cu suprafață specifică mare, deoarece permit determinarea capacității dublului strat, mărime direct proporțională cu suprafața specifică. Relația de calcul este (2.5):

$$R = \frac{C_{ds, Ni-scheletat}}{C_{ds, Ni-lucios}} \quad (2.5)$$

Cele două metode electrochimice prezentate sunt frecvent utilizate pentru determinarea factorului de rugozitate a electrozilor cu suprafață specifică mare și au fost aplicate și pentru determinarea R în cazul electrozilor scheletați preparați.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prețul de cost în continuă creștere al platinei și al metalelor platinice a impulsionat dezvoltarea cercetărilor științifice în vederea înlocuirii acestora cu metale mai puțin costisitoare, dar cu proprietăți asemănătoare, cum ar fi Ni, Co, Fe sau Cu.

Studiile de literatură cercetate au arătat că electrozii schelețați pot fi obținuți printr-o diversitate de metode, prezentate pe larg în Capitolul 1. Majoritatea metodelor propuse sunt laborioase și implică mai multe faze. Spre exemplu, metoda presării pulberilor necesită forțe ridicate în vederea asigurării unei aderențe corespunzătoare precum și o etapă finală de sinterizare la temperaturi destul de ridicate. O altă metodă intens studiată este depunerea electrochimică, cu diferitele ei variante. Și în acest caz metoda este laborioasă întrucât, pe lângă numărul mare de operații tehnologice, necesită un control riguros al parametrilor de lucru.

Avantajele pulverizării termice în arc electric rezidă în faptul că tehnica este una foarte simplă, fără limitări dimensionale, materialele folosite sunt uzuale, ieftine și ușor de manipulat. Din aceste motive, tehnica pulverizării în arc electric prezintă un potențial foarte ridicat pentru aplicarea pe scară largă în vederea obținerii electrozilor schelețați.

Scopul determinărilor experimentale constă în obținerea unor pelicule electroactive pe bază de nichel și cupru, printr-o metodă nementionată în literatură (în momentul începerii studiului), și anume prin pulverizare termică în arc electric. Depunerea peliculelor electroactive prin această metodă pe un substrat adecvat a condus la realizarea unor electrozi schelețați, a căror comportare a fost studiată. De asemenea, s-au avut în vedere posibilele aplicații ale electrozilor schelețați, și anume:

- catozi pentru electroliza soluțiilor apoase,
- suporturi ce conferă aderență și stabilitate sporită în cazul unor senzori pe bază de Ni schelețat-polianilină.

CAPITOLUL 3. OBȚINEREA ELECTROZILOR SCHELETAȚI PRIN TEHNICA PULVERIZĂRII TERMICE

Din multitudinea tehnicilor de pulverizare termică existente pentru prepararea electrozilor schelețați au fost alese tehnica pulverizării în arc electric și în flacără, pe baza multiplelor avantaje conferite de aceste tehnici:

- permit depunerea unei game diversificate de materiale, cum ar fi: metale, aliaje, materiale ceramice, polimeri;
- acoperirile aderă mecanic la substrat, astfel că pot fi depuse chiar și materiale incompatibile din punct de vedere metalurgic, spre exemplu materiale cu punct de topire mai mare decât cel al substratului;
- pot fi aplicate pelicule de diferite grosimi, cu viteze de depunere mari.

În plus, pulverizarea în arc electric sau în flacără necesită investiții de capital relativ reduse. Aparatura utilizată este portabilă și poate fi acționată atât manual cât și automat.

Pulverizarea termică în arc electric are la bază formarea unui arc electric la punctul de convergență a doi electrozi sub formă de sârme, ce reprezintă materialul ce se dorește a fi depus [77]. Cei doi electrozi înaintează cu o viteză constantă, pe măsură ce are loc topirea lor în arcul electric. Un gaz inert este alimentat sub presiune în spatele arcului electric, cu rolul de a îndepărta materialul topit, de a-l pulveriza sub formă de picături fine și de a-l propulsa spre substrat.

Pulverizarea termică în flacără utilizează căldura de combustie degajată la arderea unui combustibil (de obicei acetilenă sau propan) în oxigen pentru topirea materialului de depus. În cazul acestei metode temperatura de pulverizare este limitată de entalpia reacției de combustie [78], astfel încât pot fi prelucrate numai materiale cu puncte de topire scăzute. Materialele procesate pot fi alimentate sub formă de sârmă sau pulbere. Drept gaz atomizor se folosește aerul comprimat care focalizează torța de pulverizare și propulsează materialul topit spre substrat.

În tabelul 3.1. sunt prezentați comparativ parametrii de operare ale celor mai importante tehnici de pulverizare, iar în tabelul 3.2. câteva caracteristici ale depozitelor obținute prin aceste metode.

Tabelul 3.1. Parametri de operare în pulverizarea termică.

Tehnica de pulverizare	Sursa de energie	Temperatura, [°C]	Vit. partic., [m s ⁻¹]	Materiale procesabile
Flacără	Flacără oxiacetilenică	1500	40	pulbere, sârmă
Arc	Arc electric	4000-6000	100	sârmă, sârme cu miez
Plasmă	Plasmă	15000	200-300	pulbere
HVOF*	Oxygen+combustibil (metan)	6000-9000	600-800	pulbere

* High Velocity Oxyfuel Spraying = pulverizare în flacără la viteză mare

Tabelul 3.2. Caracteristici ale depozitelor obținute prin pulverizare termică.

Tehnica de pulverizare	Aderența, [MPa]	Conținut de oxid, [%]	Porozitate, [%]	Vit. de dep., [kg h ⁻¹]	Grosime strat, [mm]
Flacără	< 8	10-20	10-15	1-10	0,2-10
Arc	10-30	10-15	5-10	6-60	0,2-10
Plasmă	20-70	1-3	1-8	1-5	0,2-2
HVOF	> 70	1-2	1-2	1-5	0,2-2

Conform datelor din tabelul 3.2 pulverizarea termică în flacără duce la obținerea depozitelor cu cea mai ridicată porozitate, dar cu un conținut de oxid mare și o aderență nesatisfăcătoare. În schimb, pulverizarea în arc electric permite obținerea unor depozite cu o porozitate similară și conferă avantajul unei aderențe mult îmbunătățite. Un alt avantaj al pulverizării în arc electric, cu importanță deosebită în aplicațiile industriale, constă în faptul că această tehnică prezintă cea mai mare viteză de depunere și cea mai ridicată productivitate.

În ceea ce privește pulverizarea termică în arc electric, principalii parametri cu influență directă asupra structurii stratului depus sunt:

- temperatura particulelor, conferită de parametrii arcului electric;
- viteza particulelor, conferită de presiunea gazului atomizor,
- distanța de pulverizare.

O temperatură prea mică duce la existența în fluxul de pulverizare a unor particule parțial topite sau resolidificate, care tind să nu adere ci să ricoșeze de pe substrat. O temperatură prea mare în schimb, face ca particulele supraîncălzite să se fragmenteze la impact, rezultând o eficiență scăzută a depunerii [79].

Creșterea presiunii gazului atomizor duce la scăderea porozității, fapt explicabil prin formarea unor picături mici în jetul de pulverizare, cu o viteză mare de impact. Cu cât energia

cinetică la impact este mai mare, cu atât gradul de aplatizare și întrepătrundere al particulelor topite crește, ducând la creșterea densității și scăderea porozității stratului format [80].

Distanța de pulverizare are de asemenea efect asupra porozității și aderenței stratului depus. Astfel, o distanță de pulverizare mare permite răcirea particulelor topite până în momentul impactului cu substratul, ducând la o aderență scăzută.

Trebuie menționat faptul că aplicația uzuală a tehnicilor de pulverizare se referă la obținerea unor acoperiri dense, cu o structură compactă și o porozitate cât mai redusă. Din acest motiv, pentru obținerea electrozilor scheleți se impune o abordare inversă a problematicii referitoare la condițiile de operare. Spre exemplu, dacă pentru pulverizarea unui strat cu o structură densă sunt necesare temperaturi ridicate, presiuni ridicate ale gazului atomizor, eventual utilizarea unor diuze speciale pentru reducerea porozității, în cazul electrozilor scheleți condițiile de operare sunt mult mai simple.

3.1. Materii prime și materiale

Pentru prepararea electrozilor scheleți a fost ales drept material electroactiv nichelul, datorită rezistenței crescute la coroziune și cuprul, datorită activității acestuia față de reacțiile electro-organice [81]. În cazul pulverizării în arc electric, drept componentă activă în pelicula depusă, ce urmează a fi îndepărtată prin dizolvare alcalină pentru a conferi efectul de scheletare, a fost ales aluminiul. În cazul pulverizării în flacără, porozitatea ridicată a peliculei depuse nu impune folosirea unei componente secundare, electrodul scheletat fiind obținut într-o singură etapă, cea a pulverizării.

În cele ce urmează, probele care în urma pulverizării necesită o etapă ulterioară de activare vor fi denumite „pre-electrozi”. În urma activării, sau dacă această etapă nu mai este necesară, probele vor fi denumite „electrozi scheleți”.

Caracteristicile materialelor utilizate la obținerea pre-electrozilor prin pulverizare în arc electric sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Materiale utilizate pentru obținerea pre-electrozilor pe bază de Ni și Cu.

pre-electrod	Material	Compoziție, %	Punct de topire, [°C]	Diam. [mm]	Proveniență
NiAl 1	Sârmă aliaj NiAl5	95% Ni, 5% Al	1450	1,6	Praxair
NiAl 2	Sârmă NiTi3	97% Ni, 3% Ti	~ 1450	1,6	OSU Maschinenbau
	Sârmă Al	99,5% Al	660	1,6	
NiAl 3	Sârmă Ni	99,2 % Ni	1455	1,6	
	Sârmă Al	99,5% Al	660	1,6	
CuAl	Sârmă aliaj CuAl8	92% Cu, 8% Al	1035	1,6	
Substrat	Oțel carbon				

S-au obținut patru tipuri de pre-electrozi, notați simbolic cu NiAl 1, NiAl 2, NiAl 3 și CuAl, cifrele indicând tipul pre-electrodului.

Pre-electrodul NiAl 1 a fost obținut utilizând două sârme identice de aliaj NiAl (95% Ni și 5% Al). Pre-electrozii NiAl 2 și NiAl 3 au fost realizați utilizând două sârme diferite, una de nichel și una de aluminiu, în procesul de pulverizare. Pentru obținerea peliculei electroactive pe bază de CuAl această abordare nu a dus la rezultate satisfăcătoare din punct de vedere al aderenței și rezistenței mecanice a stratului depus. Din acest motiv în procesul de obținere s-au utilizat două sârme identice de aliaj CuAl8.

Pentru obținerea electrozilor scheletați prin tehnica pulverizării în flacără s-a utilizat cuprul, sub formă de sârmă și pulbere. În tabelul 3.4. sunt redate caracteristicile materialelor folosite.

Tabelul 3.4. Materiale utilizate pentru obținerea electrozilor scheletați pe bază de Cu.

Electrod scheletat	Material	Compoziție, [%]	Punct de topire, [°C]	Diametru, [mm]	Proveniență
CuSchSF*	Sârmă Cu	99,9 Cu	1080	1,6	OSU Maschinenbau
CuSchPF*	Pulbere Cu	99,9 Cu	1080	-90+45 μm	
Substrat	Oțel carbon				

* Sch = scheletat, S = sârmă, P = pulbere, F = pulverizare în flacără.

S-au preparat două tipuri de electrozi scheletați, notați simbolic cu CuSchSF și CuSchPF, în care prescurtările indică materialul și tehnica utilizată în vederea obținerii.

3.2. Metodologia de lucru

În procesul de obținere a electrozilor schelețați se impune parcurgerea mai multor etape. În primă fază este necesară prelucrarea substratului prin degresare urmată de sablare pentru asigurarea unei aderențe corespunzătoare a stratului depus. Următoarea etapă constă în depunerea peliculei electroactive prin pulverizare termică în flacără sau în arc electric. În cazul pulverizării în flacără porozitatea inițială a peliculei este suficientă pentru asigurarea unei activități ridicate, dar în cazul pulverizării în arc se impune o etapă ulterioară de activare, constând în dizolvarea alcalină a componentei active, pentru atingerea gradului de scheletare urmărit. În final este necesară o etapă de spălare pentru îndepărtarea pulberilor metalice sau a urmelor de reactant.

Schema bloc a succesiunii operațiilor necesare pentru prepararea electrozilor schelețați este prezentată în figura 3.1.

În urma parcurgerii etapelor prezentate în figura 3.1. se obțin electrozii schelețați în forma lor finală. Au fost preparați următorii electrozi:

- prin pulverizare în arc electric urmată de activare:
 - **NiSch1SA**
 - **NiSch2SA-tip 1**
 - **NiSch2SA-tip 2**
 - **CuSch1SA**
- prin pulverizare în flacără:
 - **CuSchSF**
 - **CuSchPF**

În denumirea electrozilor cifrele indică tipul sârmelor utilizate în procesul de pulverizare în arc electric, iar simbolurile se referă la tipul materialului și la tehnica de pulverizare folosită. Astfel, 1 - sârme identice, 2 - sârme diferite, S - sârmă, P - pulbere, A - arc, F - flacără.

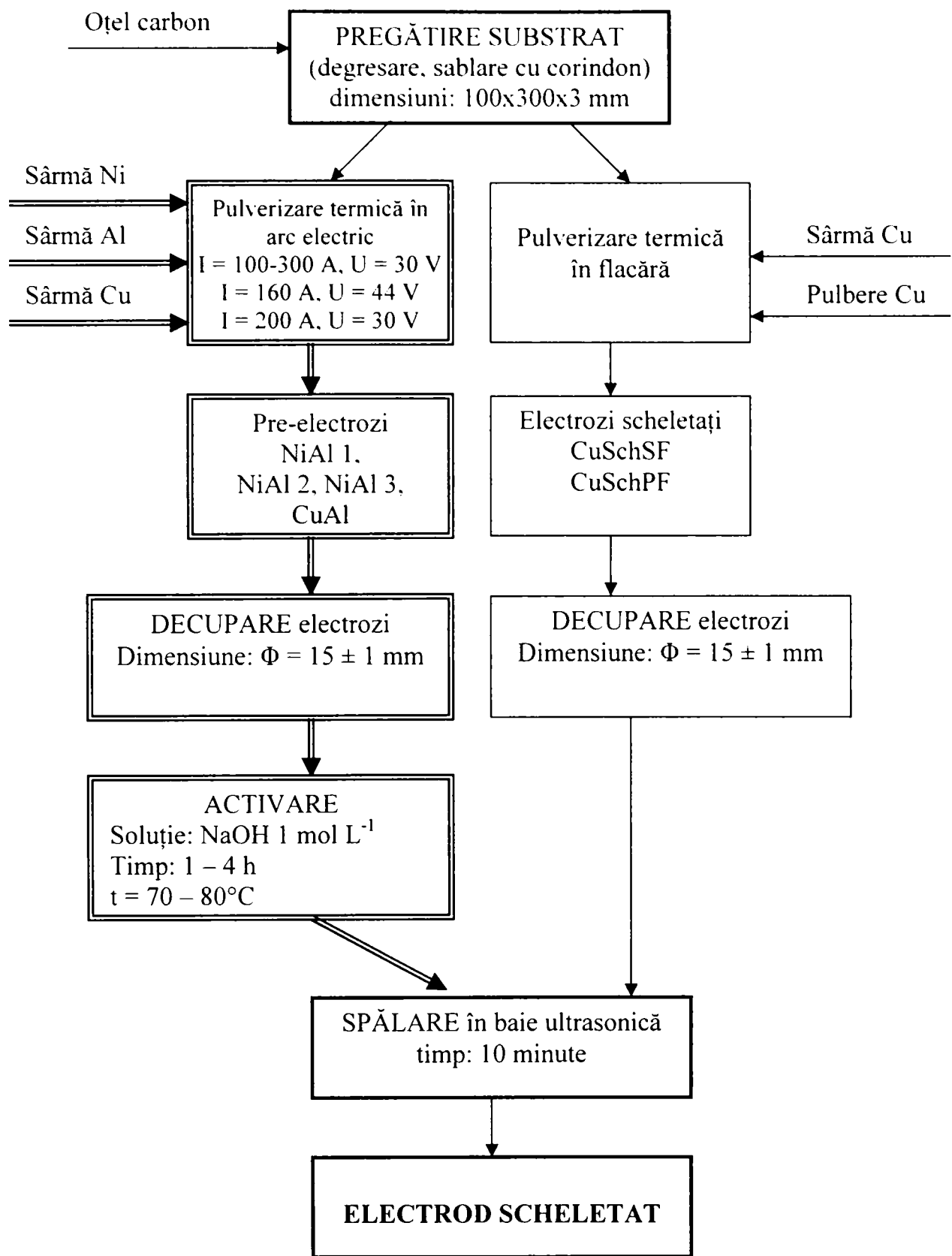


Figura 3.1. Schema bloc a etapelor parcurse pentru prepararea electrozilor schelețați.

3.2.1. Prelucrarea substratului

În vederea asigurării unei aderențe corespunzătoare între substrat și stratul depus prin pulverizarea termică în arc electric sau flacără, o condiție esențială o constituie o atentă prelucrare a substratului.

Substratul utilizat pentru depunere a fost în toate cazurile o placă de oțel cu dimensiunile 100x300x3 mm.

Prelucrarea substratului s-a făcut prin degresare urmată de sablare cu corindon, până la atingerea unei rugozități corespunzătoare.

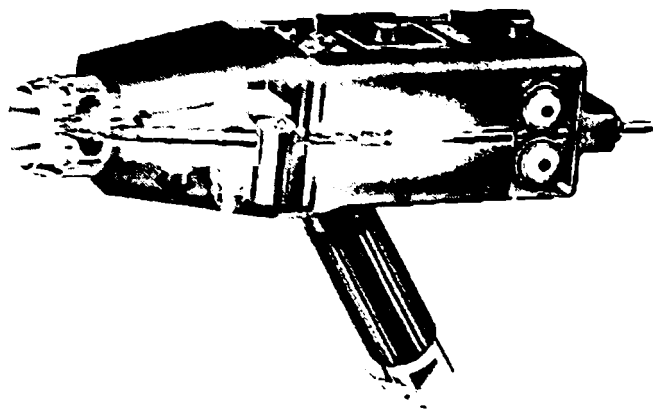
Legătura între stratul depus și substrat se realizează în principiu prin două tipuri de interacțiuni, și anume: mecanice sau metalurgice. În majoritatea cazurilor aderența este de natură mecanică și rezultă în urma interconectării particulelor de material topite, fluidizate, în interstițiile substratului. Acest tip de aderență poate fi îmbunătățit prin creșterea energiei cinetice și a temperaturii particulelor în momentul impactului cu substratul [82].

Interacțiunea metalurgică poate fi întâlnită în cazul topiturilor supraîncălzite [83]. În acest caz, temperatura foarte ridicată a particulelor în momentul impactului duce la o topire zonală a substratului și la apariția unor procese cum ar fi convecția, inter-difuziunea sau formarea unor faze intermetalice [82], care contribuie la realizarea aderenței de tip metalurgic.

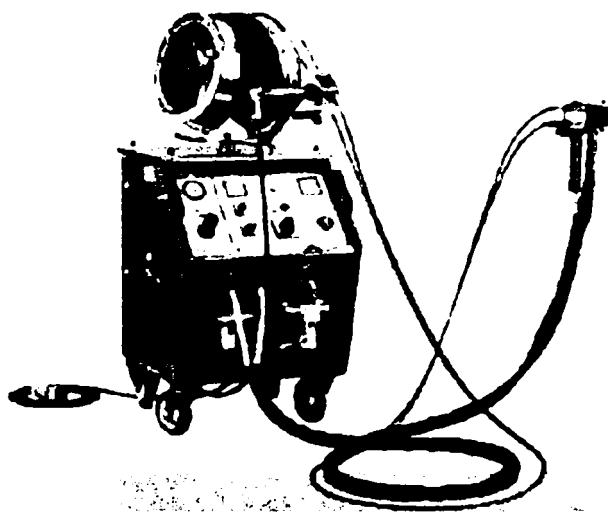
3.2.2. Condiții de pulverizare

Peliclele electroactive pe bază de Ni-Al și Cu-Al au fost depuse prin tehnica pulverizării în arc electric, utilizând un aparat de tip 8830 PRAXAIR pentru obținerea pre-electrozilor NiAl 1, respectiv un aparat de tip G 30/4 SF – LD/U2 în cazul pre-electrozilor NiAl 2, NiAl 3 și CuAl. Cele două aparate sunt prezentate în figura 3.2.

Pentru prepararea electrozilor schelețați CuSchSF și CuSchPF s-a aplicat tehnica pulverizării în flacără, utilizând un aparat de tip Sulzer Metco 5P II.



(a)



(b)

Figura 3.2. Aparatura utilizată în pulverizarea termică cu arc electric.

(a) 8830 PRAXAIR; (b) G 30/4 SF – LD/U2.

Principalii parametri de operare în cazul celor două instalații de pulverizare în arc electric sunt redați în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Parametri de operare ai instalațiilor de pulverizare în arc electric.

Aparat	I_{max} , [A]	U, [V]	Presiune gaz [bar]
G 30/4 SF – LD/U2	300	18-44	4
8830 PRAXAIR	350	20-34	3,5 - 4

Condițiile de pulverizare au fost optimizate, ajungându-se la un compromis viabil între o porozitate avansată a stratului depus și o aderență mecanică corespunzătoare a acestuia. Condițiile de lucru pentru pulverizarea termică în arc electric sunt redate în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. Condiții de pulverizare pentru obținerea pre-electrozilor.

Pre-electrod	I, [A]	U, [V]	Dist. de pulv., [mm]	Presiune gaz atomizor, [bar]	Grosime strat, [mm]
NiAl 1	100-300	30	120	1,7	0,5 și 1,0
NiAl 2	160	44	50-70	1,7	0,33-0,35
NiAl 3	200	30	50-70	1,7	1,0
CuAl	200	30	50-70	3	1,8

Pentru electrozii schelețai CuSchSF și CuSchPF condițiile de pulverizare termică în flacără sunt prezentate în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Condiții de pulverizare în flacără pentru obținerea electrozilor schelețai.

Electrod schelețat	Flacără	Grosime strat [mm]
CuSchSF	oxiacetilenică	1
CuSchPF	oxiacetilenică	2,5

3.2.3. Activarea electrozilor

O etapă esențială în obținerea efectului de scheletare dorit constă în îndepărtarea cât mai avansată a aluminiului prezent în stratul depus, prin dizolvare într-o soluție alcalină. Studiile de literatură indică faptul că influența cea mai pregnantă asupra procesului de dizolvare alcalină o au următorii parametri:

- concentrația de NaOH,
- timpul de dizolvare,
- temperatura de dizolvare.

Dizolvarea aluminiului din stratul depus decurge conform reacțiilor (1.1) – (1.4) descrise în paragraful 1.2. Lucrând cu o cantitate de NaOH în exces Al se solubilizează cu formare de $Al(OH)_4^-$ însă, pentru o cantitate de NaOH mai mică decât stoechiometric necesară, apare ca reacție posibilă formarea $Al(OH)_3$ care se descompune rapid, cu formarea unor oxizi cu structură cristalină, cel mai important fiind $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Formarea unor substanțe cu structură cristalină este detrimentală, deoarece depuse pe suprafața electrodului acestea blochează porii [60].

Creșterea timpului de dizolvare duce la îndepărtarea unor cantități din ce în ce mai mari de aluminiu, deși o îndepărtare completă nu s-a observat nici la timpi de reacție foarte mari [64].

Temperatura influențează procesul de dizolvare, acesta decurgând cu viteze mai mari la temperaturi mai ridicate.

Având în vedere aceste considerente, pe baza datelor furnizate în literatură s-au ales următoarele condiții pentru procesul de activare a pre-electrozilor NiAl 1, NiAl 2, NiAl 3 și CuAl realizați prin pulverizare în arc electric:

- soluție de NaOH 1 mol L⁻¹;
- timp de dizolvare maxim: 4 ore;
- temperatura de dizolvare: 80°C,

urmând ca pe baza determinărilor experimentale să se stabilească timpul optim de dizolvare.

În urma efectuării etapei de activare s-au obținut electrozii schelețati în forma lor finală.

După dizolvare electrozii au fost spălați din abundență cu apă distilată, apoi ultrasonați în apă distilată timp de 10 minute într-o baie ultrasonică, în vederea îndepărtării avansate a urmelor de reactant și a pulberilor metalice nereacționate.

3.3. Metode de analiză

Electrozii schelețati astfel obținuți au fost testați prin următoarele metode: microscopie electronică de scanning (SEM), microanaliză elementală cu dispersie de energie (EDX), analiză difractometrică de raze X (RX), voltametrie liniară și ciclică, și spectroscopie de impedanță Faraday.

3.3.1. Microscopie electronică de scanning (SEM)

Structura morfologică a electrozilor schelețati a fost urmărită cu un microscop electronic Philips XL 30 ESEM, operat la 20 kV. Micrografiile SEM au fost înregistrate în diferite zone ale suprafeței probelor și la diferite magnitudini.

Pentru vizualizarea probelor în secțiune s-a procedat la tăierea și împachetarea acestora într-o rășină epoxidică, conform procedurilor metalografice standard. S-a evitat împachetarea probelor la cald, deoarece această tehnică presupune presarea probelor, fapt ce poate duce la distrugerea structurii poroase. Împachetarea s-a realizat la rece, cu o rășină Epofix Struers, cu putere de pătrundere mare în pori și timp de închegare de 12 ore.

O atenție deosebită s-a acordat șlefuirii și lustruirii probelor, deoarece o forță de apăsare sau un timp prea îndelungat de șlefuire pot duce la extragerea unor particule, afectând porozitatea reală a probei [79]. Prepararea metalografică s-a realizat cu un aparat Struers Rotopol-V, în următoarele condiții: forța de apăsare = 10-15 N, timp de șlefuire = 5-10 min, hârtie abrazivă SiC de diverse rugozități, cuprinse între 220 – 2400. Pentru lustruirea probelor s-au utilizat soluții de pulbere de diamant cu grad de finețe descrescător de 9 μm , 6 μm , respectiv 3 μm . Între etapele de șlefuire și lustruire probele au fost spălate din abundență cu apă distilată și alcool pentru a evita impurificarea acestora.

3.3.2. Microanaliză spectrală cu dispersie de energie (EDX)

În vederea determinării compoziției elementale a suprafeței electrozilor s-a apelat la microanaliza cantitativă cu dispersie de energie, lucrând cu un detector EDX cuplat la microscopul electronic.

3.3.3. Microscopie optică

Structura probelor în secțiune a fost urmărită în anumite cazuri și prin microscopie optică, utilizând un microscop Leica D MR/M, când nu au fost necesare magnitudini ridicate.

3.3.4. Analiză difractometrică de raze X

Pentru identificarea posibilelor faze formate în timpul pulverizării termice s-au înregistrat spectrele de difracție de raze X cu un difractometru Philips X'Pert. Domeniul de scanare ales a fost $2\theta = 20^\circ - 120^\circ$, iar puterea radiației a fost 40 kV și 50 mA. S-a lucrat cu radiația Cu-K α , cu lungimea de undă $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$.

3.3.5. Voltametrie liniară și ciclică

Determinările electrochimice au fost efectuate într-o celulă electrochimică convențională prevăzută cu un electrod de lucru, un electrod de referință – electrodul saturat

de calomel (ESC) și contraelectrod de platină sau grafit. Electrocul de lucru a fost montat într-un suport de teflon astfel încât să rămână expusă o suprafață activă de 1 cm². Au fost înregistrate voltamograme liniare și ciclice cu un aparat Voltalab 10 și cu un potențostat/galvanostat Princeton Applied Research model 173, cuplat cu un înregistrator X-Y Hewlett Packard 7035B.

3.3.6. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Măsurătorile de impedanță au fost realizate în intervalul de frecvențe cuprins între 3 kHz și 10 mHz, utilizând o interfață de achiziție a datelor dezvoltată pe baza unei interfețe AT-MIO 16F5 National Instruments, conectată la un calculator Intel II 500 MHz PC și un potențostat PS 3, Meinsberg, Germania. Determinările au fost conduse în regim potențostatic, la suprapotențiale catodice moderate. Peste semnalul continuu s-a aplicat un semnal alternativ cu o amplitudine de 10 mV.

CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Structura electrozilor obținuți prin pulverizarea termică în arc electric și în flacără a fost investigată prin microscopie electronică de scanning. Compoziția elementală a peliculelor depuse prin aceste tehnici de pulverizare a fost determinată prin analiză semicantitativă EDX. Prezența sau absența combinațiilor intermetalice în structura electrozilor a fost urmărită prin analiză difractometrică.

În cazul electrozilor schelețați obținuți prin pulverizare în arc electric s-a avut în vedere analiza structurii și a compoziției atât înainte cât și după etapa de activare prin dizolvare alcalină a aluminiului. De asemenea, un accent deosebit s-a pus pe influența timpului de condiționare asupra efectului de scheletare. În acest scop s-a determinat variația cantității de aluminiu dizolvat în timp prin analiză EDX și titrare complexometrică, datele experimentale obținute permițând stabilirea timpului optim de activare. O mărime importantă ce oferă informații asupra gradului de scheletare este factorul de rugozitate al electrozilor schelețați, mărime ce a fost determinată prin voltametrie ciclică. Factorul de rugozitate a fost calculat și pe baza datelor furnizate prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

Pentru electrozii obținuți prin tehnica pulverizării în flacără s-a urmărit structura și compoziția peliculei electroactive în funcție de materialul utilizat în etapa de pulverizare. Pentru obținerea de informații referitoare la gradul de scheletare s-a determinat factorul de rugozitate prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

4.1. Pre-electrozi obținuți prin pulverizare termică în arc electric

Prin pulverizarea termică în arc electric în condițiile amintite în paragraful 3.2.2. au fost obținute următoarele tipuri de pre-electrozi: NiAl 1, NiAl 2, NiAl 3 și CuAl. S-a urmărit structura și compoziția electrozilor schelețați, precum și influența condițiilor de pulverizare asupra efectului de scheletare. S-a studiat măsura în care etapa de activare prin dizolvare alcalină afectează gradul de scheletare.

4.1.1. Structura pre-electrozilor

Depozitele obținute prin pulverizare termică în arc electric prezintă în general o structură lamelară complexă, cu o rețea de pori interconectați, cu incluziuni de oxid și de particule netopite sau resolidificate, care reflectă în mod direct modul de formare a depozitului. Fluxul de particule topite în arcul electric este propulsat prin intermediul unui gaz atomizor spre substrat. La impactul cu substratul, particulele individuale topite se împrăștie sub formă de lamele subțiri care, prin suprapunere formează depozitul. Structura tipică a depozitelor obținute prin pulverizare în arc electric este redată în figura 4.1.

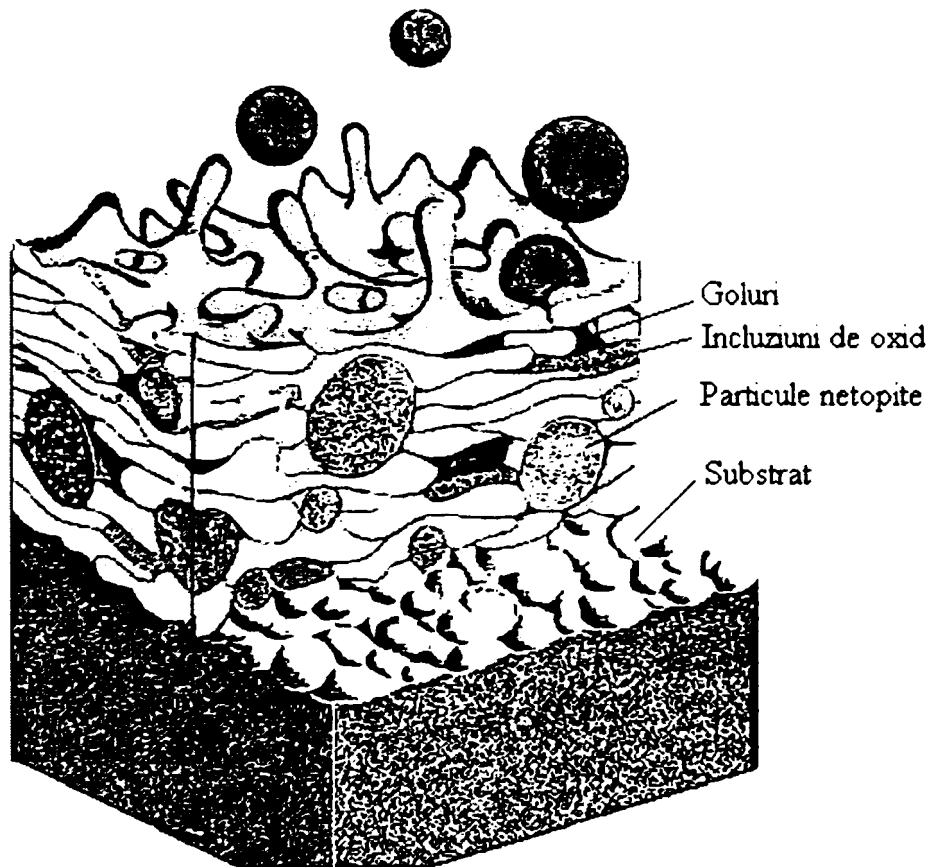


Figura 4.1. Structura acoperirilor obținute prin pulverizare în arc electric [84].

Porozitatea depozitelor astfel obținute poate fi de 3 tipuri, în funcție de dimensiunea porilor [85]:

- **Porozitate grosieră** (goluri), dacă porii au dimensiuni de ordinul a câțiva μm până peste $10 \mu\text{m}$ și toate cele trei dimensiuni spațiale (lungimea, adâncimea și grosimea) sunt egale între ele;

- **Porozitate inter-lamelară**, când grosimea porilor este de ordinul sub-micronilor, celelalte 2 dimensiuni (lungimea și adâncimea) fiind comparabile cu dimensiunea lamelei;
- **Porozitate intra-lamelară**, reprezintă fisurile ce apar în interiorul unei picături individuale.

Având în vedere faptul că porozitatea grosieră rezultă în urma umplerii incomplete a interstițiilor și ca urmare a includerii unor picături parțial topite, se poate afirma că acest tip de porozitate poate fi substanțial influențată de parametrii de operare ai procesului de pulverizare. Astfel, un efect important asupra porozității îl are modul de aplatizare și solidificare al particulelor individuale. În literatură sunt prezentate modele matematice ce descriu acest fenomen [86]. În principiu există două tipuri de aplatizare a particulelor topite, în funcție de temperatura substratului, prezentate în figura 4.2.

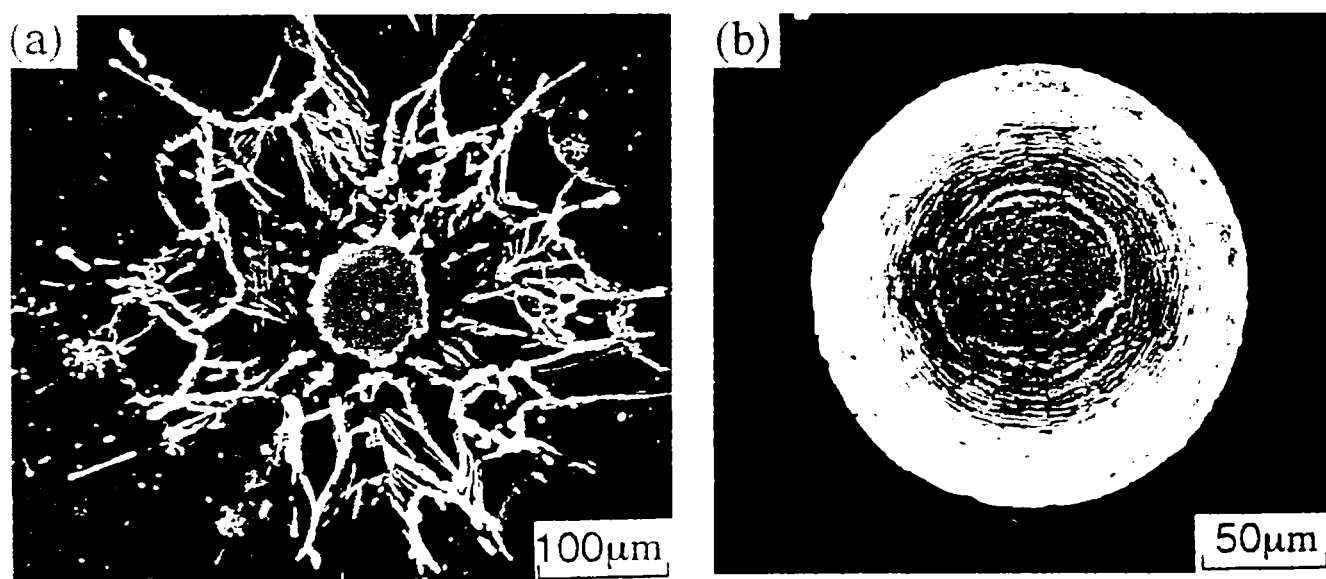


Figura 4.2. Structura picăturilor aplatizate în funcție de temperatura substratului [87].

Dacă substratul nu este încălzit aplatizarea picăturilor topite decurge cu formarea unei structuri sub formă de „stea”, prezentată în figura 4.2.a. Dacă temperatura substratului este suficient de ridicată, la impact se formează discuri cu contur regulat, bine definit, după cum se observă în figura 4.2.b.

Morfologia suprafeței și structura în secțiune în cazul pre-electrozilor NiAl 1, NiAl 2, NiAl 3 și CuAl, obținuți prin pulverizare în arc electric a fost investigată prin microscopie electronică de scanning. Micrografiile SEM reprezentative pentru cele patru tipuri de pre-electrozi sunt prezentate în figurile 4.3 – 4.6.

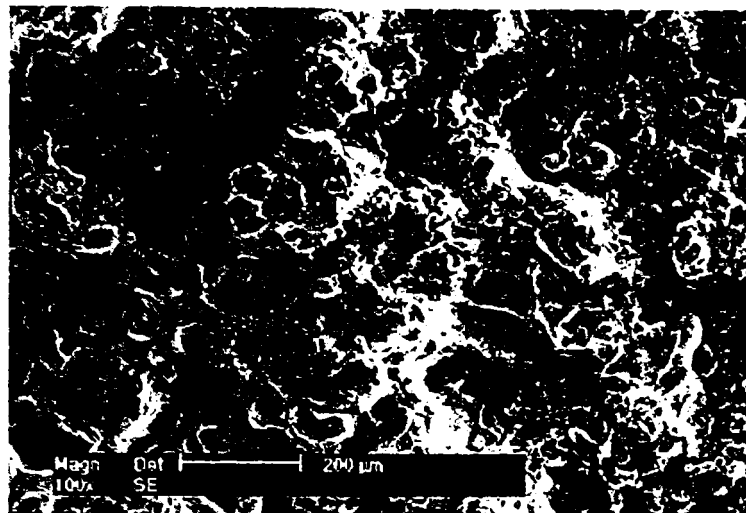
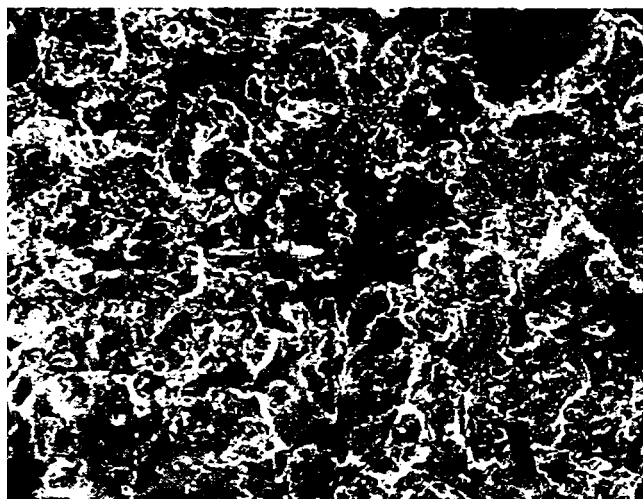


Figura 4.3. Micrografii SEM ale pre-electrodului NiAl 1, magnitudine 100x.



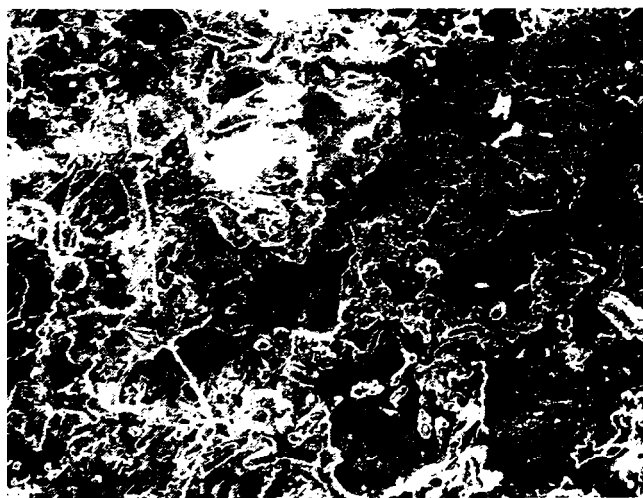
(a)



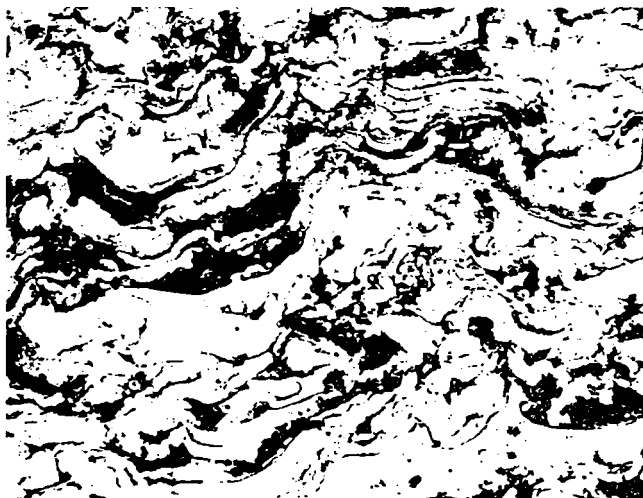
(b)

Figura 4.4. Micrografii SEM ale pre-electrodului NiAl 2, magnitudine 100x.

(a) suprafață, (b) secțiune.



(a)



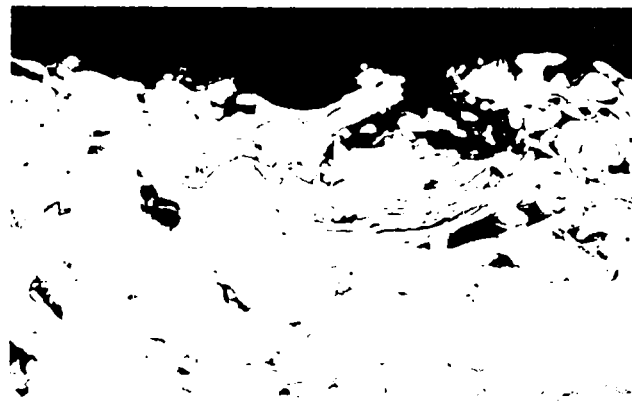
(b)

Figura 4.5. Micrografii SEM ale pre-electrodului NiAl 3, magnitudine 100x.

(a) suprafață, (b) secțiune.



(a)



(b)

Figura 4.6. Micrografii SEM ale pre-electrodului CuAl.

(a) suprafață, magnitudine 100x. (b) secțiune, magnitudine 50x.

Din analiza micrografiilor SEM ale suprafeței, prezentate în figurile 4.4.a - 4.6.a, se observă că structura depozitelor obținute este tipică pentru pulverizarea în arc electric. Se remarcă ușor prezența picăturilor aplatizate sub formă de „stea”, suprapuse și interconectate. Apar de asemenea picături individuale, sferice, ce reprezintă particule parțial topite sau resolidificate. Dimensiunile particulelor variază într-un domeniu foarte larg, cuprins între 2-200 μm . Această caracteristică este inerentă pulverizării în arc datorită comportării asimetrice la topire [82,88] a celor doi electrozi. Astfel, anodul se topește mai încet, rezultând picături elongate, relativ mari, în timp ce catodul se topește mai ușor dând naștere unor picături de material topit mai mici, sferice. În cazul pre-electrozilor NiAl 2 și NiAl 3 această comportare este accentuată și de diferența mare dintre punctele de topire ale celor două metale pulverizate, nichelul – cu rol de anod – topindu-se la 1450°C iar aluminiul – catodul – la 660°C. Această particularitate este evidentă în structura pre-electrozilor obținuți, așa cum se remarcă în figurile 4.4.a și 4.5.a. În arcul electric nichelul se topește sub forma unor picături relativ mari, care la impact se aplatizează cu formarea unor discuri cu contururi neregulate. În contrast, aluminiul formează prin topire picături mai mici, sferice, care la impactul cu substratul se împrăștie și se aplatizează într-o măsură mai redusă, contribuind astfel la creșterea porozității stratului depus.

În micrografiile SEM în secțiune prezentate în figurile 4.5.b și 4.6.b se distinge o structură lamelară, stratificată, cu incluziuni de goluri. În figura 4.5.b, corespunzătoare pre-

electrodului NiAl 3, se poate remarca instalarea contrastului de material, datorat diferenței între masele atomice ale celor două elemente, Ni și Al. Coeficientul de emisie al electronilor crește cu creșterea numărului de ordine Z, deci elementele cu număr de ordine mare vor emite mai puternic și vor apărea „iluminate”. Din acest motiv nichelul este perceput ca fiind mai deschis la culoare, iar aluminiul mai închis la culoare. În cazul pre-electrodului CuAl nu se observă contrastul de material deoarece în procesul de pulverizare s-a utilizat un aliaj omogen și nu metale individuale.

În concluzie se poate aprecia că o alegere judicioasă a condițiilor de pulverizare duce la obținerea unor depuneri poroase, a căror porozitate inițială poate fi în continuare mărită prin dizolvarea alcalină a aluminiului.

4.1.2. Compoziția pre-electrozilor

Compoziția pre-electrozilor rezultați în urma pulverizării termice în arc electric a fost determinată prin analiză semi-cantitativă EDX, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Compoziția masică a pre-electrozilor preparați prin pulverizare în arc.

Pre-electrod	Compoziție (% masice)			
NiAl 1	63,06 % Ni	24,34 % Al	12,59 % O	
NiAl 2	69,20 % Ni	22,20 % Al	3,60 % Fe	5,00 % Ti
NiAl 3	68,81 % Ni	24,97 % Al	6,21 % Fe	
CuAl	80,78 % Cu	15,21 % Al	4,02 % O	

Compoziția pre-electrozilor pentru prepararea cărora s-au utilizat două sârme diferite poate fi estimată și prin calcul matematic. Ținând cont de faptul că în procesul de pulverizare sunt implicate două sârme diferite cu același diametru, ce înaintează cu o viteză constantă și egală, pe baza densităților celor două metale, $\rho_{Ni} = 8900 \text{ kg m}^{-3}$ și $\rho_{Al} = 2700 \text{ kg cm}^{-3}$, se poate calcula valoarea maximă a procentului masic de aluminiu deșus ca fiind 24 %. Este evident

că acest calcul estimativ este limitat de aproximările făcute și nu exprimă influența parametrilor de pulverizare asupra compoziției stratului obținut.

În tabelul 4.2 sunt redate comparativ valorile calculate și cele determinate experimental pentru compoziția pre-electrozilor NiAl 2 și NiAl 3.

Tabelul 4.2. Compoziția pre-electrozilor. Valori calculate și determinate prin EDX.

Pre-electrod	% Ni		% Al	
	Calcul	EDX	Calcul	EDX
NiAl 2	76	69,20	24	22,20
NiAl 3	76	68,81	24	24,97

Având în vedere că timpul de rezidență al particulelor topite în fluxul de pulverizare este de ordinul zecimilor de secundă, formarea unor combinații intermetalice pare destul de puțin probabilă. Cu toate acestea, în timpul formării stratului depus picăturile individuale pot reacționa cu formarea unor combinații intermetalice. Pentru a investiga această posibilitate au fost înregistrate spectrele de difracție RX ale pre-electrozilor NiAl 2 și NiAl 3, prezentate în figurile 4.7 și 4.8.

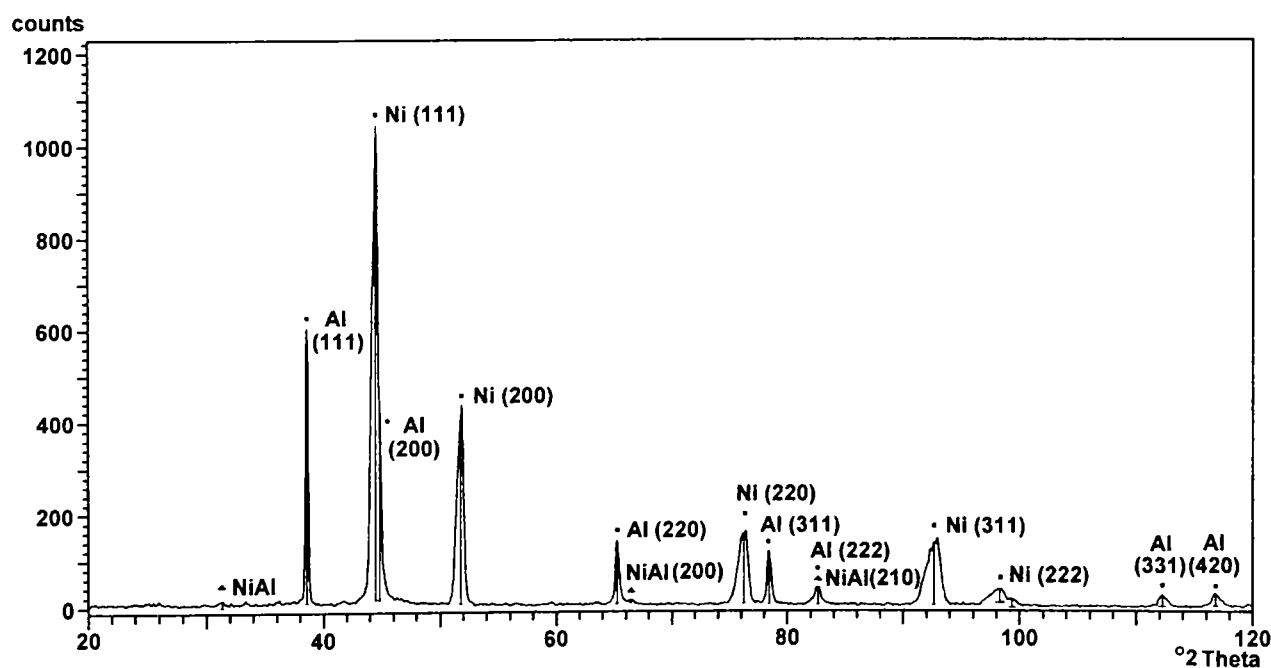


Figura 4.7. Spectru de difracție RX pentru pre-electrodul NiAl 2, după pulverizare.

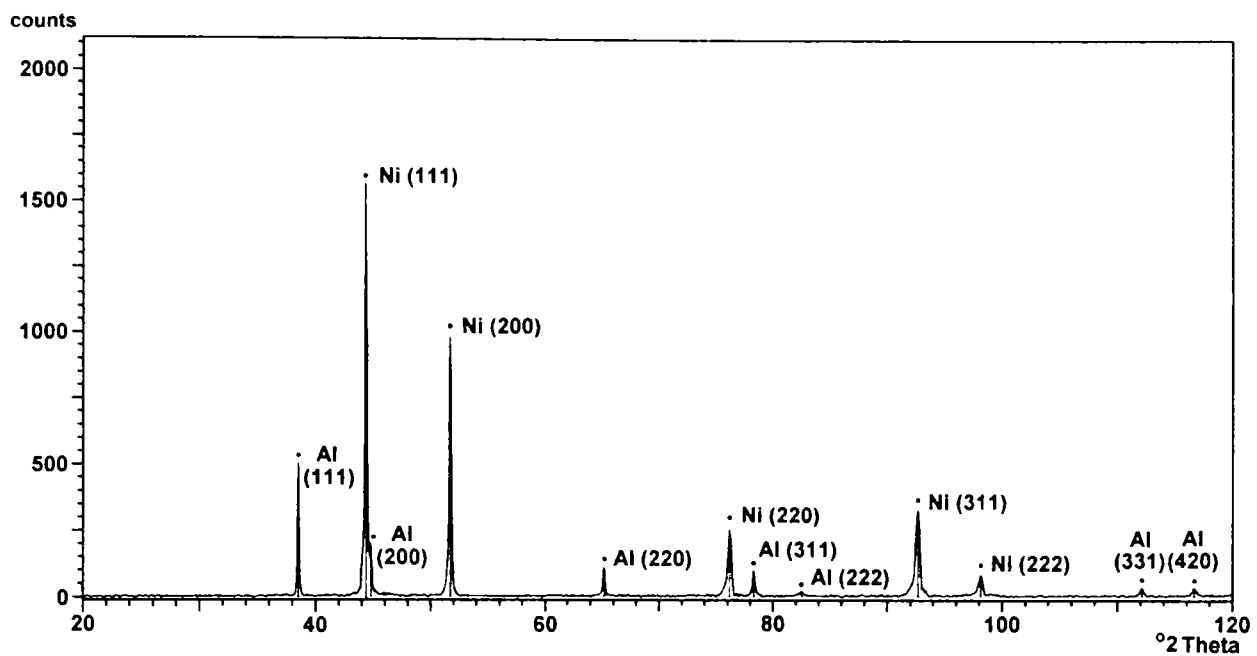


Figura 4.8. Spectru de difracție pentru pre-electrodul NiAl 3, după pulverizare.

Din analiza spectrelor RX prezentate în figurile 4.7 și 4.8 se remarcă prezența unor picuri individuale, distincte, bine conturate, caracteristice pentru nichel și aluminiu. Pentru pre-electrodul NiAl 2, în spectrul RX din figura 4.7, se constată apariția unor picuri mai puțin definite (la valori $2\theta = 31,16; 65,03; 82,06$), atribuite fazei intermetalice NiAl. În cazul pre-electrodului NiAl 3 nu se observă formarea unor combinații intermetalice între Ni și Al. Formarea combinațiilor intermetalice poate fi explicată pe baza acțiunii a doi factori aditivi, primul factor fiind grosimea stratului depus, iar al doilea factor temperatura de pulverizare. În cazul depunerilor cu o grosime mare (13 mm), temperatura în interiorul stratului poate crește suficient pentru a induce formarea combinațiilor intermetalice [89]. De asemenea, o temperatură ridicată în procesul de pulverizare, cum ar fi cazul pulverizării în plasmă, favorizează formarea combinațiilor intermetalice [90]. Pentru ambii pre-electrozi preparați grosimea mică a stratului nu explică formarea combinațiilor intermetalice. Apariția combinațiilor amintite în cazul pre-electrodului NiAl 2 se datorează temperaturii ridicate induse de tensiunea mai mare a arcului electric (vezi tabelul 3.6).

Fenomenul de lărgire a picurilor observat în spectrul de difracție RX din figura 4.7 este o caracteristică implicită a materialelor depuse prin pulverizare termică, ce apare ca urmare a răcirii foarte rapide a picăturilor topite ajunse pe substratul rece, indicând o structură amorfă a depozitului astfel obținut, dar și ca urmare a tensiunilor reziduale existente în stratul depus [91].

4.1.3. Influența condițiilor de pulverizare asupra structurii preelectrozilor

Principalii parametri de pulverizare cu o influență directă asupra structurii depozitelor obținute sunt intensitatea și tensiunea arcului electric și presiunea gazului atomizor.

Dintre parametrii mai sus amintiți cea mai pregnantă influență o are presiunea gazului atomizor. Deoarece toți cei trei pre-electrozi pe bază de Ni-Al au fost depuși la aceeași presiune ($p = 1.7$ bar) se poate afirma că diferențele structurale nu se datorează acestui parametru. În schimb, în cazul pre-electrodului CuAl se poate estima că presiunea mai mare a gazului atomizor ($p = 3$ bar) va avea ca efect o reducere semnificativă a porozității.

Creșterea tensiunii și scăderea intensității arcului electric duc la creșterea temperaturii în arc, deci la reducerea porozității stratului depus [92]. Analizând datele din tabelul 3.6, referitoare la condițiile de pulverizare, este de așteptat ca pelicula NiAl 3 obținută la o tensiune mai mică și o intensitate mai mare a arcului electric ($U = 30$ V, $I = 200$ A), să aibă o porozitate inițială mai mare comparativ cu pelicula NiAl 2 ($U = 44$ V, $I = 160$ A).

4.1.4. Influența timpului de dizolvare asupra efectului de scheletare

Pentru obținerea efectului de scheletare, după etapa de pulverizare termică în arc electric se impune o etapă ulterioară de activare. Etapa de activare presupune dizolvarea în soluție alcalină a aluminiului prezent în stratul electroactiv, conform celor descrise în paragraful 3.2.3. Un factor decisiv în acest sens este durata atacului alcalin.

În vederea stabilirii timpului optim de dizolvare s-a urmărit evoluția procesului în timp, înregistrând micrografiile SEM pentru suprafață și secțiune la diferiți timpi de dizolvare. Cantitatea de Al rămasă în peliculă, în urma dizolvării, a fost urmărită prin analiză EDX în funcție de timpul de atac, iar cantitatea de aluminiu dizolvată, regăsită în soluția de NaOH în care s-a efectuat activarea, a fost determinată prin titrare complexometrică. Procesul de dizolvare alcalină a fost urmărit și prin metode electrochimice, analizând evoluția potențialului mixt pe durata dizolvării.

Structura electrozilor NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2, la diferiți timpi de dizolvare alcalină este prezentată în figurile 4.9. (a) - (d) și 4.10. (a) - (d).

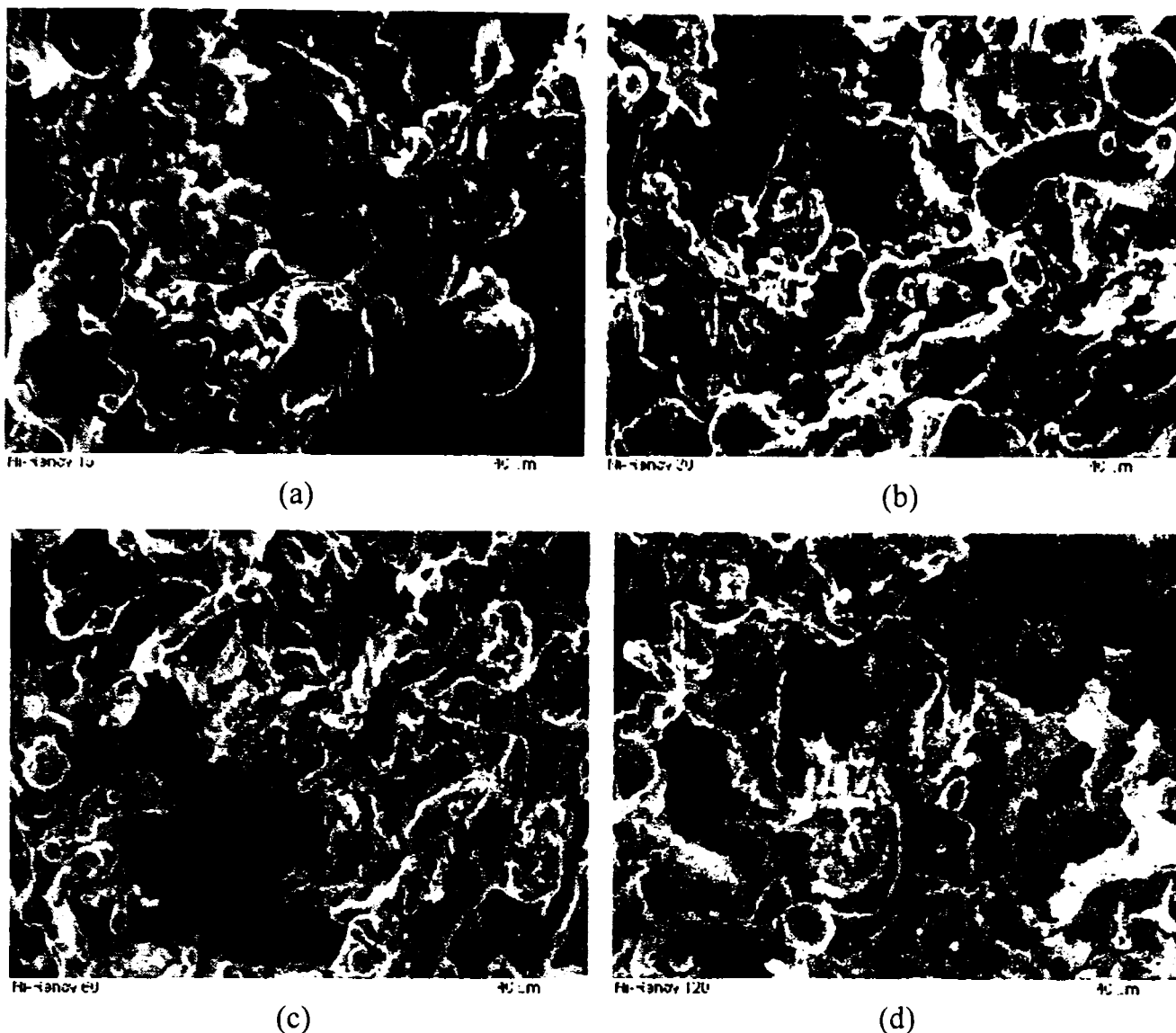


Figura 4.9. Micrografiile SEM ale electrodului NiSch₂SA-tip1, la diferiți timpi de dizolvare alcalină, magnitudine 500x. (a) 15 minute, (b) 30 minute, (c) 60 minute, (d) 120 minute.

Din analiza micrografiilor SEM din figurile 4.9. (a) - (d) și 4.10. (a) - (d), se poate constata că atacul alcalin se produce preferențial în zonele cu un conținut ridicat de aluminiu. Comparativ cu structura electrozilor netratați se remarcă o creștere semnificativă a porozității, datorită îndepărtării aluminiului prezent în stratul depus, rezultând astfel o matrice metalică poroasă. Diferențele observate în structura electrozilor la diferiți timpi de dizolvare sugerează faptul că atacul alcalin progresează în timp spre interiorul stratului [93].

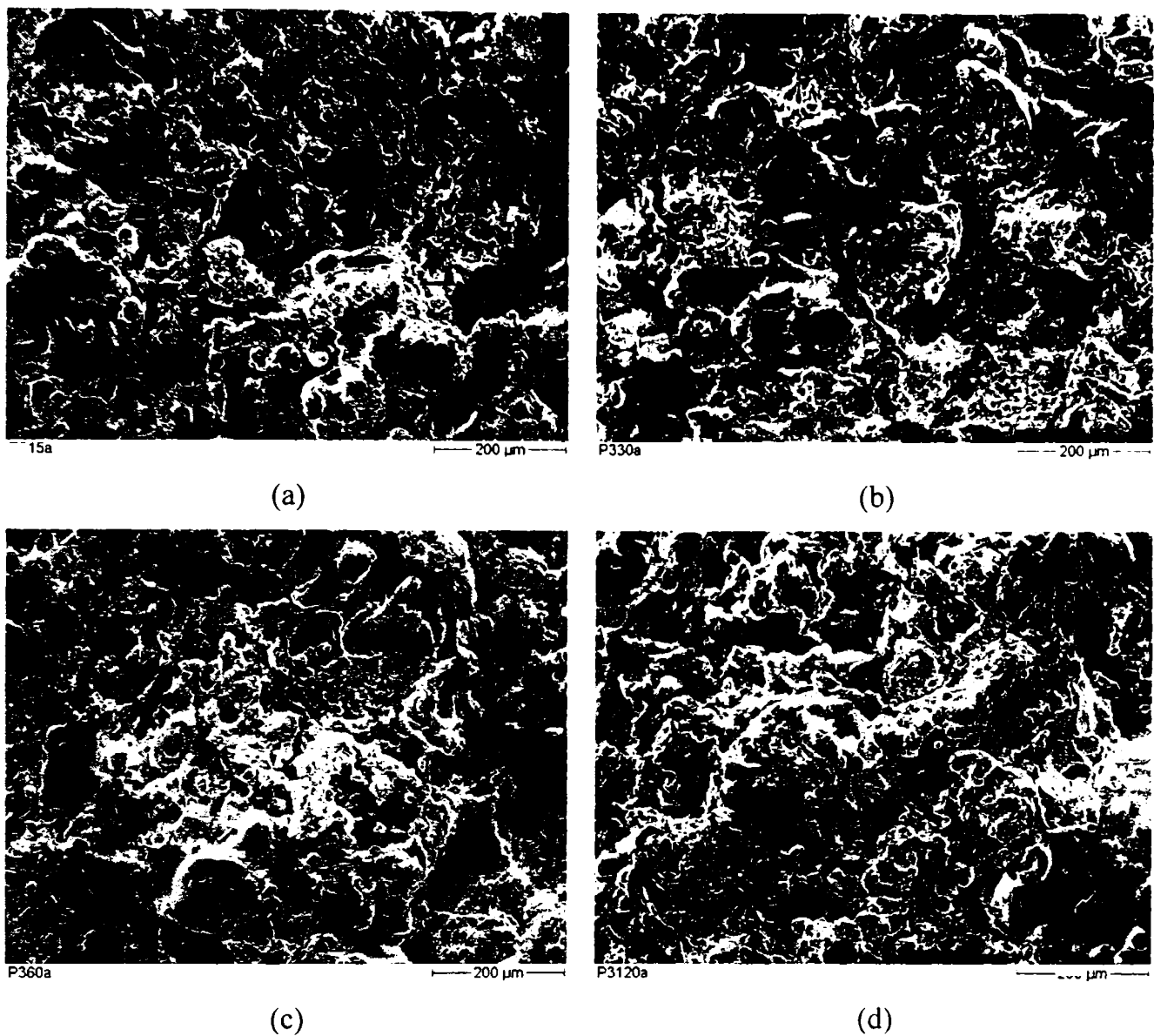


Figura 4.10. Micrografii SEM ale electrodului NiSch2SA-tip2 la diferiți timpi de dizolvare alcalină, magnitudine 100x. (a) 15 minute, (b) 30 minute, (c) 60 minute, (d) 120 minute.

Pentru electrodul CuSch1SA micrografii SEM ale suprafeței sunt redată în figura 4.11.(a) - (d) și indică o creștere a suprafeței specifice odată cu creșterea timpului de dizolvare alcalină [94,95].

Variația cantității de Al din stratul electroactiv, după etapa de pulverizare și în timpul etapei de dizolvare, a fost determinată prin analiză EDX pe suprafață pentru cei doi electrozi de Ni-scheletat și pentru electrodul de Cu-scheletat, rezultatele fiind redată în tabelele 4.3 și 4.4, respectiv tabelul 4.5.

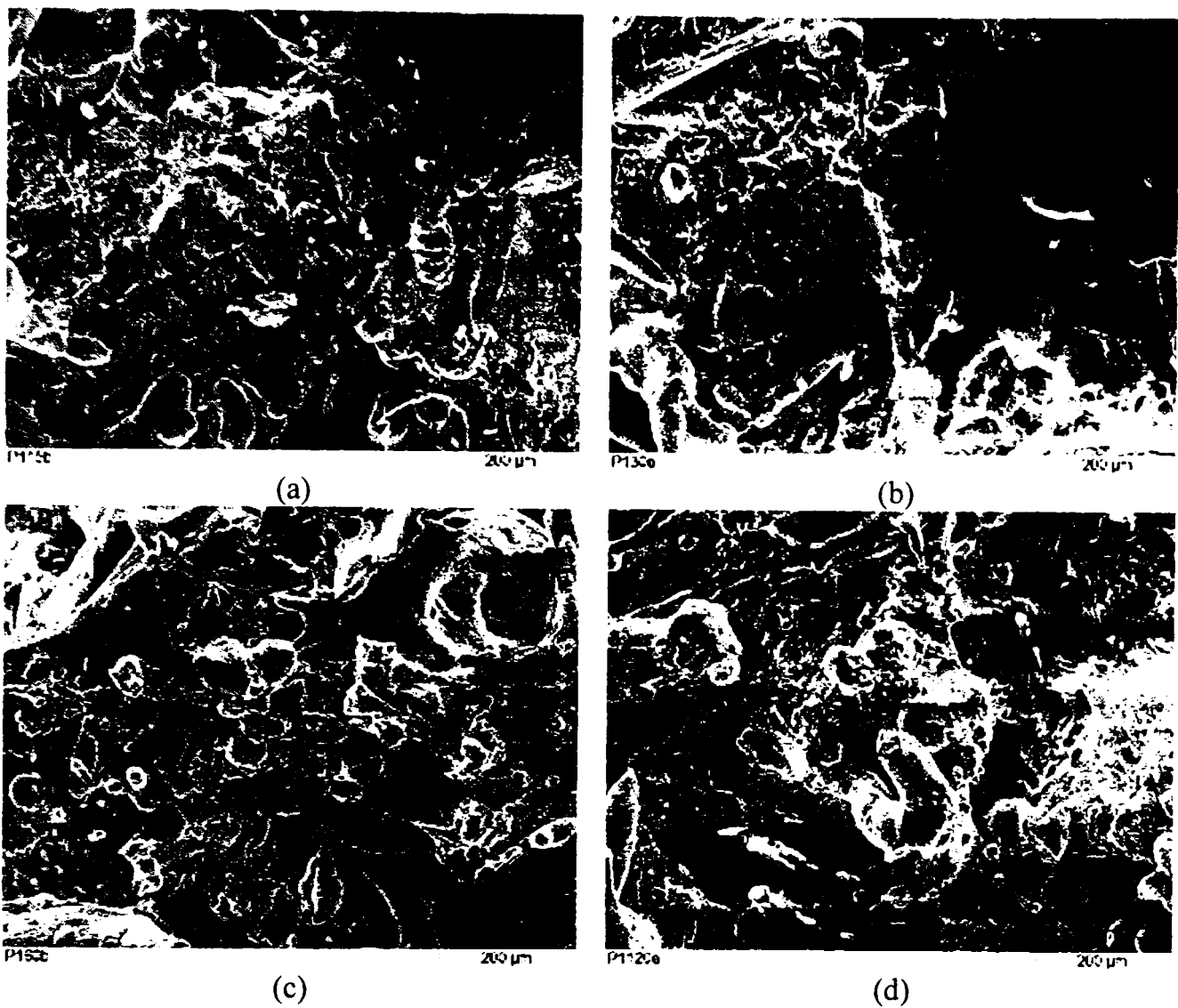


Figura 4.11. Micrografii SEM ale electrodului CuSch1SA la diferiți timpi de dizolvare alcalină, magnitudine 100x. (a) 15 minute, (b) 30 minute, (c) 60 minute, (d) 120 minute.

Tabelul 4.3. Compoziția electrodului NiSch2SA-tip1.

Timp de dizolv., [min]	Al		Ni		Fe		Ti		Densitate [g cm ⁻³]
	% masă	% at	% masă	% at	% masă	% at	% masă	% at	
0	22,20	37,91	69,20	54,31	3,60	2,97	5,00	4,81	4,63
15	3,10	6,41	86,99	82,61	3,29	3,29	6,61	7,70	7,26
30	3,14	6,48	86,36	81,90	3,58	3,57	6,92	8,05	7,23
60	3,00	6,20	87,22	82,89	2,95	2,95	6,84	7,97	7,27
120	2,82	5,85	87,28	83,17	3,50	3,50	6,40	7,47	7,35

Aparent, din datele EDX prezentate în tabelul 4.3, creșterea timpului de dizolvare nu duce la o descreștere progresivă a aluminiului în stratul electroactiv, așa cum era de așteptat.

Explicația constă în faptul că fenomenul de dizolvare decurge în profunzime, de la suprafață spre interiorul stratului electroactiv, modificare ce nu poate fi sesizată prin investigarea suprafeței.

Tabelul 4.4. Compoziția electrodului NiSch2SA-tip2.

Timp de dizolvare, [min]	Al		Ni		Fe		Densitate, [g cm ⁻³]
	% masă	% at	% masă	% at	% masă	% at	
0	24,97	41,90	68,81	53,06	6,21	5,04	4,52
15	1,66	3,53	93,65	91,64	4,69	4,83	8,18
30	1,67	3,56	93,91	91,89	4,42	4,54	8,18
60	1,39	2,97	94,61	92,90	4,00	4,13	8,29
120	1,54	3,28	94,17	92,30	4,29	4,42	8,23

Și în cazul electrodului NiSch2SA-tip 2 rezultatele analizei EDX din tabelul 4.4 nu indică o dependență sugestivă între timpul de dizolvare și cantitatea de aluminiu prezentă în stratul electroactiv.

Tabelul 4.5. Compoziția electrodului CuSch1SA.

Timp de dizolvare, [min]	Al		Cu		Fe		Densitate, [g cm ⁻³]
	% masă	% at	% masă	% at	% masă	% at	
0	15,21	27,02	80,78	60,94	4,02 % O	12,03%O	-
15	2,33	5,30	94,71	91,45	2,96	3,25	7,95
30	2,13	4,86	93,86	90,73	4,01	4,41	8,01
60	2,28	5,18	93,69	90,39	4,02	4,42	7,95
120	2,09	4,76	94,23	91,19	3,68	4,05	8,02

Cantitatea de aluminiu prezentă în peliculă după diferiți timpi de dizolvare este redată comparativ pentru cei doi electrozi de Ni-scheletat în figura 4.12.a și pentru electrodul de Cu-scheletat în figura 4.12.b.

Se constată că în cazul electrodului NiSch2SA-tip2 cantitatea de aluminiu dizolvată este mai mare decât în cazul electrodului NiSch2SA-tip1, ceea ce duce la o scheletare mai avansată.

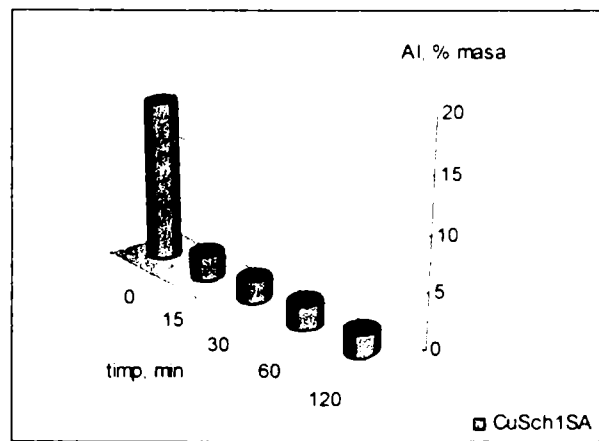
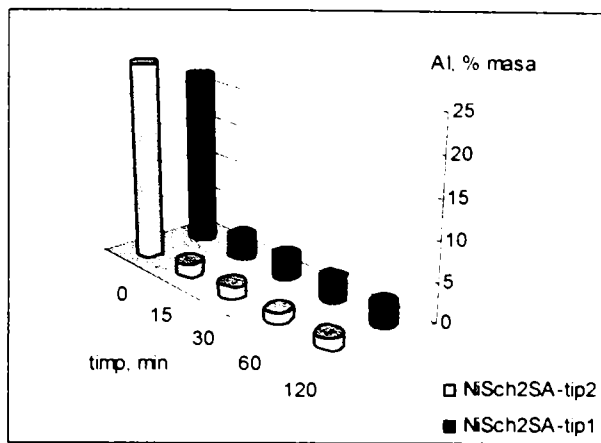


Figura 4.12. Variația cantității de Al remanent în funcție de timpul de dizolvare.

Pentru cele patru tipuri de electrozi studiați s-a calculat eficiența dizolvării după 120 minute, conform relației (4.1).

$$eficienta = \frac{\%Al_{\text{inital}} - \%Al_{\text{final}}}{\%Al_{\text{inital}}} \quad (4.1)$$

Valorile obținute sunt reprezentate grafic în figura 4.13.

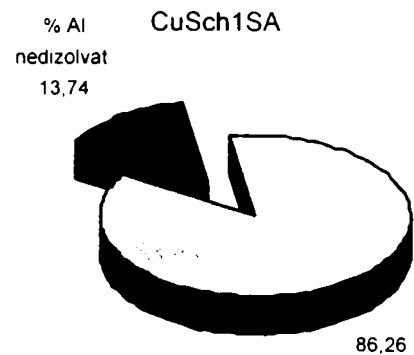
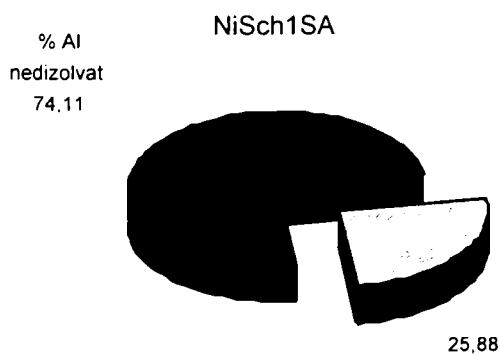
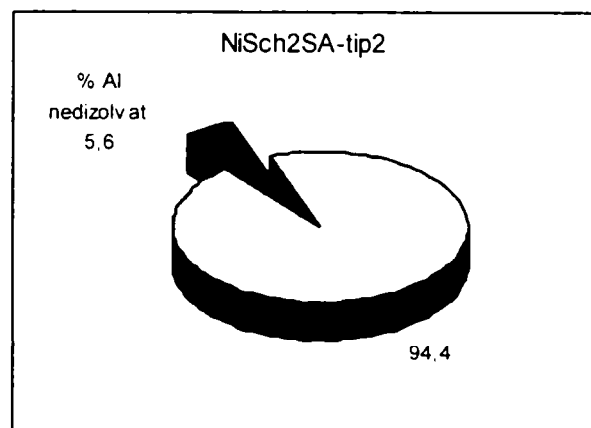
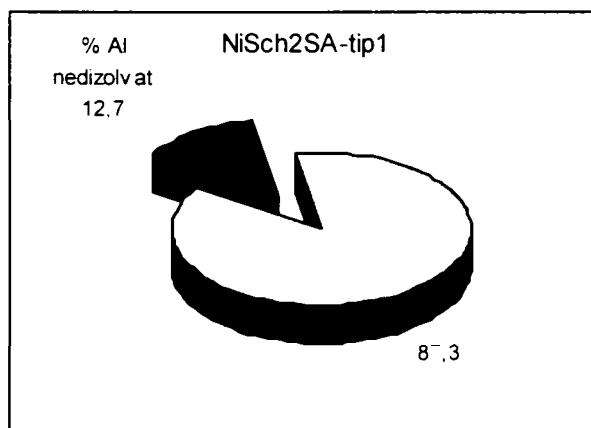


Figura 4.13. Eficiența dizolvării alcaline a Al în cazul electrozilor schelețați obținuți.

Datele prezentate în figura 4.13 arată că eficiența dizolvării crește în ordinea: NiSch1SA < CuSch1SA < NiSch2SA-tip1 < NiSch2SA-tip2.

Procentul ridicat de Al rezidual pentru electrodul Nisch1SA poate fi atribuit condițiilor de pulverizare. În procesul de obținere s-a utilizat o sârmă de aliaj NiAl care este rezistent la atacul alcalin. Deoarece etapa de activare nu a dus la rezultatele așteptate, proprietățile electrodului Nisch1SA nu a fost investigate în continuare.

Valorile obținute pentru electrozii Nisch2SA-tip1 și Nisch2SA-tip2 arată faptul că dizolvarea Al nu este totală, chiar și după un timp îndelungat de dizolvare detectându-se un procent scăzut de Al. Această comportare poate fi pusă pe seama formării fazei intermetalice NiAl, care nu este atacată de soluții alcaline datorită includerii aluminiului în rețeaua cristalină a nichelului.

Spectrele de difracție RX obținute pentru cele două tipuri de electrozi de Ni-scheletat, după dizolvarea Al timp de 4 ore în soluție NaOH 1 mol L⁻¹ la 80°C sunt prezentate în figurile 4.14 și 4.15.

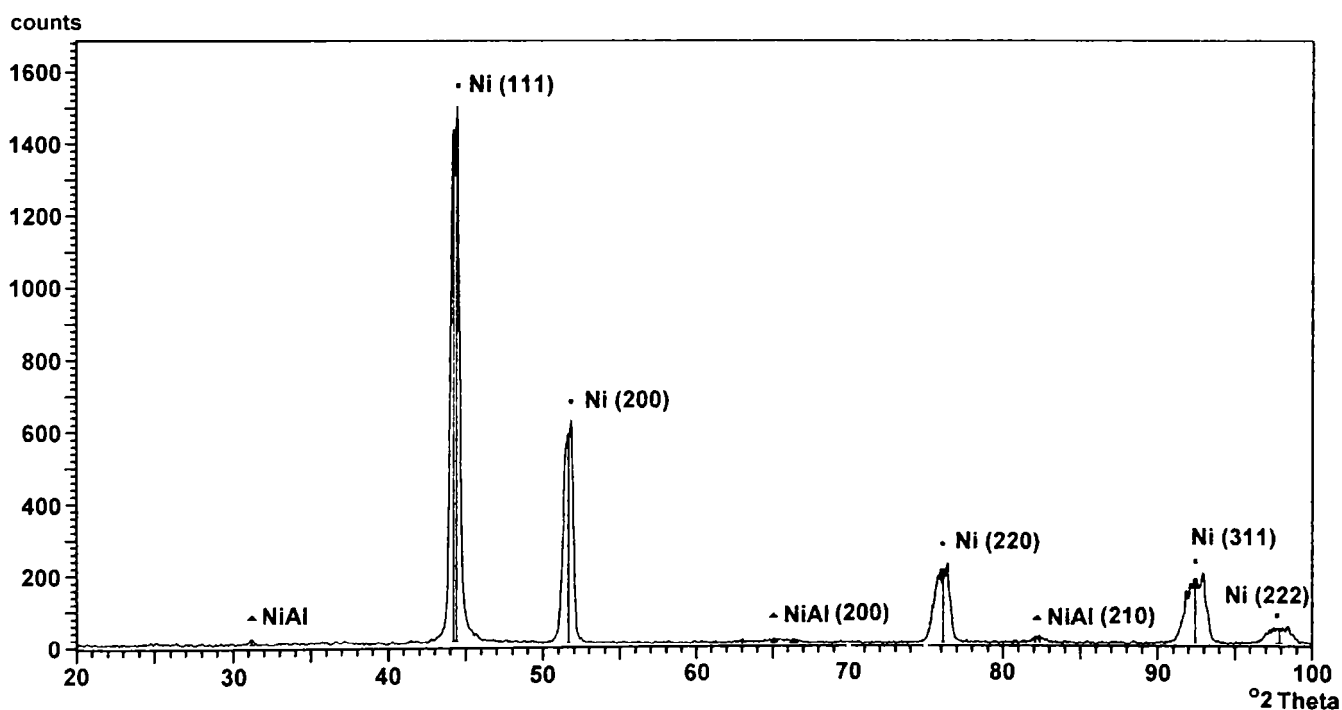


Figura 4.14. Spectru de difracție RX pentru electrodul NiSch2SA-tip1, după dizolvare.

Pentru electrodul NiSch2SA-tip 1 spectrul RX (figura 4.14) indică dispariția totală a picurilor corespunzătoare aluminiului și menținerea picurilor asociate fazei intermetalice NiAl, rezistentă la atacul alcalin, ceea ce explică cantitatea de aluminiu remanentă în urma dizolvării, detectată prin analiză EDX.

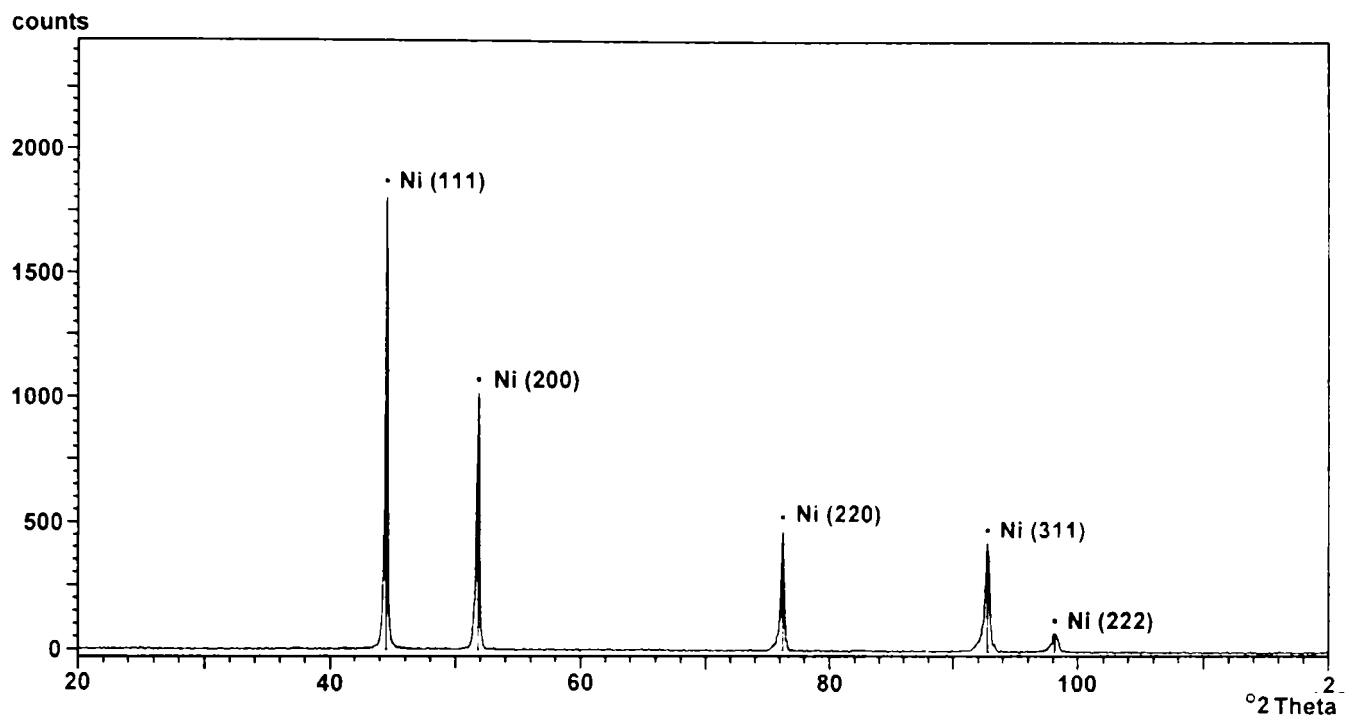
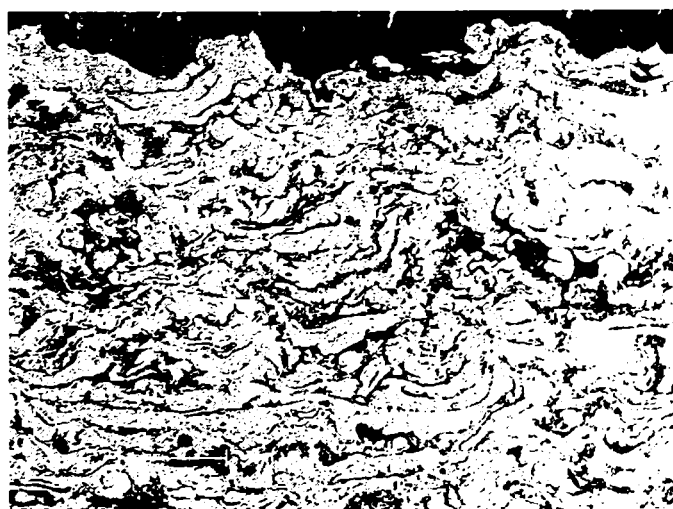


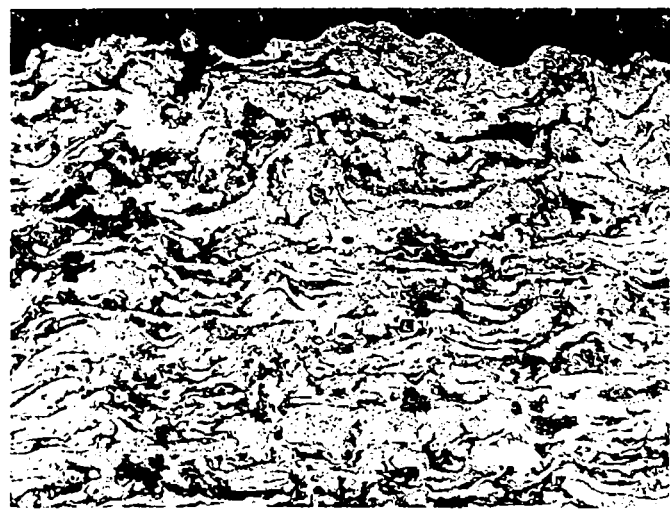
Figura 4.15. Spectru de difracție RX pentru electrodul NiSch2SA-tip2, după dizolvare.

În spectrul de difracție RX al electrodului NiSch2SA-tip2 (figura 4.15) apar doar picurile caracteristice nichelului metalic. Se bănuiește că în cantități mici aluminiul poate fi inclus în rețeaua cristalină a nichelului, din acest motiv fiind imposibil de detectat prin analiză difractometrică.

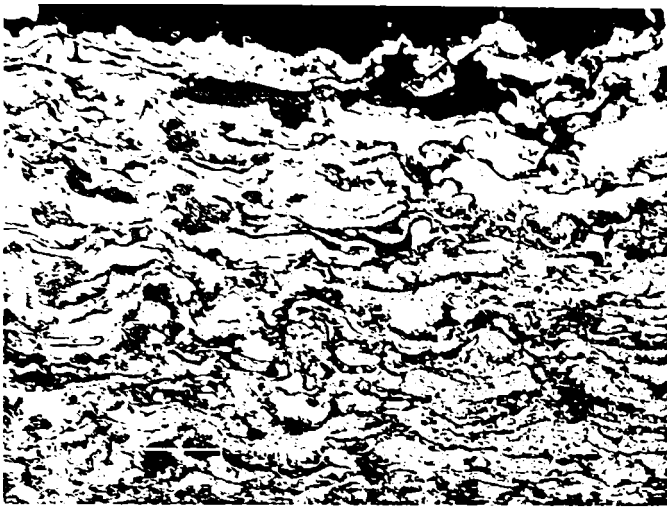
Modul de avansare al atacului alcalin în interiorul stratului electroactiv poate fi vizualizat prin înregistrarea micrografiilor SEM în secțiune. Rezultatele obținute pentru electrodul NiSch2SA-tip2 sunt redată în figura 4.16 (a) – (d).



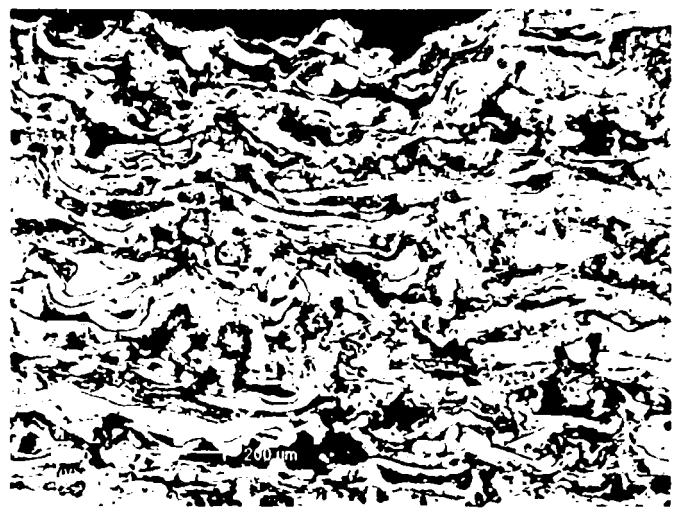
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.16. Micrografiile SEM în secțiune ale electrodului NiSch2SA-tip2 la diferiți timpi de dizolvare, magnitudine 100x. (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min.

Din analiza micrografiilor SEM din figura 4.16 (a) - (d) se constată că frontul de dizolvare alcalină avansează în timp spre interior, ajungând ca după 120 minute dizolvarea să fie aproape completă.

Din micrografiile SEM în secțiune se poate estima aproximativ (prin măsurare) distanța până la care se dizolvă aluminiul, în funcție de timp. Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic în figura 4.17.

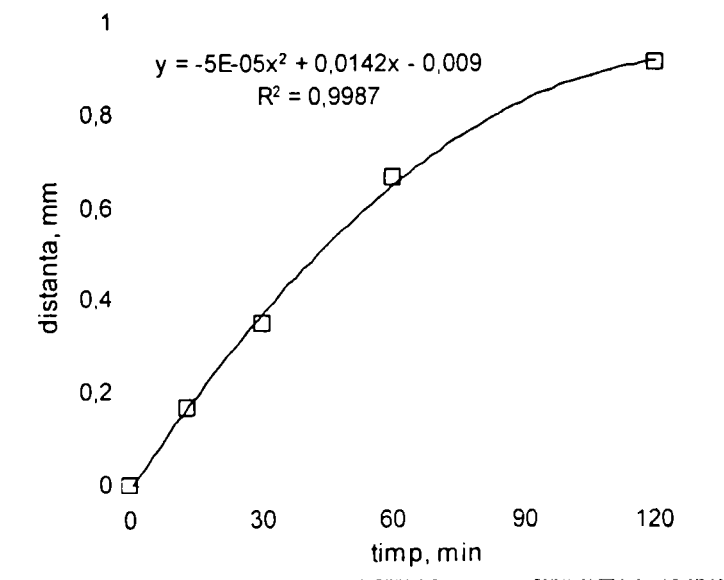


Figura 4.17. Distanța de atac alcalin funcție de timpul de dizolvare pentru electrodul NiSch2SA-tip2.

Se observă din figura 4.17 faptul că frontul de dizolvare avansează în timp după o dependență exponențială. După un timp de dizolvare de 120 minute aluminiul prezent în stratul depus este aproape în totalitate dizolvat.

Cantitatea de aluminiu dizolvată în timp a fost determinată prin titrare complexometrică pentru electrodul NiSch2SA-tip2. În acest scop probele metalice au fost supuse dizolvării în 50 mL soluție de NaOH 1 mol L⁻¹ la 80°C timp de 15, 30, 60, 120, respectiv 240 minute. Soluțiile rezultate în urma dizolvării au fost aduse la balon cotat de 100 mL. În vederea titrării s-au luat probe cu un volum de 10 mL al căror pH-ul a fost adus la valoarea de 5,5 prin adăugare de acid acetic 0,1 mol L⁻¹. În continuare s-a adăugat un volum de soluție complexon III 10⁻² mol L⁻¹ în exces și s-a adus la fierbere pentru complexarea aluminiului. După răcire excesul de complexon a fost retitrat cu soluție de FeCl₃ 10⁻² mol L⁻¹ în prezență de acid sulfosalicilic [96].

Cantitățile de aluminiu calculate au fost raportate la suprafața probei metalice supuse dizolvării. Rezultatele obținute sunt prezentate grafic în figura 4.18.

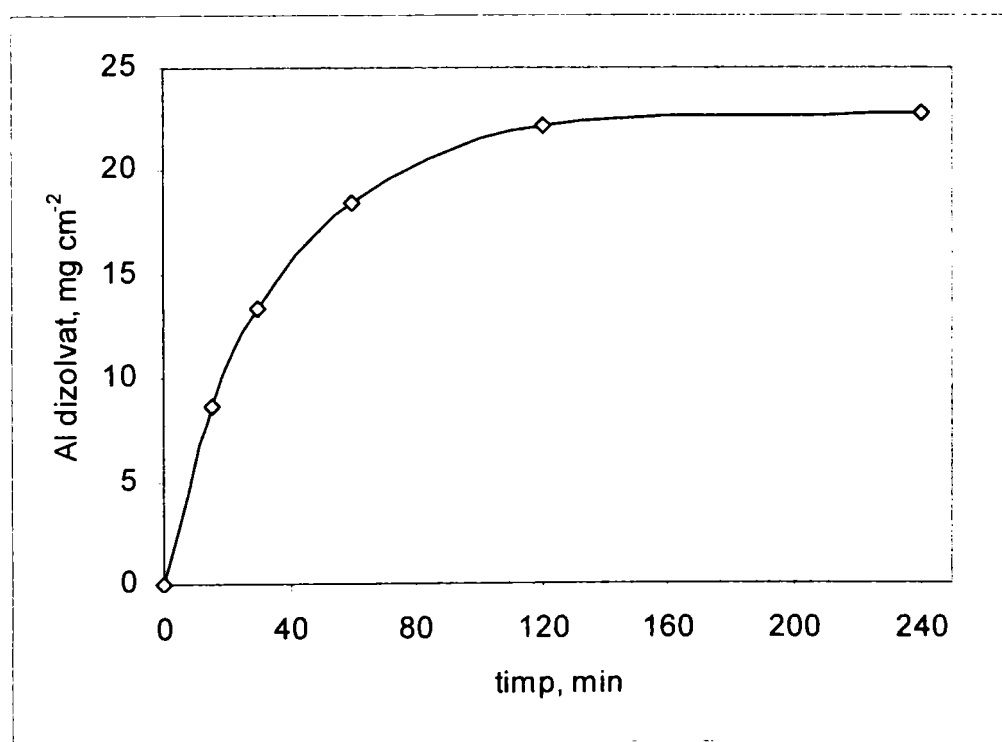


Figura 4.18. Variația cantității de aluminiu dizolvat în funcție de timp, electrod NiSch2SA-tip2.

Alura curbei din figura 4.18 indică o creștere exponențială a cantității de aluminiu dizolvat în funcție de durata atacului alcalin. Între 120 și 240 minute cantitatea de aluminiu dizolvat se modifică foarte puțin, procesul de dizolvare putând fi considerat practic încheiat după 2 ore.

Deși cinetica reacției de dizolvare a aluminiului în mediu alcalin corespunde unei reacții de ordinul zero, datele de literatură arată că dizolvarea Al dintr-un aliaj Ni-Al decurge după o cinetică de ordinul întâi [64].

Ordinul de reacție pentru etapa de dizolvare a electrozului NiSch2SA-tip2 s-a determinat prin metoda grafică ce presupune reprezentarea logaritmului natural al concentrației reactantului (Al nedizolvat) în funcție de timp (figura 4.19) și prin metoda rapoartelor timpilor de fracționare (figura 4.20) [97].

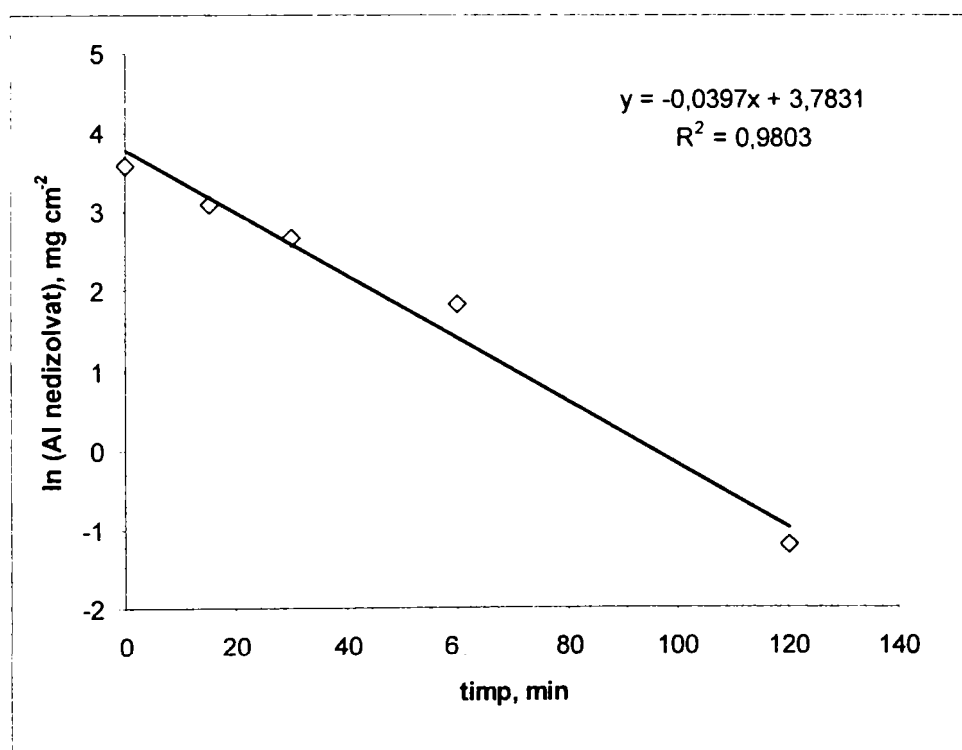


Figura 4.19. Dependența dintre \ln (Al nedizolvat) și timp.

Reprezentarea grafică din figura 4.19 indică o dependență liniară între $\ln(c_R)$ și timp, caracteristică reacțiilor de ordinul întâi. Din panta dreptei obținute s-a calculat constanta de viteză a reacției de dizolvare alcalină a aluminiului, egală cu $3,97 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Metoda rapoartelor timpilor de fracționare presupune reprezentarea curbelor cinetice $c_R = f(\text{timp})$ și $c_P = f(\text{timp})$ și estimarea grafică a timpilor de fracționare $t_{1/2}$, $t_{1/3}$ și $t_{1/4}$.

Compararea valorilor rapoartelor timpilor de fracționare cu valorile teoretice oferă informații referitoare la ordinul de reacție.

Pentru reacția de dizolvare a aluminiului în cazul electrodului NiSch2SA-tip2 curbele cinetice sunt reprezentate în figura 4.20, iar valorile timpilor de fracționare în tabelul 4.6.

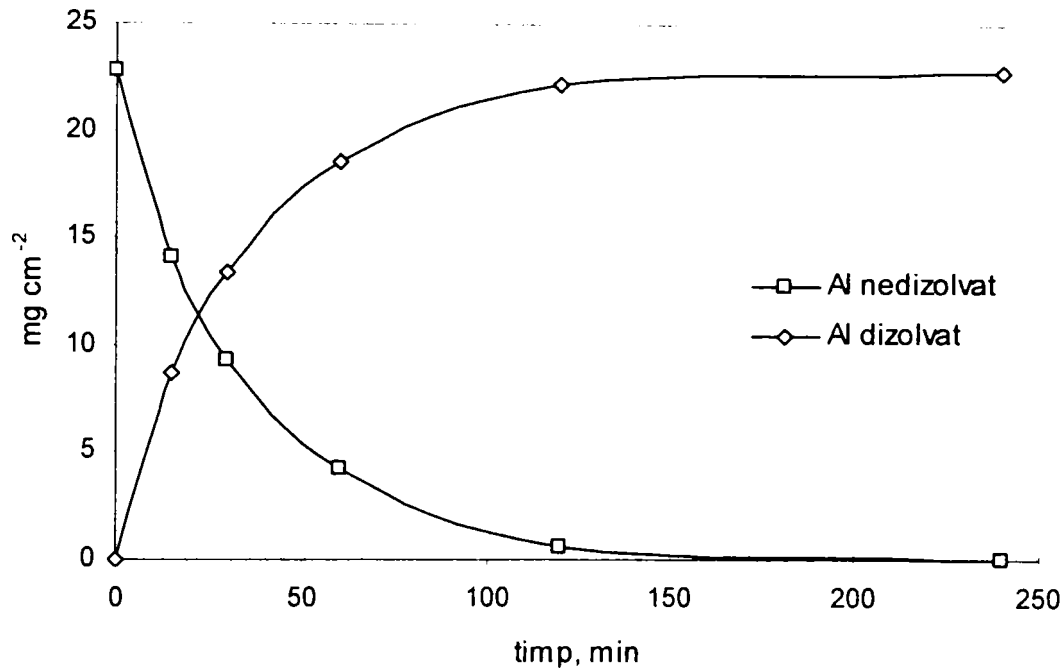


Figura 4.20. Curbele cinetice pentru reacția de dizolvare a aluminiului.

Tabelul 4.6. Rapoartele timpilor de fracționare. Valori calculate și teoretice.

$t_{1/2}$ [min]	$t_{1/3}$ [min]	$t_{1/4}$ [min]	$t_{1/2} / t_{1/3}$		$t_{1/2} / t_{1/4}$		$t_{1/3} / t_{1/4}$	
			Calculat	teoretic	Calculat	Teoretic	Calculat	teoretic
23,11	13,25	9,45	1,74	1,71	2,44	2,41	1,40	1,41

Valorile experimentale ale rapoartelor timpilor de fracționare (tabelul 4.6) sunt foarte apropiate de valorile teoretice, confirmând astfel ordinul de reacție propus.

Fiind o reacție de ordinul I, cinetica procesului de dizolvare este influențată de concentrația reactantului, precum și de factorii ce acționează asupra constantei de viteză, în special temperatura. Influența cea mai pregnantă o are însă temperatura, deoarece o creștere cu 10°C a temperaturii determină o creștere de 2 - 3 ori a constantei de viteză.

Prelungirea timpului de dizolvare peste 4 ore nu este justificată deoarece duce la formarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu structură cristalină, care blochează porii. Pentru electrodul NiSch2SA-tip1, micrografia SEM după 24 ore de dizolvare la 80°C este redată în figura 4.21 .

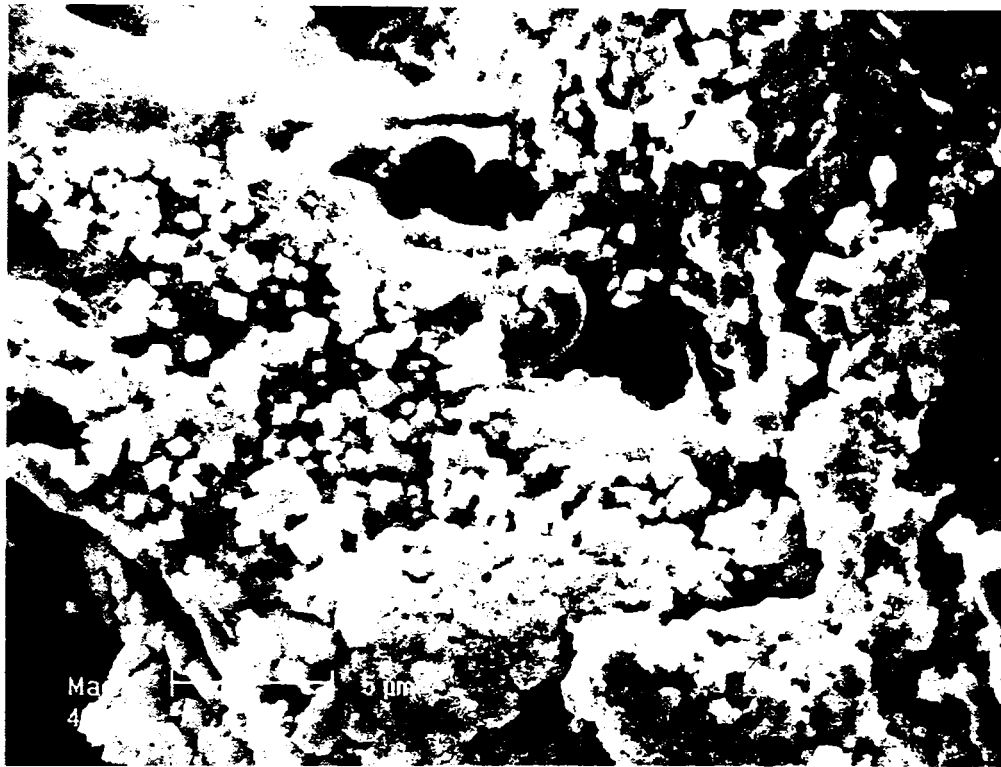


Figura 4.21. Structura electrodului NiSch2SA-tip1 după 24 h dizolvare la 80°C , magnitudine 4000x.

Fenomenul de dizolvare a fost urmărit în timp și prin metode electrochimice, și anume prin monitorizarea potențialului mixt la curenți zero. Am presupus că dizolvarea a fost completă în momentul în care valoarea potențialului mixt poate fi considerată constantă. Pentru electrodul NiSch2SA-tip1 evoluția potențialului mixt la două temperaturi diferite este redată în figura 4.22.

Datele experimentale obținute arată că o creștere a temperaturii influențează favorabil procesul de dizolvare, acesta decurgând cu o viteză mai mare. La temperatură ambiantă este necesară o perioadă de inducție. Dizolvarea poate fi considerată încheiată după aproximativ 4 ore la 80°C .

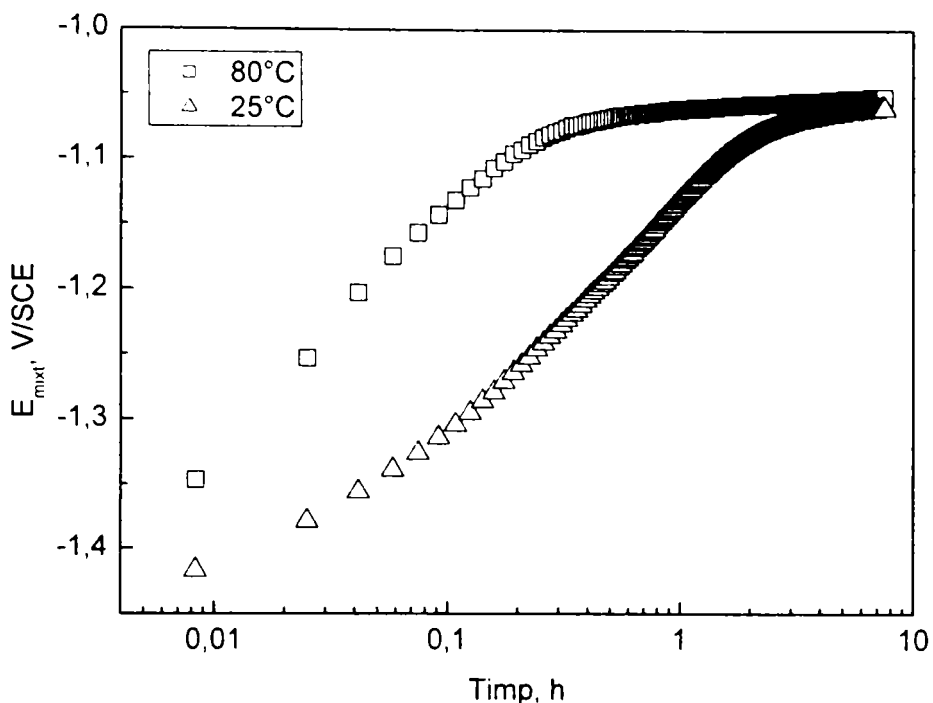


Figura 4.22. Variația în timp a potențialul mixt la curent zero, la două temperaturi diferite pentru electrodul NiSch2SA-tip1.

4.1.5. Influența efectului de scheletare asupra proprietăților electrozilor

O mărime caracteristică ce oferă informații asupra efectului de scheletare este factorul de rugozitate R . Acesta poate fi calculat prin raportarea unei mărimi direct proporționale cu suprafața (capacitatea dublului strat, sau cantitatea de electricitate consumată pentru formarea unui monostrat) pentru electrodul scheletat și pentru o suprafață perfect plană a aceluiași metal, conform celor descrise în paragraful 2.2.

4.1.5.1. Determinarea factorului de rugozitate prin voltametrie ciclică

În cazul unui electrod de nichel o mărime direct proporțională cu suprafața o constituie cantitatea de electricitate necesară pentru oxidarea Ni la α -Ni(OH)₂ [22,25,54,55]. Această dependență a fost demonstrată prin studii de spectroscopie în UV și VIS [73], care au arătat că reacția de oxidare a Ni la α -Ni(OH)₂ decurge cu formarea unui monostrat de hidroxid.

Ținând cont de aceste considerente, factorul de rugozitate poate fi calculat conform relației (4.2).

$$R = \frac{Q_{Ni-scheletat}}{Q_{Ni-teoretic}} \quad (4.2)$$

Cantitatea de electricitate $Q_{Ni-scheletat}$, necesară oxidării suprafeței electrodului de Ni-scheletat a fost determinată prin voltametrie ciclică. Cantitatea de electricitate $Q_{Ni-teoretic}$, necesară pentru oxidarea unei suprafețe perfect plane a unui electrod de nichel pur a fost calculată pe baza unui model teoretic.

Pentru calculul $Q_{Ni-teoretic}$ s-a elaborat un model teoretic pentru determinarea numărului de atomi de nichel ce se află dispuși sub formă de monostrat atomic pe unitatea de suprafață. În cadrul modelului propus s-au ținut cont de următoarele aproximări:

- atomii de nichel sunt echivalați cu particule sferice cu raza egală cu raza atomică, $r = 1,24 \text{ \AA}$,
- atomii sunt dispuși compact, astfel încât să ocupe volumul cel mai mic posibil,
- nu există interacțiuni între atomii individuali.

Pe baza acestui model s-a evaluat cantitatea de electricitate necesară oxidării unui monostrat de atomi de nichel, ca fiind egală cu $Q_{Ni-teoretic} = 5,20 \text{ C m}^{-2}$. Valoarea găsită este în bună concordanță cu valorile calculate de alți autori [74].

Pentru determinarea cantității de electricitate consumată la oxidarea electrozilor investigați au fost trasate voltamogramele ciclice, atât pentru electrozii de Ni-scheletat cât și pentru un electrod de Ni lucios.

Electrodul de Ni lucios a fost confecționat prin decupare dintr-o tablă de Ni cu grosimea de 2 mm (catalog Aldrich), cu puritatea 99,95% și a fost prelucrat prin șlefuire cu hârtie abrazivă SiC și lustruire cu pulbere de diamant (Struers) cu grad descrescător de finețe (3 μm , 1 μm) până la atingerea unui luciu oglindă.

Determinările au fost efectuate cu un potențostat / galvanostat PAR 173, cuplat cu un înregistrator X-Y Hewlett Packard 7035B. S-a lucrat cu o celulă electrochimică convențională, confecționată din sticlă Pyrex, echipată cu trei electrozi: electrodul de lucru ($S = 1 \text{ cm}^2$), contraelectrod de grafit și electrod de referință (ESC). Temperatura de lucru a fost $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Voltamogramele ciclice pentru cele treitipuri de electrozi au fost înregistrate într-o soluție de electrolit suport de NaOH 1 mol L⁻¹, la diferite viteze de scanare, în domeniul de potențial în care are loc oxidarea Ni la Ni(OH)₂.

În figurile 4.23 - 4.25 sunt prezentate voltamogramele trasate la o viteză de scanare de 50 mV s⁻¹.

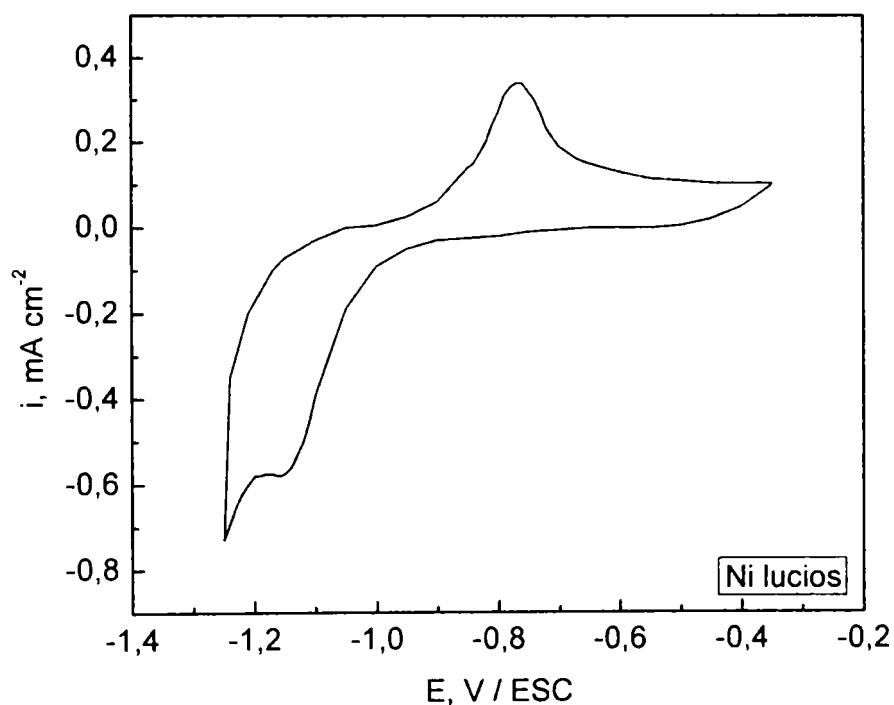


Figura 4.23. Voltamogramă ciclică pentru electrodul de Ni lucios, soluție NaOH 1 mol L⁻¹, viteza de scanare 50 mV s⁻¹.

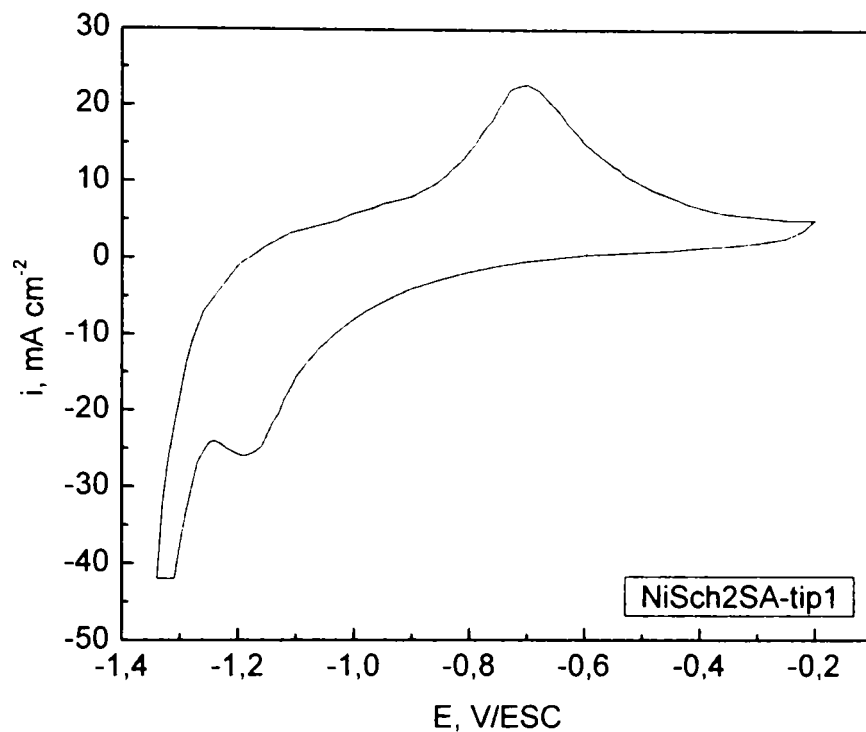


Figura 4.24. Voltamogramă ciclică pentru electrodul NiSch2SA-tip1, soluție NaOH 1 mol L⁻¹, viteza de scanare 50 mV s⁻¹.

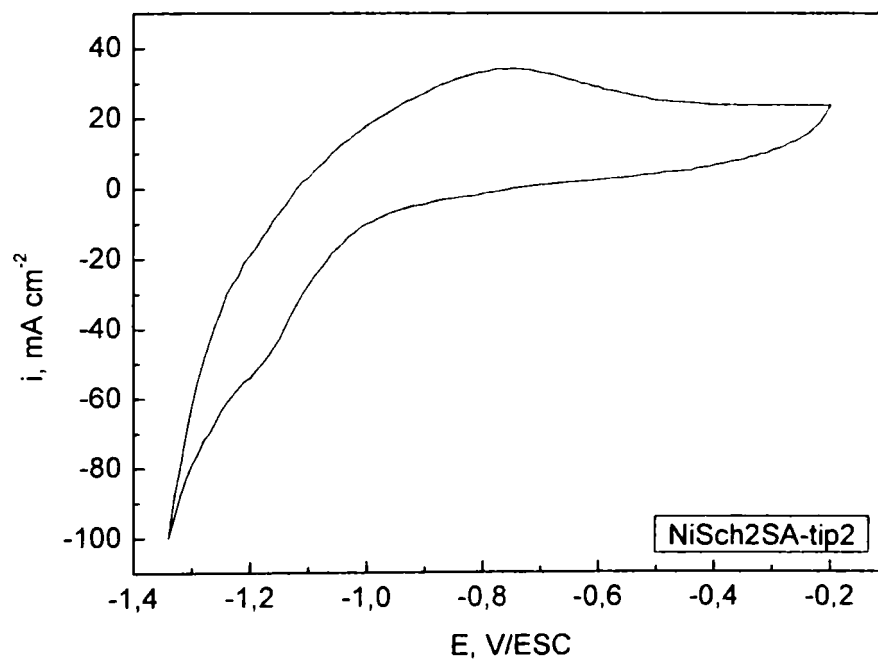


Figura 4.25. Voltamogramă ciclică pentru electrodul NiSch2SA-tip2, soluție NaOH 1 mol L⁻¹, viteza de scanare 50 mV s⁻¹.

Analiza voltamogramelor din figurile 4.23 - 4.25 indică o comportare similară a celor doi electrozi de Ni-scheletat cu electrodul de Ni lucios. Se remarcă apariția unui pic anodic de

oxidare în jurul valorii de -0,750 V/ESC și a picului de reducere asociat la o valoare aproximativă de -1,150 V/ESC. Pe baza datelor de literatură [54,55,98] cele două picuri au fost atribuite reacției de oxidare a Ni la α -Ni(OH)₂ și de reducere a acestuia la inversarea sensului de scanare a potențialului. În cazul electrodului NiSch2SA-tip2 picul de oxidare și cel de reducere sunt mai puțin definite decât în cazul electrodului de Ni lucios și NiSch2SA-tip1. Această comportare este explicată în literatură [99] pe baza curenților de încărcare mult mai mari în cazul electrozilor cu suprafața specifică ridicată.

Valorile potențialelor de pic și a intensităților acestora, pentru procesul de oxidare și cel de reducere, la cele patru viteze de scanare sunt rezumate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Potențiale și intensități de pic la diferite viteze de scanare.

Electrod	ν , [mV s ⁻¹]	$E_{p,a}$ [V/ESC]	$i_{p,a}$ [mA cm ⁻²]	$E_{p,c}$ [V/ESC]	$i_{p,c}$ [mA cm ⁻²]
Ni lucios	20	-0,795	0,104	-	-
	50	-0,765	0,34	-1,115	-0,58
	100	-0,750	0,67	-1,165	-1,10
	200	-0,735	1,56	-1,180	-1,92
NiSch2SA-tip1	20	-0,750	11,4	-1,150	-12
	50	-0,710	17,5	-1,190	-22
	100	-0,660	28	-1,200	-32
	200	-0,620	40,9	-1,250	-47
NiSch2SA-tip2	20	-0,800	15,3	-1,115	-17
	50	-0,750	32,4	-1,115	-43
	100	-0,670	42	-1,200	-47
	200	-0,600	65	-1,300	-55

Din datele prezentate în tabelul 4.7 se constată că picul anodic se deplasează spre valori mai pozitive ale potențialului, odată cu creșterea vitezei de scanare, în timp ce picul de reducere se deplasează spre valori mai negative ale potențialului. Variația intensității picului de oxidare pentru electrodul de Ni lucios și electrozii de Ni-scheletat la viteze de scanare diferite este redată în figura 4.26.

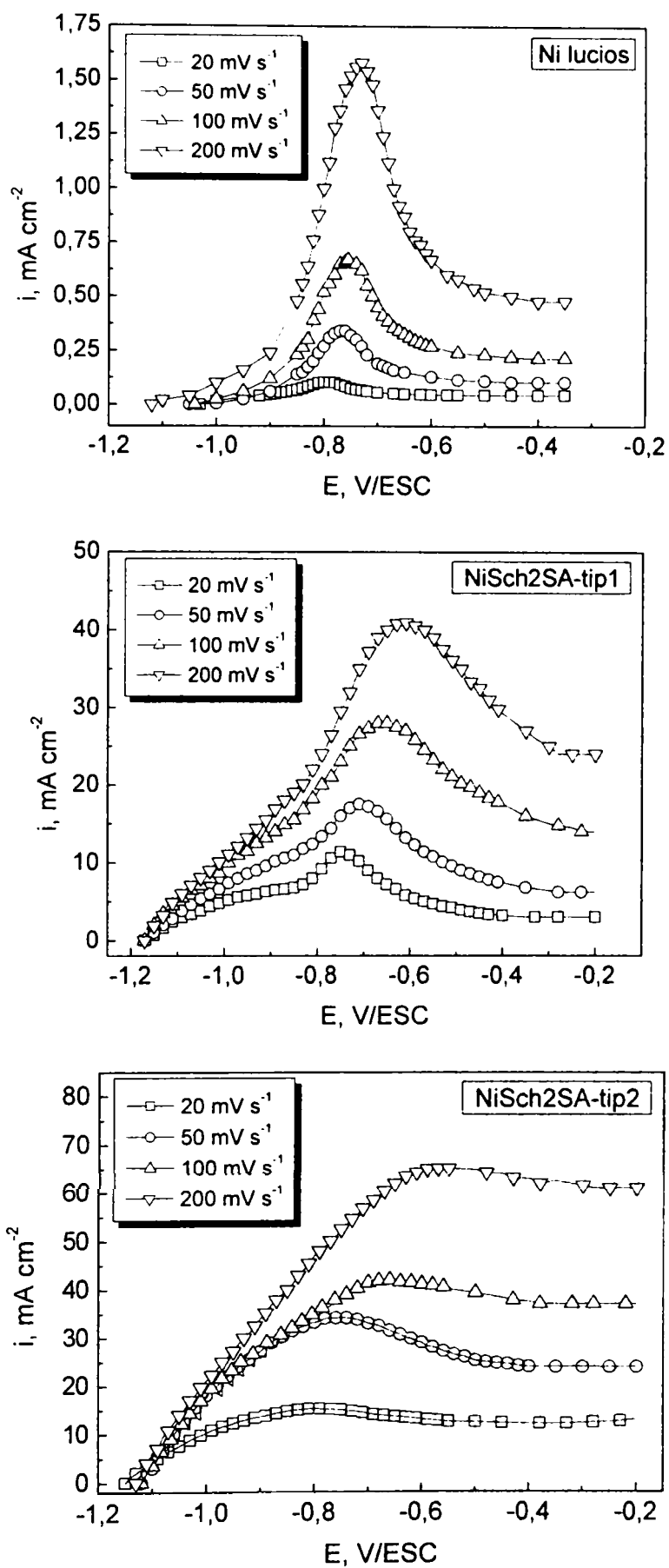


Figura 4.26. Variația intensității picului anodic cu viteza de scanare pentru electrozii Ni lucios, NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2.

Intensitatea picului anodic crește cu radicalul vitezei de scanare conform reprezentărilor grafice din figura 4.27.

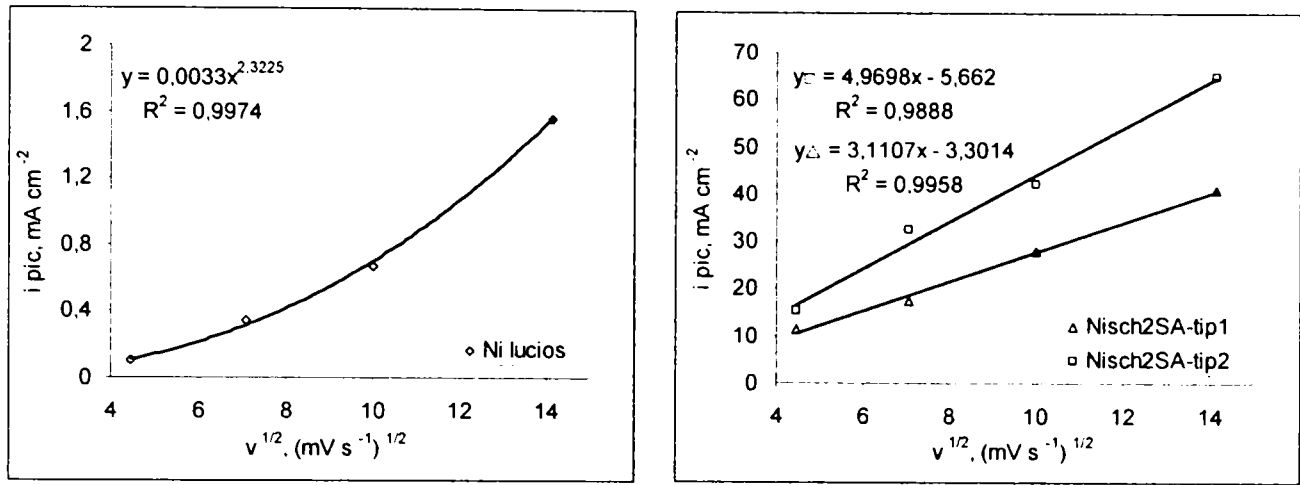


Figura 4.27. Dependența intensității picului anodic de radicalul vitezei de scanare.

Se observă că în cazul electrodului de Ni lucios creșterea nu este liniară, în timp ce pentru electrozii scheletați dependența între intensitatea picului și radicalul vitezei de scanare este liniară.

Pentru calculul cantității de electricitate asociate picului anodic a fost construit graficul $I = f(t)$, prin împărțirea abscisei din figura 4.26 la viteza de polarizare. Cantitatea de electricitate fost calculată prin integrare, conform relației $Q = \int_0^t I(t) \cdot dt$, pornind de la valoarea potențialului la care curentul este nul, până la limita anodică de $-0,3 \text{ V / ESC}$. Pe baza valorilor obținute au fost calculați factorii de rugozitate pentru electrodul de Ni lucios precum și pentru electrozii de Ni-scheletat. Datele obținute sunt redate în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Valorile factorilor de rugozitate pentru diferite tipuri de electrozi.

Electrod	Q [mC cm ⁻²]	R
Ni teoretic	0,52	1
Ni lucios	1,05	2,02
NiSch2SA-tip1	137,9	265
NiSch2SA-tip2	230,8	444

Datele prezentate indică o valoare a factorului de rugozitate egală cu 2 pentru electrodul de Ni lucios, conformă cu datele de literatură. În cazul electrozilor de Ni-scheletat se remarcă o creștere a suprafeței specifice de 265, respectiv 444 ori. Valorile calculate ale factorilor de rugozitate confirmă concluziile referitoare la influența condițiilor de pulverizare asupra structurii electrozilor schelețați.

4.1.5.2. Determinarea factorului de rugozitate prin spectroscopie de impedanță

Spectroscopia electrochimică de impedanță a fost aplicată [6,10,21,44] pentru evaluarea factorului de rugozitate, pe baza determinării experimentale a capacității dublului strat C_{ds} , o mărime direct proporțională cu suprafața electrochimic activă. În acest caz factorul de rugozitate se determină conform relației (4.3).

$$R = \frac{C_{ds, Ni-scheletat}}{C_{ds, Ni-teoretic}} \quad (4.3)$$

Valoarea capacității dublului strat pentru un electrod de nichel perfect plan s-a considerat a fi egală cu $20 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$, conform datelor de literatură.

Pentru determinarea capacității dublului strat în cazul electrozilor de Ni-scheletat s-a utilizat spectroscopia electrochimică de impedanță, conform celor descrise în paragraful 3.3.6.

Măsurătorile de impedanță au fost efectuate pentru reacția de degajare a hidrogenului (RDH), având în vedere că aceasta reprezintă una din aplicațiile principale ale electrozilor schelețați. S-a utilizat o celulă electrochimică convențională, echipată cu trei electrozi. Electrocul de lucru a fost montat într-un suport de teflon, astfel încât să rămână expusă o suprafață geometrică de 1 cm^2 . Drept contraelectrod s-au utilizat două bare de grafit iar drept referință – electrocul saturat de calomel. Pentru micșorarea căderii de tensiune în soluție s-a utilizat o capilară Luggin al cărei vârf a fost plasat în imediata vecinătate a electrocului de lucru, la o distanță de 1 mm.

Determinările au fost conduse în domeniul de frecvențe cuprins între 3,2 kHz și 10 mHz, în regim potențiosstatic, la suprapotențiale catodice moderate. Peste semnalul continuu s-a aplicat un semnal alternativ cu o amplitudine de 10 mV.

Pentru modelarea spectrelor de impedanță a reacției de degajare a hidrogenului sunt în general acceptate trei circuite electrice echivalente, prezentate în figura 4.28 (a) –(c).

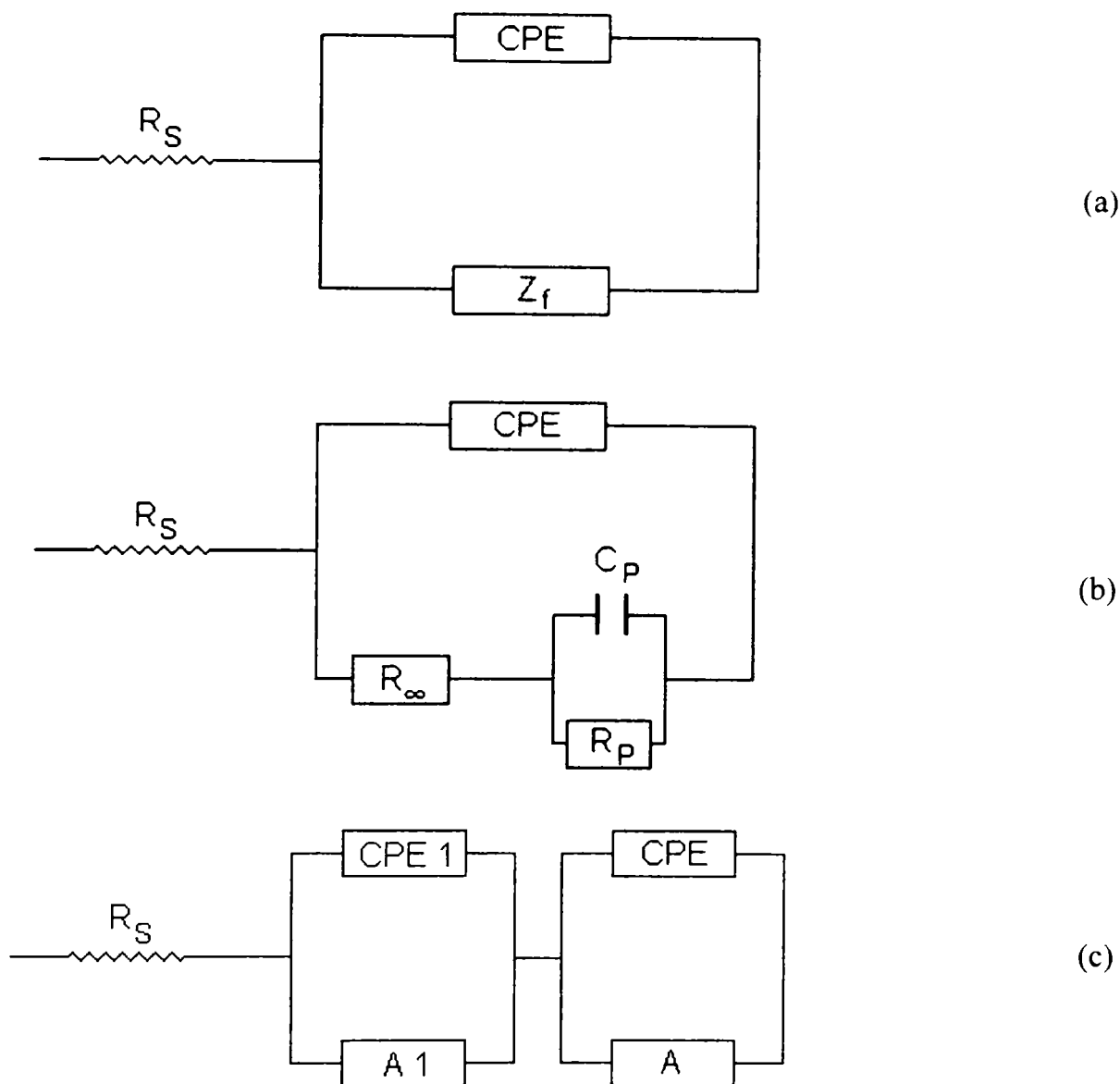


Figura 4.28. Circuite electrice echivalente pentru reacția de degajare a hidrogenului.

Modelul prezentat în figura 4.28-a, propus de Harrington și Conway [100] constă din conexiunea în paralel a unui element cu fază constantă (CPE – constant phase element) și a impedanței faradaice a RDH, Z_f , legate în serie cu rezistența soluției de electrolit, R_s . Pentru calculul impedanței faradaice se folosește relația (4.4):

$$\frac{1}{Z_f} = A + \frac{B}{j \cdot \omega + C} \quad (4.4)$$

unde: A este inversul rezistenței la transfer de sarcină R_{ct} , iar B și C sunt parametri care depind de suprapotențial și de constantele de viteză ale etapelor mecanismului reacției de degajare a hidrogenului, și vor fi discutate în paragraful 5.1.2.3.

Acest model prezice formarea a două semicercuri în planul complex, deși, de multe ori, se remarcă apariția unui singur semicerc în planul complex. Acest lucru este posibil dacă al doilea termen în ecuația (4.4) poate fi neglijat în raport cu primul, $A \gg B/C$. În acest caz se obține forma simplificată a acestui circuit, modelul R-CPE.

Circuitul electric din figura 4.28-b a fost dezvoltat de Armstrong și Henderson [101] și propune explicitarea impedanței faradaice a RDH sub forma unei conexiuni în serie a rezistenței R_x cu conexiunea în paralel dintre R_p și o pseudo-capacitanță C_p și prevede, deasemenea, formarea a două semicercuri în planul complex.

Modelul 2-CPE (figura 4.28-c) a fost introdus de L.Chen și A.Lasia [9] pentru a explica comportarea electrozilor poroși de Ni-Zn și Ni-Al. În cadrul acestui model primul semicerc este asociat cu porozitatea electrodului, iar al doilea semicerc corespunde reacției de degajare a hidrogenului.

Pentru toate modelele prezentate, în locul capacității dublului strat s-a introdus elementul cu fază constantă CPE, deoarece descrie mai bine comportarea reală a electrozilor solizi [102]. Conexiunea în paralel a capacității dublului strat cu o rezistență prezice formarea unui semicerc perfect în planul complex. Pentru majoritatea metalelor s-a constatat însă că acest semicerc apare deformat, motiv pentru care s-a propus introducerea CPE. Impedanța elementului cu fază constantă este dată de relația (4.5):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j \cdot \omega)^\phi} \quad (4.5)$$

în care: T – parametru proporțional cu capacitatea dublului strat, conform relației

$$T = C_{ds}^\phi (R_s^{-1} + A)^{1-\phi} \quad (4.6)$$

ϕ – exponent cuprins între 0 și 1, ce descrie deformarea semicercului în planul complex;

ω – pulsația, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, f – frecvența, Hz.

Se constată că dacă $\phi = 1$, comportarea CPE este identică cu cea a unui condensator ideal. Dacă $0 < \phi < 1$, în planul complex se obține un semicerc deformat, al cărui centru se află sub axa Z_{Re} , la un unghi de $(1 - \phi) \cdot 90$ grade.

Explicația fizică a CPE poate fi pusă pe seama rugozității electrodului. Pentru o suprafață rugoasă dimensiunea fractală D a suprafeței este cuprinsă între 2 și 3. S-a demonstrat [103] că pentru electrozii cu suprafață rugoasă impedanța dublului strat este modificată cu un exponent $\phi = 1 / (1 - D)$. Pentru o suprafață netedă dimensiunea fractală $D = 2$, deci exponentul $\phi = 1$, impedanța dublului strat rămânând nemodificată. Pentru o suprafață extrem de neregulată dimensiunea fractală $D = 3$, deci $\phi = 0,5$.

Spectrele de impedanță au fost înregistrate comparativ pentru electrodul de Ni lucios și pentru electrodul NiSch2SA-tip1, la un potențial $E = -1,10$ V/ESC. În cadrul tuturor reprezentărilor grafice, simbolurile sunt echivalente cu punctele experimentale, iar linia continuă reprezintă curba modelată pe baza circuitului electric echivalent ales. Calculul valorilor elementelor circuitului s-a realizat cu ajutorul programul ZView – Scribner Associates Inc., prin intermediul procedurii Levenberg-Marquardt de fitare neliniară complexă.

Pentru electrodul de Ni lucios reprezentarea în planul complex a impedanței (reprezentarea Nyquist) este redată în figura 4.29, iar reprezentarea modulului impedanței și a unghiului de defazaj în funcție de frecvență (reprezentarea Bode) – în figura 4.30.

Comportarea electrodului de Ni-lucios este tipică pentru electrozii solizi, înregistrându-se apariția în planul complex a unui semicerc ușor deformat.

Deoarece pentru electrodul de Ni lucios s-a constatat apariția unui singur semicerc în planul complex, modelarea datelor de impedanță s-a făcut pe baza circuitului din figura 4.28-a simplificat (modelul R-CPE), în care $Z_f^{-1} = A = R_{ct}^{-1}$.

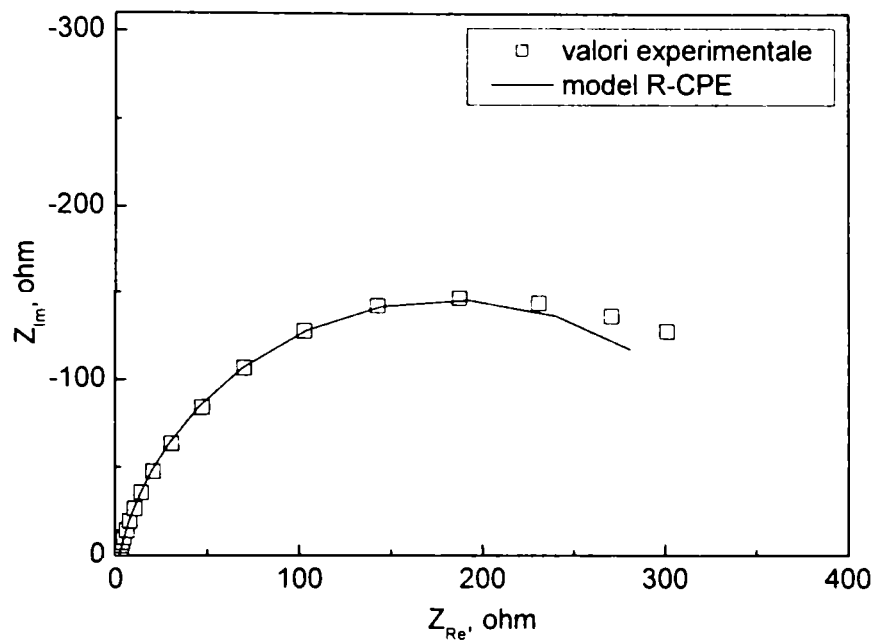


Figura 4.29. Diagrama Nyquist pentru electrodul de Ni lucios, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

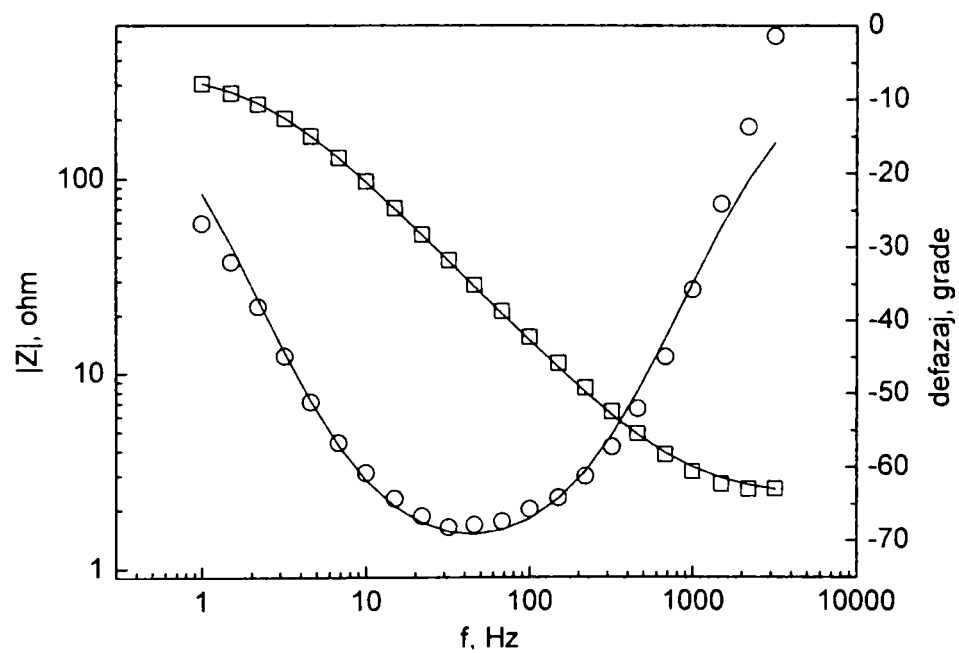


Figura 4.30. Diagrama Bode pentru electrodul de Ni lucios, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

- (□) modulul impedanței în funcție de frecvență,
- (○) unghiul de defazaj în funcție de frecvență.

Pentru electrodul NiSch2SA-tip1 spectrele de impedanță sunt prezentate în figurile 4.31 respectiv 4.32, la potențialul $E = -1,10$ V/ESC.

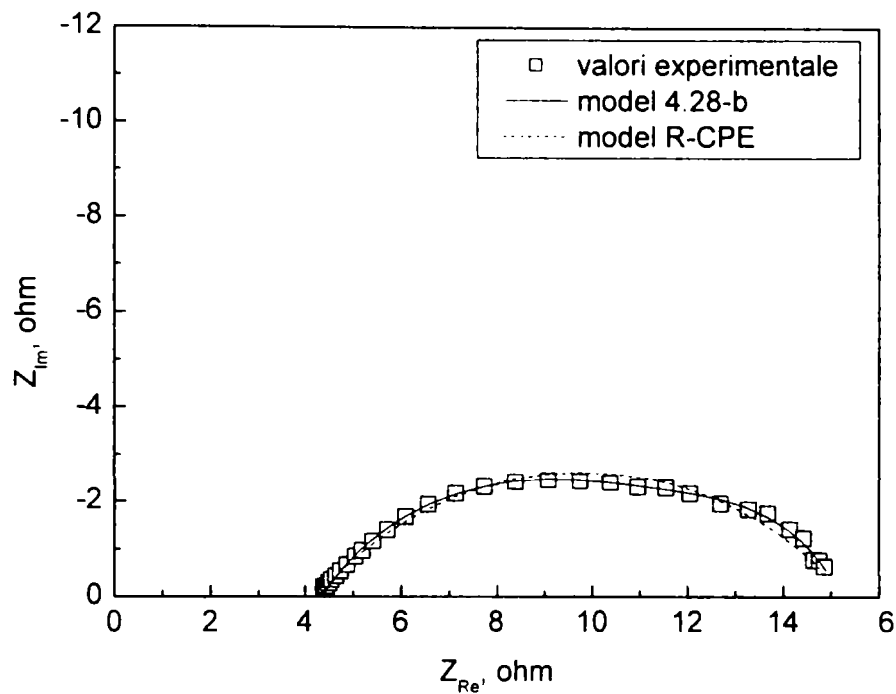


Figura 4.31. Diagrama Nyquist pentru electrodul NiSch2SA-tip1, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

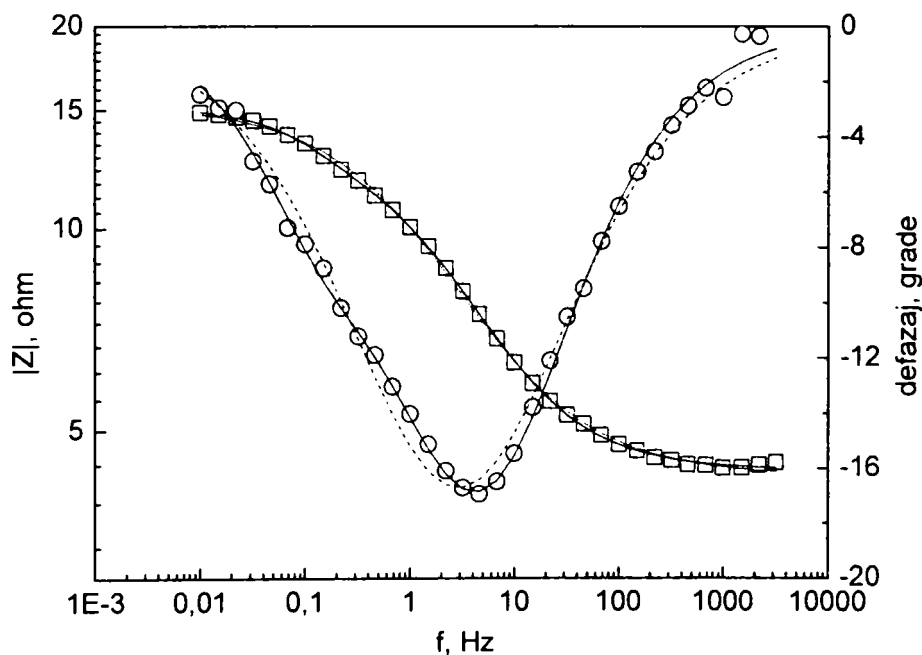


Figura 4.32. Diagrama Bode pentru electrodul NiSch2SA-tip1, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

- (□) modulul impedanței în funcție de frecvență,
- (○) unghiul de defazaj în funcție de frecvență.

Analiza diagramei Nyquist din figura 4.31, pentru electrodul de NiSch2SA-tip1 indică apariția a două semicercuri deformate care se suprapun. Din acest motiv, pentru modelarea

datelor de impedanță în acest caz s-au încercat toate cele trei modele descrise anterior. Valorile obținute cu ajutorul programului ZView, pentru electrodul de Ni lucios și electrodul NiSch2SA-tip1 sunt redată în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Valorile elementelor circuitului pentru Ni lucios și NiSch2SA-tip1.

Electrod	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	T	ϕ	Chi^2	C_{ds}^* [F cm ⁻²]	R^{**}	model
Ni lucios	2.29±0.07	361±13.99	2.67·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁴	0.865±0.007	7,23·10 ⁻³	8.42·10 ⁻⁵	4,21	4.28-a
NiSch2SA- tip1	4,26±0.02	11,06±0,12	0,0332±0,0007	0,564±0,007	1,72·10 ⁻³	5,63·10 ⁻³	282	4.28-a
	4,34±0.016	9,16±0.19	0,0252±0,0009	0,628±0,008	7,96·10 ⁻⁴	5,41·10 ⁻³	270	4.28-b
	4,35±0,017	7,92±0,64	0,0237±0,0011	0,642±0,012	7,73·10 ⁻⁴	5,26·10 ⁻³	263	4.28-c

* calculat pe baza relației (4.6)

** calculat conform relației (4.3)

Analiza datelor din tabelul 4.9 arată că pentru electrodul de Ni lucios se obține o bună corelare a datelor experimentale cu modelul 4.28-a ($Chi^2 = 7,23 \cdot 10^{-3}$), în timp ce pentru electrodul NiSch2SA-tip1 cea mai bună fitare este dată de modelele 4.28-b ($Chi^2 = 7,96 \cdot 10^{-4}$) și 4.28-c ($Chi^2 = 7,73 \cdot 10^{-4}$), între acestea neexistând diferențe semnificative.

Valorile obținute au fost folosite în continuare pentru calculul capacității dublului strat C_{ds} , și a factorului de rugozitate R , conform relațiilor (4.6) și (4.3).

Comparând rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță și voltametrie ciclică se remarcă existența unei bune corelări între valorile factorilor de rugozitate calculate pe baza celor două metode.

Pentru determinarea suprafeței specifice a electrodului de CuSch1SA s-a procedat în mod similar, înregistrându-se spectrele de impedanță atât pentru un electrod de cupru lucios, cât și pentru electrodul de Cu-scheletat. Rezultatele obținute pentru electrodul de Cu lucios, la un potențial $E = -1,2$ V/ESC, sunt prezentate în figura 4.33 (diagrama Nyquist) și în figura 4.34 (diagrama Bode).

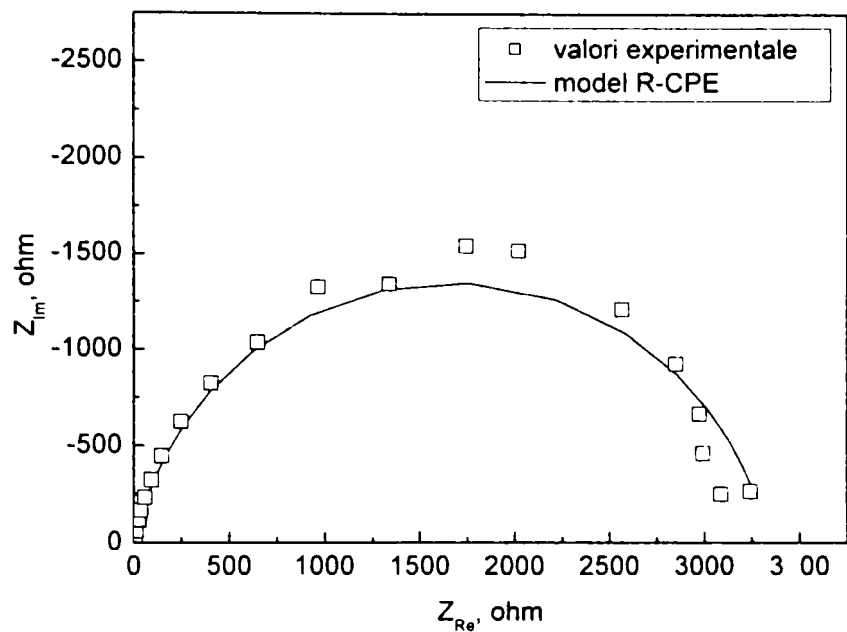


Figura 4.33. Diagrama Nyquist pentru electrodul de Cu lucios, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

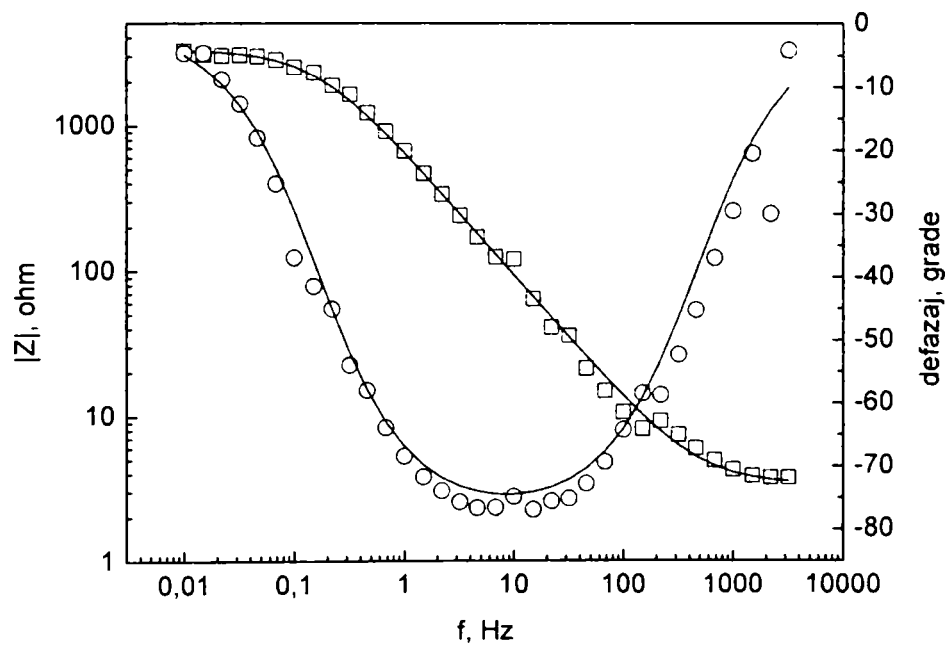


Figura 4.34. Diagrama Bode pentru electrodul de Cu lucios, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

- (□) modulul impedanței în funcție de frecvență,
- (○) unghiul de defazaj în funcție de frecvență.

Comportarea electrodului de Cu lucios este caracterizată de apariția unui singur semicerc deformat în planul complex, modelarea datelor de impedanță realizându-se pe baza circuitului echivalent 4.28-a simplificat (modelul R-CPE).

Spectrele de impedanță înregistrate pentru electrodul CuSch1SA sunt redată în figura 4.35 (diagrama Nyquist) și figura 4.36 (diagrama Bode).

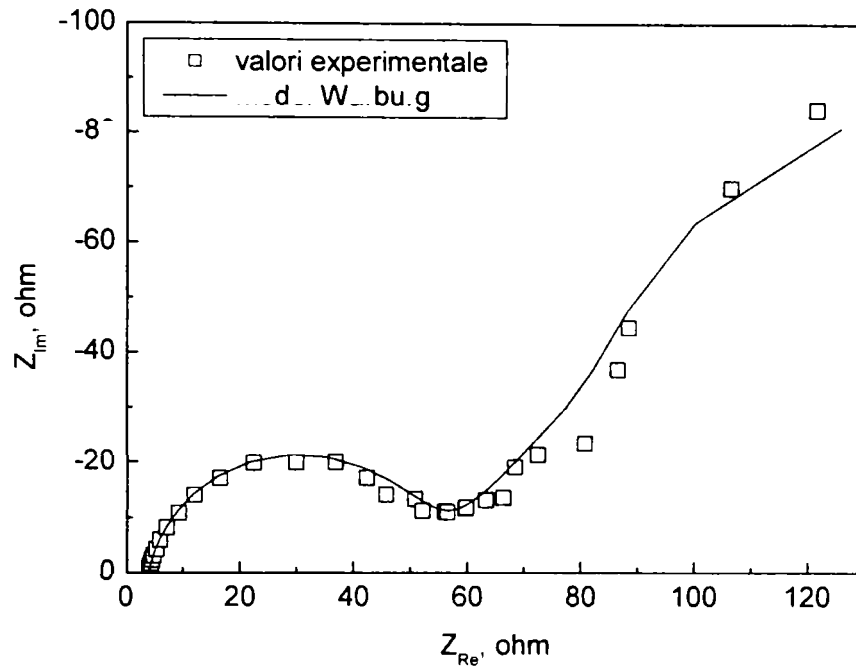


Figura 4.35. Diagrama Nyquist pentru electrodul CuSch1SA, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

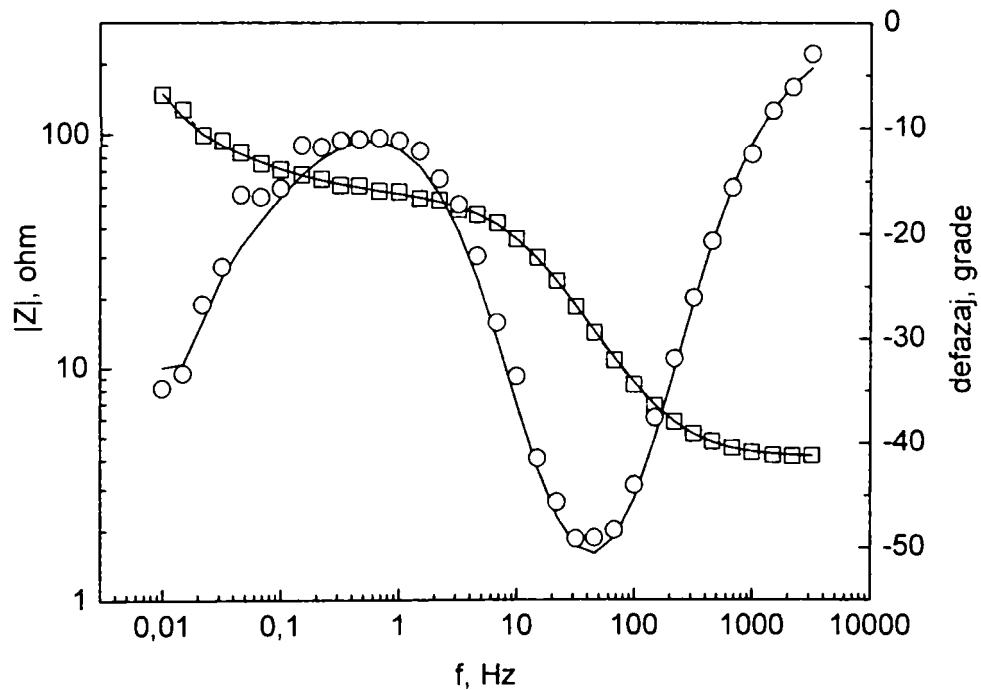


Figura 4.36. Diagrama Bode pentru electrodul CuSch1SA, soluție NaOH 1 mol L⁻¹.

(□) modulul impedanței în funcție de frecvență,

(○) unghiul de defazaj în funcție de frecvență.

În cazul electrodului de Cu-scheletat alura reprezentării în plan complex este diferită, datorită prezenței oxidului de cupru Cu_2O în structura electrodului. În acest caz, peste reacția de degajare a hidrogenului se suprapune procesul de reducere a oxidului de cupru (I).

Din analiza reprezentării Nyquist (figura 4.35) se remarcă apariția unui semicerc la frecvențe mari și a unei linii înclinate la 45° la frecvențe mici. Această comportare este caracteristică pentru situațiile în care, la valori mici ale frecvenței, devine importantă etapa de difuziune. Pentru interpretarea datelor de impedanță în acest caz, circuitul echivalent (figura 4.37) se modifică prin introducerea așa-numitului „element Warburg” corespunzător unei difuzii plane semiinfinite [104-106].

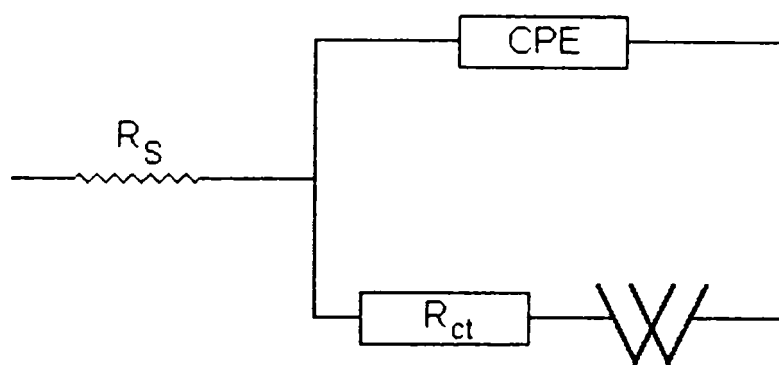


Figura 4.37. Circuit electric echivalent pentru procese de difuziune.

Valorile rezultate în urma modelării datelor de impedanță pentru electrodul de Cu lucios și CuSch1SA, pe baza celor două circuite electrice sunt redată în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Valorile elementelor circuitului pentru Cu lucios și CuSch1SA.

Electrod	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	T	ϕ	Chi^2	C_{ds}^* [F cm^{-2}]	R^{**}	model
Cu lucios	$3,36 \pm 0,15$	$3332 \pm 127,5$	$2,95 \cdot 10^{-4} \pm 1,15 \cdot 10^{-5}$	$0,866 \pm 0,008$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	4,08	4.28-a
CuSch1SA	$4,10 \pm 0,04$	$49,9 \pm 0,77$	$5,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,21 \cdot 10^{-4}$	$0,881 \pm 0,007$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	11	4.37

* calculat pe baza relației (4.6)

** calculat conform relației (4.3)

Rezultatele obținute pentru electrodul de Cu lucios (tabelul 4.10) sunt caracteristice pentru electrozii solizi, pe care se determină frecvent valori ale gradului de deformare cuprinse între 0,8 – 0,9. De asemenea, valoarea factorului de rugozitate se încadrează în limitele

acceptate. Comparat cu electrodul de Ni lucios, se poate afirma că în acest caz RDH decurge mai greu, datorită valorii ridicate a rezistenței la transfer de sarcină.

Interpretarea rezultatelor pentru electrodul CuSch1SA indică o creștere a valorii R_{ct} față de electrodul NiSch2SA-tip1, ceea ce echivalează cu o scădere a activității catalitice pentru RDH. În plus, valoarea calculată pentru factorul de rugozitate ($R = 11$) este cu mult mai mică decât cea așteptată pentru electrozii schelețati. Discrepanța între gradul de scheletare observat prin microscopie electronică și valoarea R calculată prin impedanță poate fi atribuită prezenței oxidului de cupru (I).

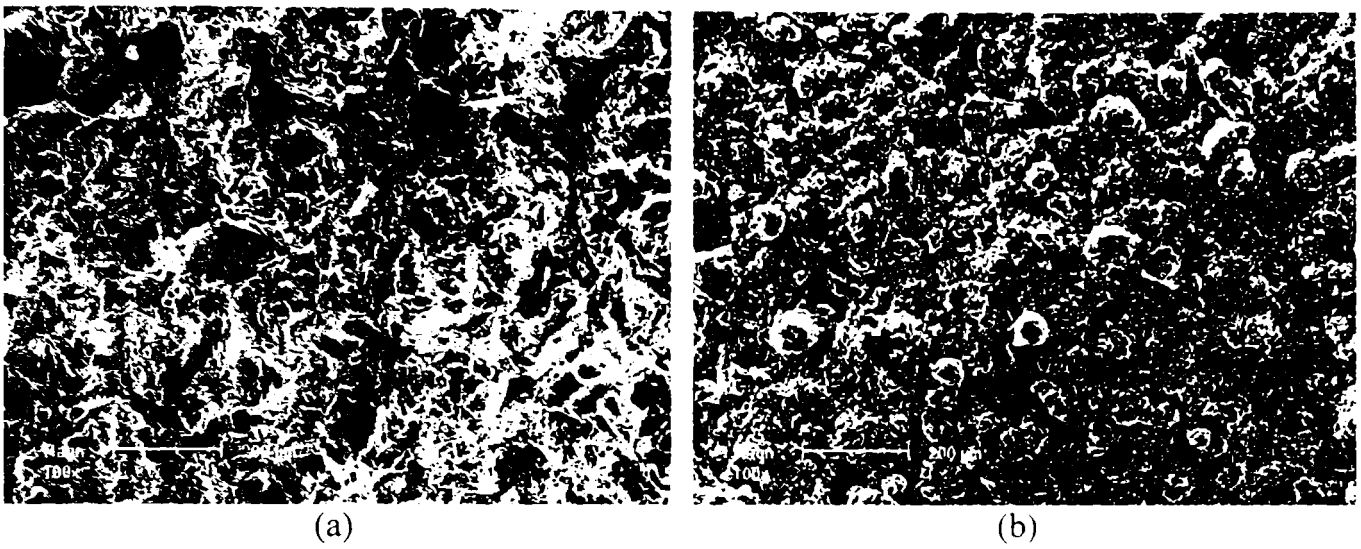
În concluzie, se constată că în cazul Cu scheletat tehnica impedanței nu poate fi aplicată cu rezultate satisfăcătoare pentru determinarea suprafeței specifice.

4.2. Electrozi obținuți prin pulverizare termică în flacără

Prin pulverizarea termică în flacără s-au obținut conform celor descrise în paragraful 3.2.2 electrozi schelețati pe bază de cupru. Structura acestora a fost investigată prin microscopie electronică cuplată cu microanaliză EDX și difracție de raze X. Suprafața specifică a fost determinată prin spectroscopie electrochimică de impedanță.

4.2.1. Structura și compoziția electrozilor

Structura electrozilor schelețati obținuți prin pulverizare în flacără este în mare măsură influențată de forma sub care se află metalul pulverizat. Pentru electrozii de Cu-scheletat obținuți prin pulverizarea în flacără a cuprului sub formă de sârmă (CuSchSF) respectiv a cuprului sub formă de pulbere (CuSchPF) micrografiile SEM ale suprafeței sunt redată în figura 4.38. Pentru vizualizarea structurii în secțiune au fost înregistrate imagini optice pentru ambii electrozi, redată în figura 4.39.

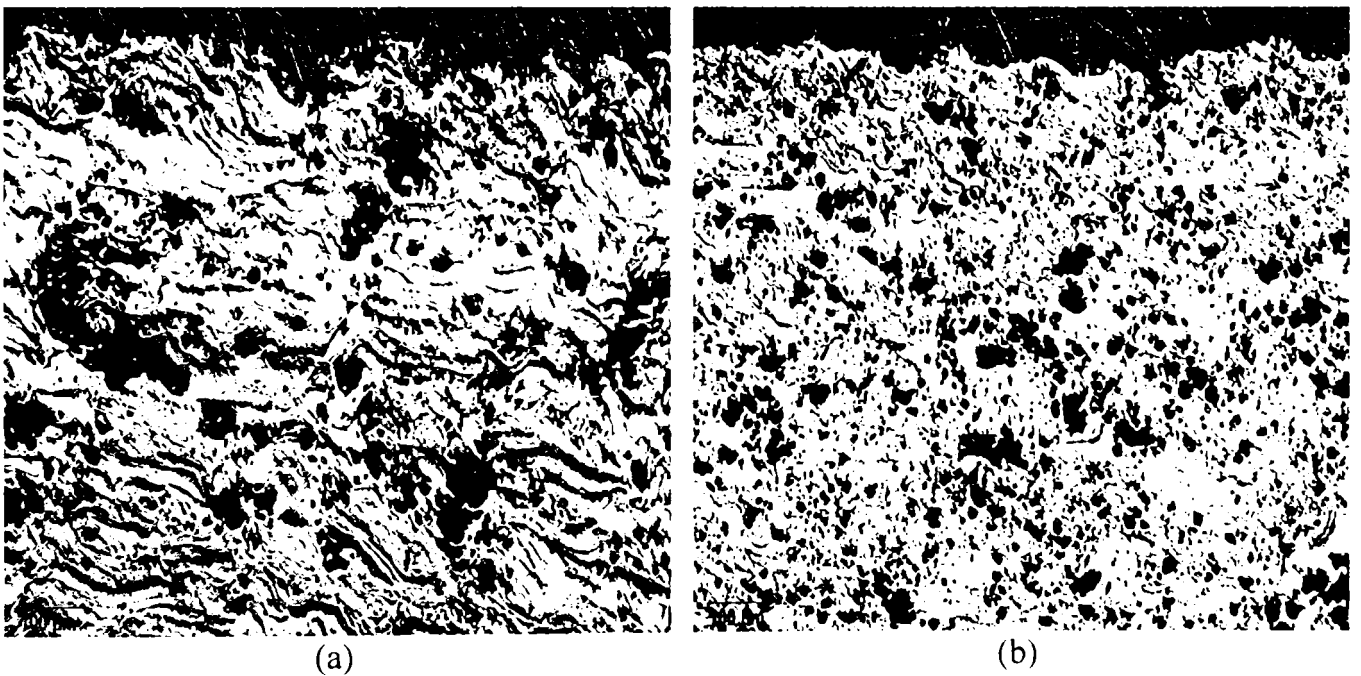


(a)

(b)

Figura 4.38. Micrografii SEM ale suprafeței electrozilor de Cu-scheletat, magnitudine 100x.

(a) electrod CuSchSF; (b) electrod CuSchPF.



(a)

(b)

Figura 4.39. Imagini optice în secțiune ale electrozilor de Cu-scheletat, magnitudine 100x.

(a) electrod CuSchSF; (b) electrod CuSchPF.

Figura 4.38 pune în evidență diferențele structurale între cele două tipuri de electrozi de Cu-scheletat. În cazul electrodului CuSchSF se observă că prin topirea sârmei în flacăra oxiacetilenică rezultă picături cu un diametru mare, al căror grad de aplatizare la impact este mai mare decât în cazul pulberilor, deci este de așteptat ca porozitatea să fie mai mică. Structura obținută (figura 4.38-a) este asemănătoare celei rezultate la pulverizarea în arc electric. Pe suprafața electrodului CuSchPF se observă prezența particulelor sferice cu

diametre de ordinul μm până la zeci de μm (figura 4.38-b). Scăderea dimensiunilor particulelor pulverizate duce la creșterea porozității [107] așa cum se observă la investigarea probelor în secțiune (figura 4.39). Electrocul CuSchSF prezintă o structură poroasă destul de neregulată, cu incluziuni de goluri. Electrocul CuSchPF prezintă o porozitate mult mai regulată, datorită unei distribuții uniforme a dimensiunilor particulelor pulverizate. În ambele cazuri porozitatea apreciată pe baza micrografiilor SEM este mai mare decât cea a depunerilor obținute prin pulverizarea în arc electric.

Scăderea diametrului particulelor are ca efect nu numai creșterea porozității, ci și creșterea gradului de oxidare în timpul pulverizării. Acest fapt este pus în evidență prin analiza elementală EDX a celor doi electrozi, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11. Compoziția electrozilor CuSchSF și CuSchPF.

Electrod	Cu		O	
	% masă	% atomice	% masă	% atomice
CuSchSF	88,83	66,70	11,17	33,30
CuSchPF	82,93	55,02	17,07	44,98

Conform datelor din tabelul 4.11, electrocul CuSchSF are un conținut de 11,17 % masice de oxigen, în timp ce electrocul CuSchPF conține 17,07 % masice oxigen. Gradul de oxidare al electrocului obținut prin pulverizare pulberii de cupru este de 1,53 ori mai mare față de cel al electrocului obținut prin pulverizarea în flacăra a sârmei de cupru.

Prezența oxidului de cupru în structura stratului este confirmată și prin analiză difractometrică de raze X [108]. Spectrele de difracție RX înregistrate pentru cei doi electrozi sunt redată în figura 4.40 și figura 4.41.

În ambele cazuri se constată apariția în spectrul RX a picurilor caracteristice cuprului metalic și prezența unor picuri la valori $2\theta = 36,52; 42,49; 61,45$ (CuSchSF), respectiv $2\theta = 36,51; 42,46; 61,47$ (CuSchPF), atribuite oxidului de cupru (I). Înălțimea primului pic corespunzător fazei Cu_2O oferă informații cantitative referitoare la gradul de oxidare al celor doi electrozi. Astfel, se poate calcula că gradul de oxidare al electrocului CuSchPF este de 1,66 mai mare decât cel al electrocului CuSchSF, valoare comparabilă cu cea obținută din datele microanalizei elementale EDX.

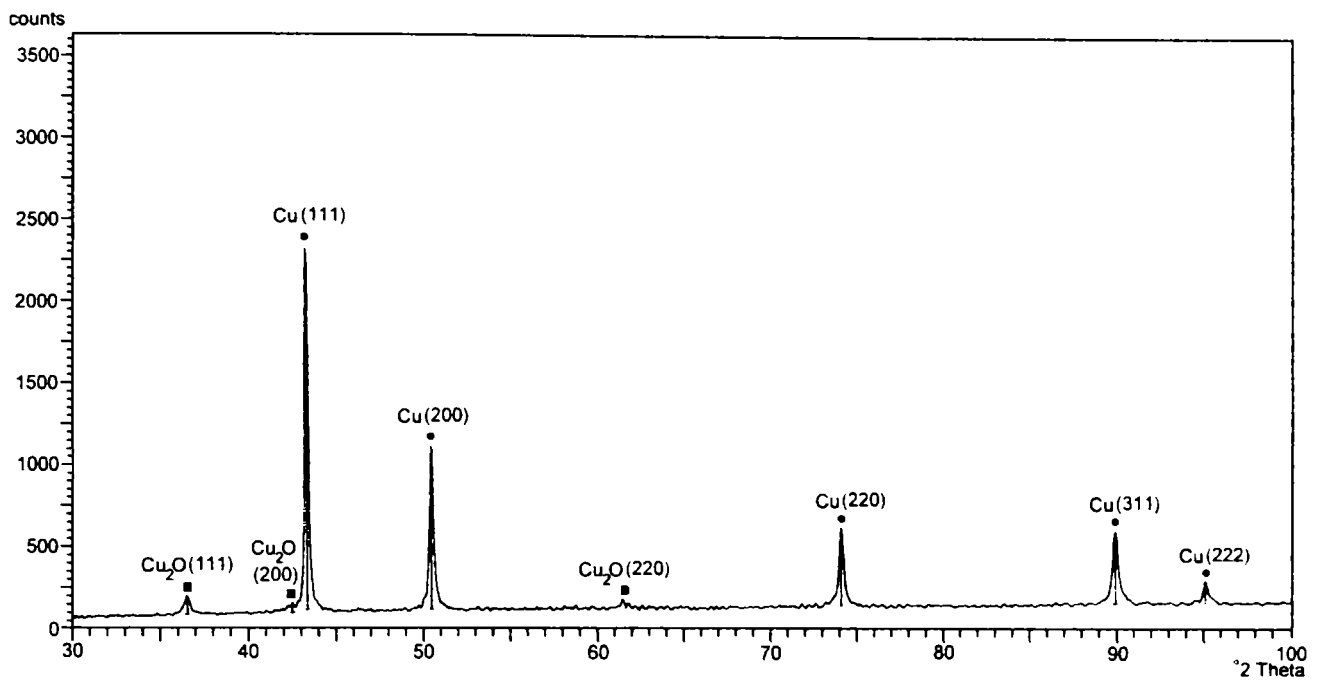


Figura 4.40. Spectru de difracție RX al electrodului CuSchSF.

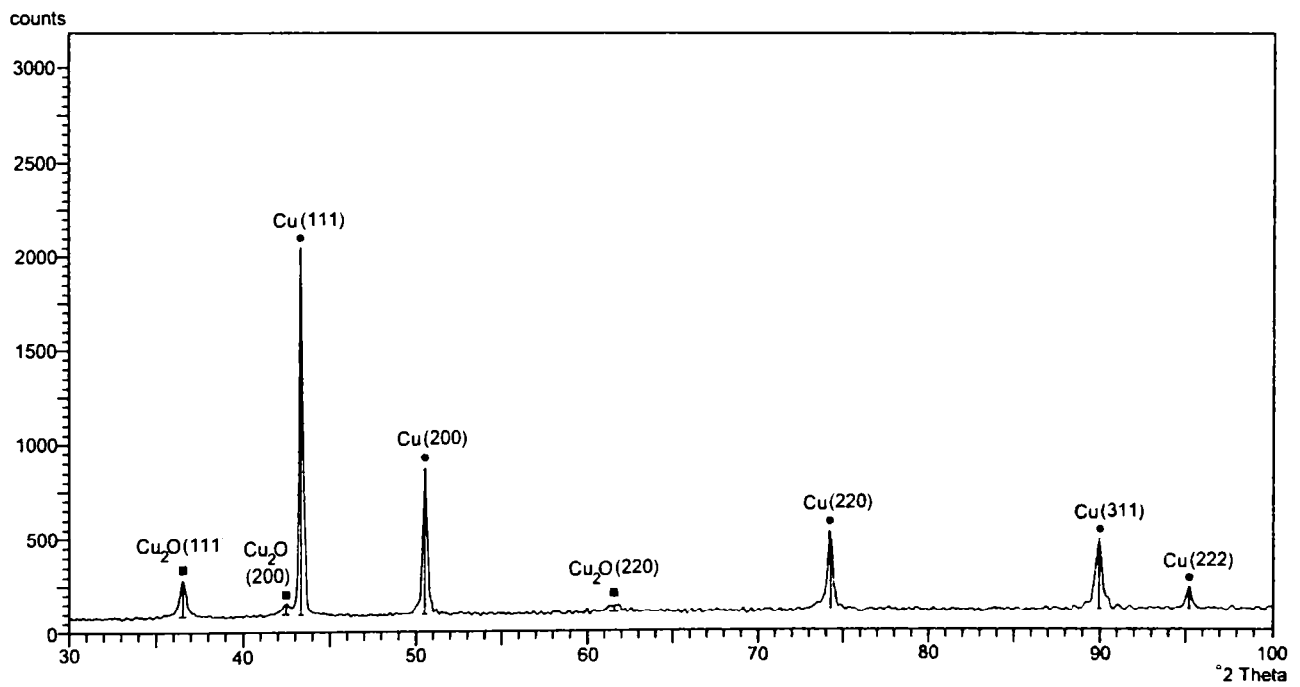


Figura 4.41. Spectru de difracție RX al electrodului CuSchPF.

4.2.2. Determinarea factorului de rugozitate

Pentru determinarea factorului de rugozitate s-a utilizat tehnica spectroscopiei de impedanță [109], similar cu cele descrise pentru determinarea R în cazul electrozilor de Ni scheletat (paragraful 4.1.5.2.). Determinările au fost realizate cu un analizor de frecvențe Solartron 1255B, cuplat cu o interfață electrochimică Solartron Instruments 1287.

Spectrele de impedanță au fost înregistrate comparativ pentru cei doi electrozi, CuSchSF și CuSchPF, în regim potențiosstatic. Amplitudinea perturbației aplicate electrozului de lucru a fost de 10 mV. În figurile 4.42 și 4.43 sunt prezentate rezultatele obținute la un potențial $E = -1,2$ V/ESC, la valori ale frecvențelor cuprinse între 10^3 și 1 Hz. În aceste reprezentări punctele sunt valori experimentale, iar linia continuă este curba rezultată în urma modelării spectrelor pe baza circuitului echivalent. Pentru fitarea datelor experimentale s-a ales modelul R-CPE.

Valorile elementelor circuitului, calculate pe baza procedurii Levenberg-Marquardt de fitare neliniară complexă, cu ajutorul programului ZView – Scribner Associates Inc., sunt date în tabelul 4.12, pentru electrozii de Cu scheletat și un electrod de Cu lucios.

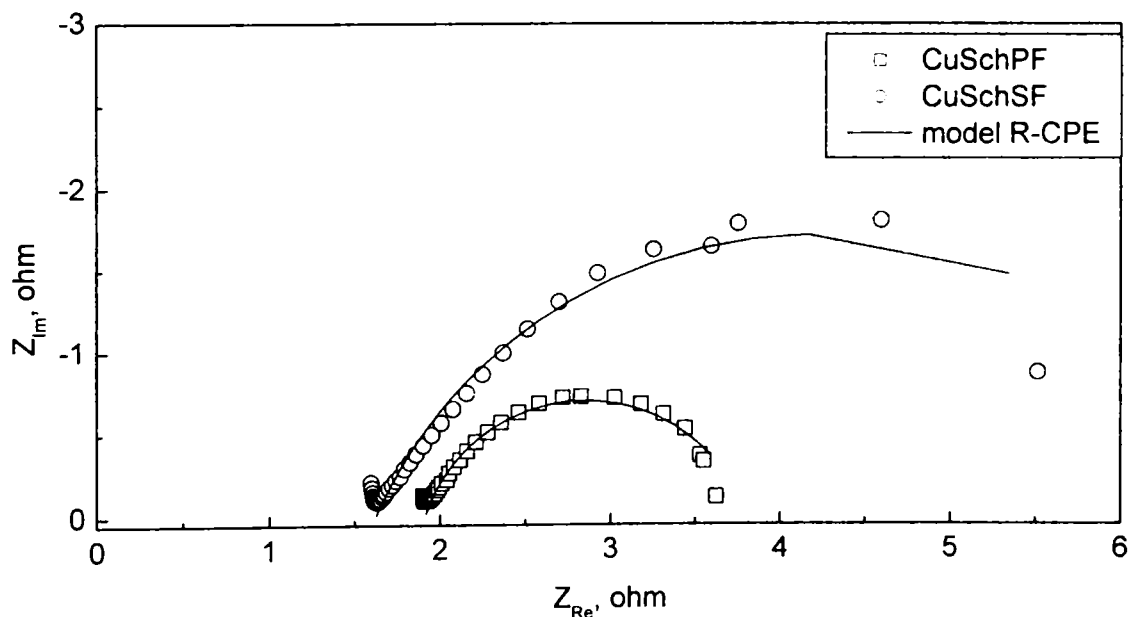


Figura 4.42. Diagrama Nyquist pentru electrozii CuSchPF și CuSchSF, soluție NaOH 1 mol L⁻¹, $E = -1,2$ V/ESC.

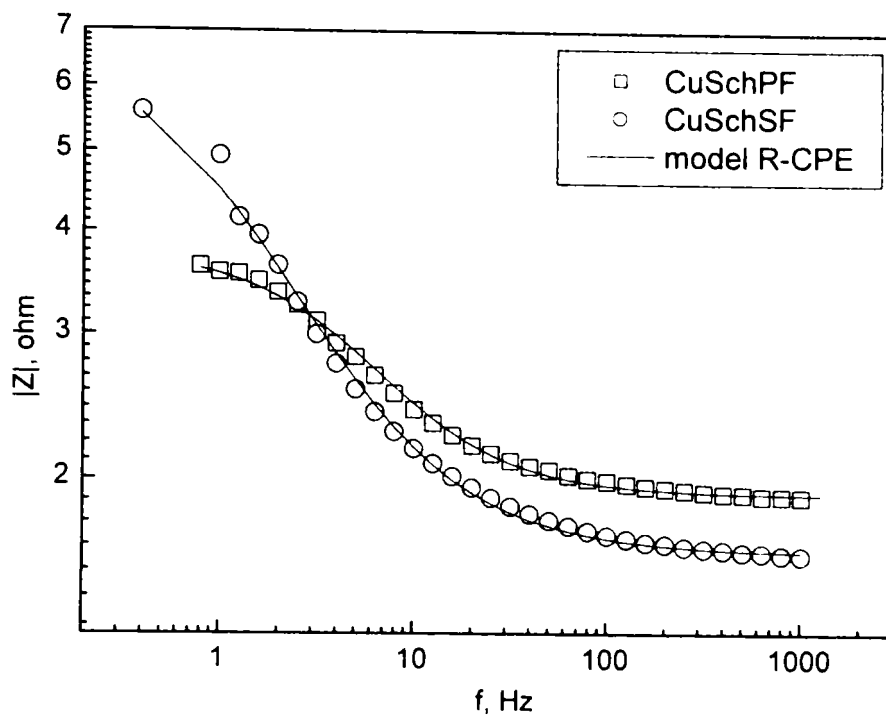


Figura 4.43. Diagrama Bode pentru electrozii CuSchPF și CuSchSF, soluție NaOH 1 mol L⁻¹, E = -1,2 V/ESC.

Alura reprezentării Nyquist se remarcă prin apariția unui singur semicerc în planul complex, comportare diferită de cea a electrodului CuSchISA. Diferența se datorează probabil faptului că spectrele de impedanță au fost înregistrate pe un domeniu restrâns de frecvențe, neajungându-se la valori ale frecvenței la care devine importantă etapa de difuziune.

Tabelul 4.12. Valorile elementelor circuitului echivalent pentru electrozii Cu lucios, CuSchPF și CuSchSF.

Electrod	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	T	ϕ	Chi^2	C_{ds}^* [$F\ cm^{-2}$]	R^{**}	model
Cu lucios	3,36±0,15	3332±127,5	2,95·10 ⁻⁴ ±1,15·10 ⁻⁵	0,866±0,008	2,97·10 ⁻²	1,02·10 ⁻⁴	4,08	R-CPE
CuSchPF	1,91±0,01	1,87±0,05	0,0358±0,0027	0,817±0,020	4,87·10 ⁻³	16,77·10 ³	840	R-CPE
CuSchSF	1,62±0,014	5,17±0,31	0,0503±0,0035	0,744±0,019	1,23·10 ⁻²	19,29·10 ⁻³	960	R-CPE

* calculat pe baza relației (4.6)

** calculat conform relației (4.3), presupunând $C_{ds} = 20 \cdot 10^{-6} F\ cm^{-2}$ pentru Cu lucios.

Valorile factorului de rugozitate sunt doar estimative deoarece valoarea capacității dublului strat pentru Cu lucios s-a considerat egală cu cea a Ni lucios. În literatură însă este propusă și valoarea de $25 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$. Recalculând R cu această valoare se obține $R = 670$ pentru CuSchPF și $R = 770$ pentru CuSchSF. Valorile R recalulate sunt de două ori mai mari decât cele obținute pentru electrozii de Ni scheletat obținuți prin pulverizare în arc electric. Această constatare este în acord cu rezultatele de microscopie electronică, precum și cu datele din tabelul 3.2, care arată că peliculele depuse prin pulverizare în flacără au o porozitate mai mare decât cele depuse prin pulverizare în arc electric.

CAPITOLUL 5. APLICAȚII ALE ELECTROZILOR SCHELETAȚI

5.1. Reacția de degajare a hidrogenului

Reacția de degajare a hidrogenului (RDH) este una din reacțiile electrochimice intens studiate, atât din punct de vedere teoretic, cât și datorită importanței practice deosebite.

Pentru aplicațiile în practică un interes major prezintă posibilitățile de reducere a suprapotențialului pentru RDH, cu efect direct asupra reducerii consumului specific de energie. Studiile de literatură indică trei modalități principale, adesea combinate, prin care se poate realiza scăderea suprapotențialului RDH:

- utilizarea unor materiale cu suprafețe specifice extrem de ridicate;
- utilizarea unor materiale cu proprietăți electrocatalitice;
- doparea electrocatalizatorilor cu metale tranziționale.

Aliajul Ni-Raney (50% Ni – 50% Al) este unul dintre materialele cel mai des folosite pentru RDH, îndeplinind primele două din condițiile mai sus amintite. Deoarece Ni-Raney prezintă rezistență mecanică scăzută și poate fi fabricat doar sub formă de pulbere este problematică realizarea unor electrozi stabili în timp. Tehnica ce s-a impus – depunerea electrochimică compozită [38-44, 110-112] – presupune suspendarea pulberii de aliaj Ni-Raney într-o baie galvanică de nichelare, urmată de electrodepunere, când are loc co-depunerea particulelor de aliaj Ni-Raney, care sunt încorporate fizic în matricea de nichel depusă galvanic. O altă tehnică aplicată pentru obținerea unor electrozi pe bază de Ni-Raney are la bază presarea pulberii pe un substrat [6,9,10,12,14], asociată cu diverse modalități de fixare a stratului electroactiv. Deși rezultatele obținute indică o îmbunătățire semnificativă a proprietăților electrocatalizatorilor astfel obținuți, de multe ori se constată dezintegrarea electrodului în condițiile industriale de electroliză (soluții alcaline concentrate, temperaturi și densități de curent ridicate).

Alte materiale electrodice intens studiate pentru RDH sunt aliajele binare sau ternare ale nichelului cu diverse metale, obținute electrochimic prin depunere galvanică. Dintre acestea pot fi amintite aliajele Ni-Zn [5, 18, 19, 21, 23-26, 113], Ni-Mo [28, 29], Ni-P [34, 114-117], Ni-Co [118], Ni-Sn [13], Ni-Pd [33], Ni-Co-Zn [22, 32], Ni-Zn-P [37], Ni-Mo-Cd [30], Ni-Fe-P [119], Ni-Fe-Mo [120], Ni-Fe-Zn [36], Ni-Mn-Fe [35].

Mai puțin studiați au fost electrozii pe bază de Ni-Al obținuți prin tehnica pulverizării termice în plasmă [46, 49] sau în arc electric [45]. În cazul acestor electrozi a fost investigată doar prezența Mo [50] fără să existe referiri legate de prezența Ti asupra proprietăților electrocatalitice.

Electrozii schelețați preparați prin tehnica pulverizării în arc electric conform paragrafului 3.2. au fost testați drept materiale electroactive pentru RDH. Avantajul conferit de tehnica de preparare utilizată, comparativ cu tehnicile amintite în literatura de specialitate, este dat de rezistența remarcabilă în timp a peliculei electroactive.

5.1.1. Metodologia de lucru

Proprietățile electrocatalitice ale electrozilor schelețați obținuți pentru reacția de degajare a hidrogenului au fost determinate prin voltametrie liniară și spectroscopie electrochimică de impedanță.

Măsurătorile electrochimice au fost conduse cu ajutorul VoltalaB 10, într-o celulă electrochimică prevăzută cu trei electrozi. Electrocul de lucru a fost încastrat într-un suport de PET, astfel încât suprafața geometrică expusă să fie de 1 cm^2 . Contraelectrocul a fost confecționat din platină, iar drept referință s-a utilizat un electrod saturat de calomel (ESC). Pentru reducerea căderii de tensiune datorate rezistenței soluției s-a utilizat o capilară Luggin, al cărei vârf a fost plasat la 1 mm de centrul electrodului de lucru. Determinările s-au efectuat într-o celulă termostată, în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} , la diferite temperaturi.

Pentru reacția de degajare a hidrogenului curbele curent-potențial au fost înregistrate pe electrozii de Ni-schelețat, comparativ cu electrodul de Ni lucios, cu o viteză de scanare de 1 mV s^{-1} , pornind de la valoarea potențialului la curent zero. Înaintea determinărilor electrozii au fost activați electrochimic prin prepolarizare timp de 15 minute la un potențial negativ (-1,6 V/ESC). Electrodul de Ni lucios a fost obținut din folie de Ni cu grosimea de 2 mm (catalog Aldrich), de puritate 99,95%. Înaintea determinărilor suprafața acestuia a fost supusă preparării metalografice standard, constând în șlefuire cu hârtie abrazivă SiC cu granulații diferite, urmată de lustruire cu suspensie de diamant (Struers), cu grad de finețe crescător, până la $3 \mu\text{m}$.

5.1.2. Rezultate și discuții

Pe baza curbelor de polarizare înregistrate au fost trasate dreptele Tafel din care s-au determinat parametrii cinetici pentru RDH (panta dreptei Tafel b și densitatea curentului de schimb i_0) și s-a comparat activitatea electrocatalitică a electrozilor testați.

S-a urmărit influența temperaturii asupra parametrilor cinetici, prin înregistrarea curbelor curent-potențial la diferite temperaturi. Din valorile densității de curent de schimb la diferite temperaturi s-a trasat o dependență de tip Arrhenius, din care s-a calculat energia de activare aparentă pentru reacția de degajare a hidrogenului, ΔH^{0*} .

Spectrele de impedanță au fost înregistrate în regim potențiostatic, la diferite valori ale suprapotențialului, conform celor descrise în paragraful 3.3.6.

5.1.2.1. Studiul RDH prin voltametrie liniară

În cazul reacțiilor monoelectronice controlate de etapa de transfer de sarcină, dependența curentului de suprapotențial este dată de relația Butler-Volmer. Această relație se particularizează pe domeniul suprapotențialelor catodice mari, rezultând o dependență liniară între suprapotențial și logaritmul densității de curent, relația (5.1).

$$\eta = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \lg i_0 - 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \lg |i| \quad (5.1)$$

adică o relație de tip Tafel, de forma:

$$\eta = a + b \cdot \lg |i| \quad (5.2)$$

unde: i_0 = densitatea curentului de schimb, mA cm⁻²;

$1 - \alpha$ = coeficientul de transfer în sens catodic;

η = suprapotențialul, V;

F = constanta lui Faraday, 96500 C;

R = constanta generală a gazelor, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

T = temperatura termodinamică, K.

Determinarea parametrilor cinetici (curentul de schimb i_0 și panta dreptei Tafel b) din relația Butler-Volmer pentru RDH oferă informații legate de activitatea electrocatalizatorilor.

Acțiunea electrocatalitică a materialului de electrod se poate manifesta, în principiu, în două moduri diferite, ambele căi având drept consecință reducerea suprapotențialului la densități de curent mari:

- reacția de electrod este accelerată, dar mecanismul reacției rămâne neschimbat (aceeași pantă), ceea ce se manifestă prin valori ridicate ale densității curentului de schimb i_0 (figura 5.1-a).
- accelerarea reacției prin schimbarea mecanismului de reacție. În această situație se modifică valoarea coeficientului de transfer $1-\alpha$, de obicei aceasta scade rezultând suprapotențiale reduse la densități de curent mari, chiar dacă valoarea densității curentului de schimb poate fi mai mică decât în cazul reacției necatalizate (figura 5.1-b).

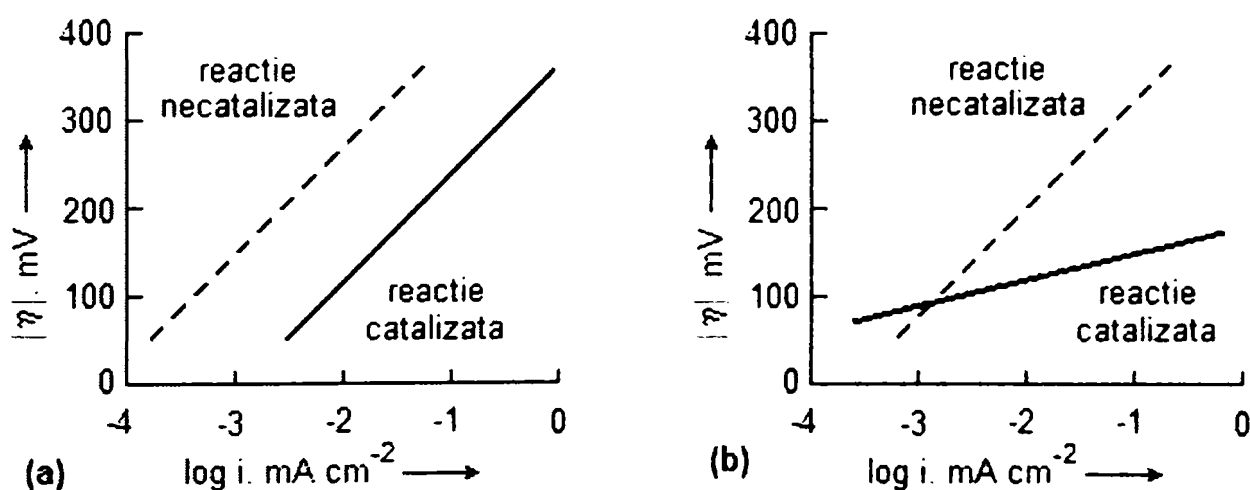


Figura 5.1. Accelerarea catalitică a unei reacții. (a) fără schimbarea mecanismului de reacție, (b) prin schimbarea mecanismului de reacție.

Curbele de polarizare au fost trasate comparativ în soluție NaOH 1 mol L⁻¹ pentru electrozii de Ni lucios, NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2 (figura 5.2). Din figura 5.2 se constată că electrozii pe bază de Ni scheletat sunt mult mai activi decât nichelul lucios față de reacția de degajare a hidrogenului. Astfel, la o densitate de curent de 50 mA cm⁻² se observă o depolarizare de 350 mV față de electrodul de Ni lucios, în cazul electrodului NiSch2SA-tip1 și de 210 mV pentru electrodul NiSch2SA-tip2. O depolarizare mare semnifică un consum mai

mic de energie. ca urmare, electrodul NiSch2SA-tip1 este cel mai electroactiv pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului (prezintă depolarizarea cea mai mare).

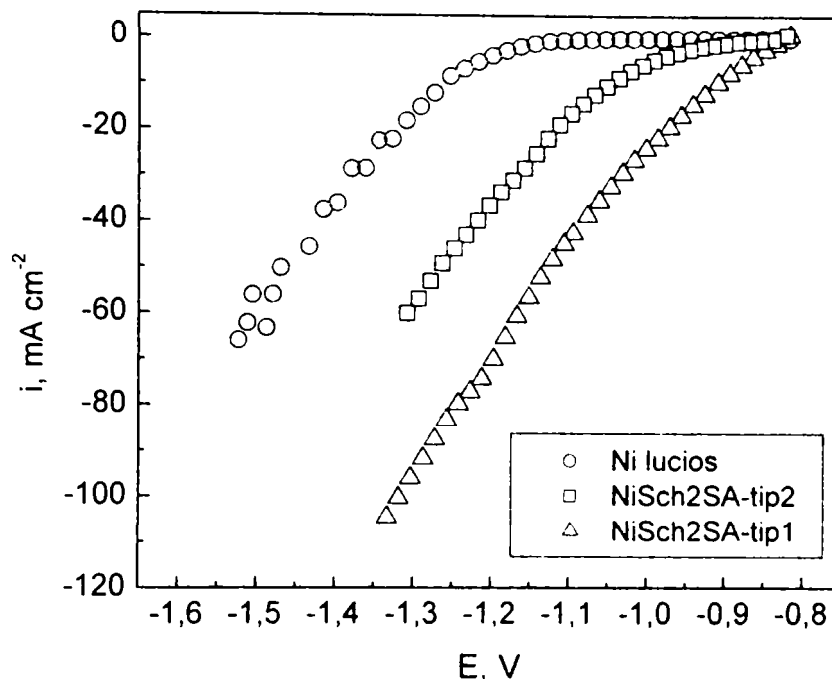


Figura 5.2. Curbe de polarizare în soluție de NaOH 1 mol L⁻¹, la 25°C, viteza de scanare 1 mV s⁻¹.

Curbele de polarizare arată că electrodul NiSch2SA-tip1 este mai activ decât cel de NiSch2SA-tip2, concluzie care este în contradicție cu rezultatele furnizate de microscopia electronică și spectroscopia de impedanță. Este de așteptat ca electrodul NiSch2SA-tip2, cu suprafață specifică mai mare (conținut procentual de Al mai mare) să prezinte o activitate electrocatalitică crescută pentru RDH. Această comportare diferită față de datele obținute prin SEM și spectroscopie de impedanță se explică prin prezența în compoziția electrodului NiSch2SA-tip1 a titanului (6,4 % masice), care prezintă un efect catalitic.

Este cunoscut faptul că doparea Ni-Raney cu cantități mici de Cr sau Ti [121,122] duce la îmbunătățirea activității catalitice în reacțiile de reducere cu H₂. De asemenea, în cazul electrocatalizatorilor pentru RDH adaosul unor metale tranziționale (Mo, Ti, Sn, Cd) duce la îmbunătățirea activității catalitice.

Studiile de literatură indică o creștere semnificativă a activității catalitice a electrozilor pe bază de Ni-Ti, datorată creșterii densității curentului de schimb și a suprafeței specifice [123], precum și scăderii rezistenței la transfer de sarcină [124]. Creșterea accentuată a

densității curentului de schimb pentru electrozi de Ni-Raney dopat cu Ti este confirmată și de S.Tanaka [57]. În acest caz însă, creșterea suprafeței specifice nu pare să joace un rol important în îmbunătățirea activității catalitice, mult mai importantă fiind reducerea rezistenței de polarizare în prezența titanului.

Pentru a compara activitatea electrocatalitică a electrozilor de Ni-scheletat au fost construite dreptele Tafel, pe baza cărora s-au calculat valorile parametrilor cinetici. Suprapotențialul pentru reacția de degajare a hidrogenului s-a determinat prin calcul, conform relației $\eta = E - E_{ech}$, în care E_{ech} este dat de relația (5.3). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 5.3 și tabelul 5.1.

$$E_{ech} = \frac{RT}{F} \ln(c \cdot f_{\pm}) \quad (5.3)$$

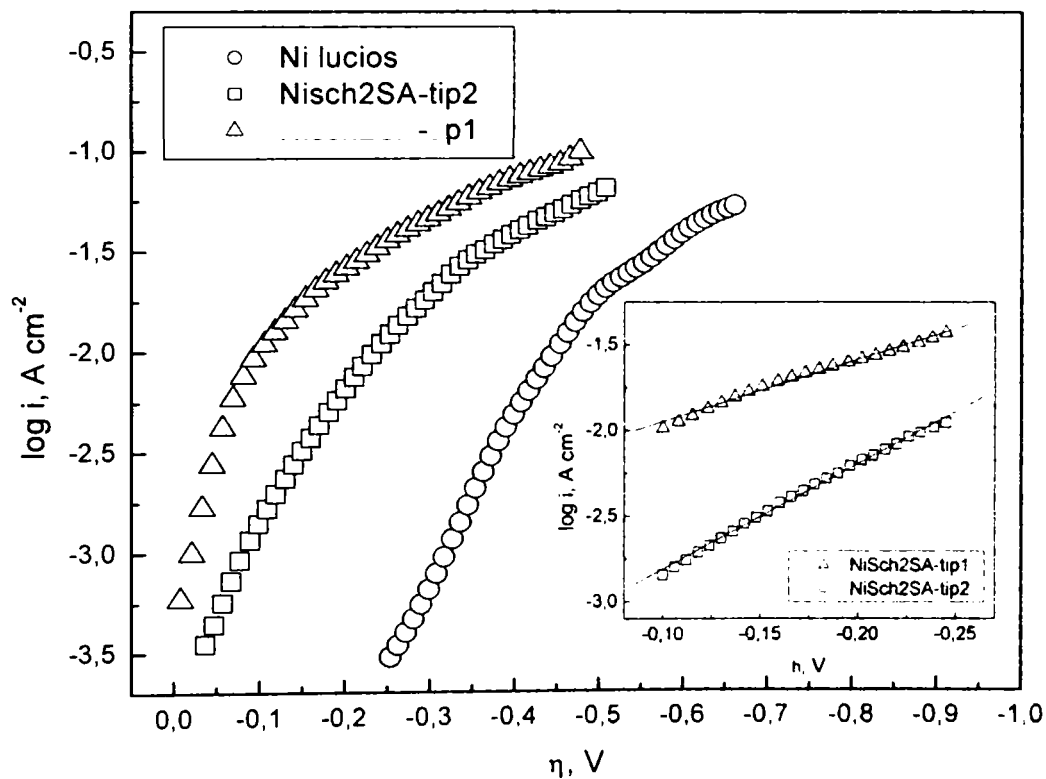


Figura 5.3. Drepte Tafel în soluție NaOH 1 mol L⁻¹, la 25°C.

Valorile parametrilor cinetici (panta dreptei Tafel b și densitatea curentului de schimb i_0), calculate la valori ale suprapotențialului mai mari decât $RT/(1-\alpha)F$ (detaliu în figura 5.3), sunt redată în tabelul 5.1. Pentru a putea compara valorile densităților curentului de schimb și

pentru a stabili în ce măsură creșterea i_0 este determinată de mărirea suprafeței specifice sau de efecte catalitice s-a calculat raportul i_0/R , unde R reprezintă factorul de rugozitate. Raportul i_0/R reprezintă densitatea de curent reală și este o constantă de material.

Tabelul 5.1. Parametri cinetici pentru RDH în soluție NaOH 1 mol L⁻¹ la 25°C.

Electrod	b [mV decadă ⁻¹]	i_0 [A cm ⁻²]	R^*	i_0/R [mA cm ⁻²]
NiSch2SA-tip1	283	$5,25 \cdot 10^{-3}$	265	$1,98 \cdot 10^{-5}$
NiSch2SA-tip2	160	$3,71 \cdot 10^{-4}$	444	$8,35 \cdot 10^{-7}$
Ni lucios	122	$2,57 \cdot 10^{-6}$	2,02	$1,27 \cdot 10^{-6}$

* R = factorul de rugozitate, determinat prin voltametrie ciclică, paragraful 4.1.5.1.

Din tabelul 5.1 se observă că, pentru electrodul de Ni lucios valorile parametrilor cinetici sunt în bună concordanță cu valorile obținute de alți autori, spre exemplu $i_0 = 1,8 \cdot 10^{-6}$ A cm⁻² [125] sau $i_0 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ A cm⁻² [126], iar panta dreptei Tafel este apropiată de valoarea teoretică de 118 mV decadă⁻¹.

În cazul electrozilor NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2 valorile pantei dreptei Tafel sunt mari și se situează în jurul valorii de 280 respectiv 160 mV decadă⁻¹, fapt raportat și de alți autori în cazul electrozilor poroși [127], pentru care se înregistrează creșterea sau chiar dublarea valorii pantei Tafel.

Pentru electrodul NiSch2SA-tip1 valoarea pantei dreptei Tafel este comparabilă cu valoarea obținută pentru electrozi Ni-Al preparați prin sinterizarea Ni-Raney (50% Ni și 50% Al) [127] sau prin alierea Ni-Raney cu pulbere de nichel [6], dar este mai mare decât valorile obținute în cazul electrozilor preparați prin depunere electrochimică compozită [40-42,110,111] sau prin pulverizare cu plasmă la presiune joasă [49,50]. Comparând însă valoarea densității curentului de schimb real (raportat la suprafață) cu datele de literatură se constată că acesta este de 5-10 ori mai mare decât în cazul electrozilor mai sus amintiți.

Se observă că, în cazul electrozilor NiSch2SA-tip1, prezența Ti are ca efect creșterea accentuată a activității catalitice intrinseci față de nichelul lucios, deoarece valoarea i_0/R este de aproximativ 15 ori mai mare.

În ceea ce privește electrodul NiSch2SA-tip2, valorile parametrilor cinetici sunt comparabile cu cele raportate pentru electrozi Ni-Al obținuți prin presarea pulberilor de Ni și

Al [10] sau prin pulverizarea termică în arc electric [45]. Pentru electrodul NiSch2SA-tip2 se observă că densitatea curentului de schimb real are o valoare apropiată de cea determinată pentru electrodul de Ni lucios, ceea ce arată că, în acest caz, creșterea activității catalitice față de RDH este un simplu efect al creșterii suprafeței reale a electrodului.

În concluzie, pe baza rezultatelor experimentale se poate afirma că, în ciuda valorilor mari ale pantei Tafel, activitatea electrocatalitică a electrozilor de Ni scheletat preparați este mult mai mare decât cea a nichelului lucios, datorită valorilor mai mari ale densității curentului de schimb (i_0).

5.1.2.2. Influența temperaturii asupra RDH

Influența temperaturii asupra parametrilor cinetici pentru RDH a fost studiată prin voltametrie liniară. În acest scop au fost înregistrate curbele curent-potențial, la temperaturi diferite, pe baza cărora s-au construit apoi dreptele Tafel. Determinările au fost efectuate pentru electrozii scheletați preparați, comparativ cu un electrod de Ni lucios. Înaintea trasării curbelor de polarizare electrozii au fost activați electrochimic, prin prepolarizare timp de 15 minute la -1,6 V/ESC.

Suprapotențialul pentru reacția de degajare a hidrogenului s-a determinat prin calcul, conform relației $\eta = E - E_{ech}$, în care E_{ech} este dat de relația (5.3).

Pentru calculul potențialului de echilibru s-a ținut cont de variația produsului ionic al apei și a potențialului electrodului saturat de calomel în funcție de temperatură. Valorile luate în calcul sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Valori ale K_{H_2O} și E_{ESC} în funcție de temperatură [128].

temp, °C	K_{H_2O}	E_{ESC} , [V]
25	$1,27 \cdot 10^{-14}$	0,2438
40	$3,80 \cdot 10^{-14}$	0,2340
60	$12,60 \cdot 10^{-14}$	0,2199
80	$34 \cdot 10^{-14}$	0,2047

Influența temperaturii asupra suprapotențialului RDH este complexă. Pe de o parte, relația Butler-Volmer pentru reacții de transfer de sarcină în care este implicat un singur electron prevede o creștere a valorii pantei Tafel la creșterea temperaturii, ceea ce înseamnă un efect de mărire a suprapotențialului în valoare absolută. Pe de altă parte însă, creșterea temperaturii duce și la creșterea pronunțată a curentului de schimb i_0 . Aceasta are ca efect o reducere accentuată a suprapotențialului, care compensează creșterea datorată pantei b . Prin urmare, efectul global al temperaturii este de scădere a suprapotențialului la creșterea temperaturii [129].

Dependența dreptelor Tafel de temperatură este prezentată în figura 5.4 pentru electrodul de Ni lucios și în figura 5.5 pentru electrodul NiSch2SA-tip1, electrod care prezintă activitatea electrocatalitică cea mai ridicată. Detaliile inserate indică intervalul de liniarizare a curbelor de polarizare.

Influența temperaturii asupra dreptelor Tafel pentru electrodul de Ni lucios depinde de valoarea densității de curent. Astfel, la densități de curent mici este respectată comportarea teoretică descrisă anterior. În schimb, la valori mari ale densității de curent dreptele Tafel își modifică panta, remarcându-se apariția unui “curent limită” (figura 5.4), constatat și de alți autori și atribuit căderii ohmice însemnate la densități de curent foarte mari [130] sau desfășurării RDH după un mecanism ce nu este controlat nici de etapa de transfer, nici de etapa de transport [131]. Acest fenomen este practic independent de temperatură.

Alura dreptelor Tafel pentru electrodul NiSch2SA-tip1 (figura 5.4) este diferită față de cele pentru Ni lucios (figura 5.5). Influența temperaturii în acest caz se manifestă printr-o reducere remarcabilă a suprapotențialului la creșterea temperaturii. Cu toate acestea, la valori ridicate ale suprapotențialului pantele dreptelor Tafel cresc, datorită intensificării procesului de degajare a hidrogenului și aderării bulelor de gaz la suprafața scheletată.

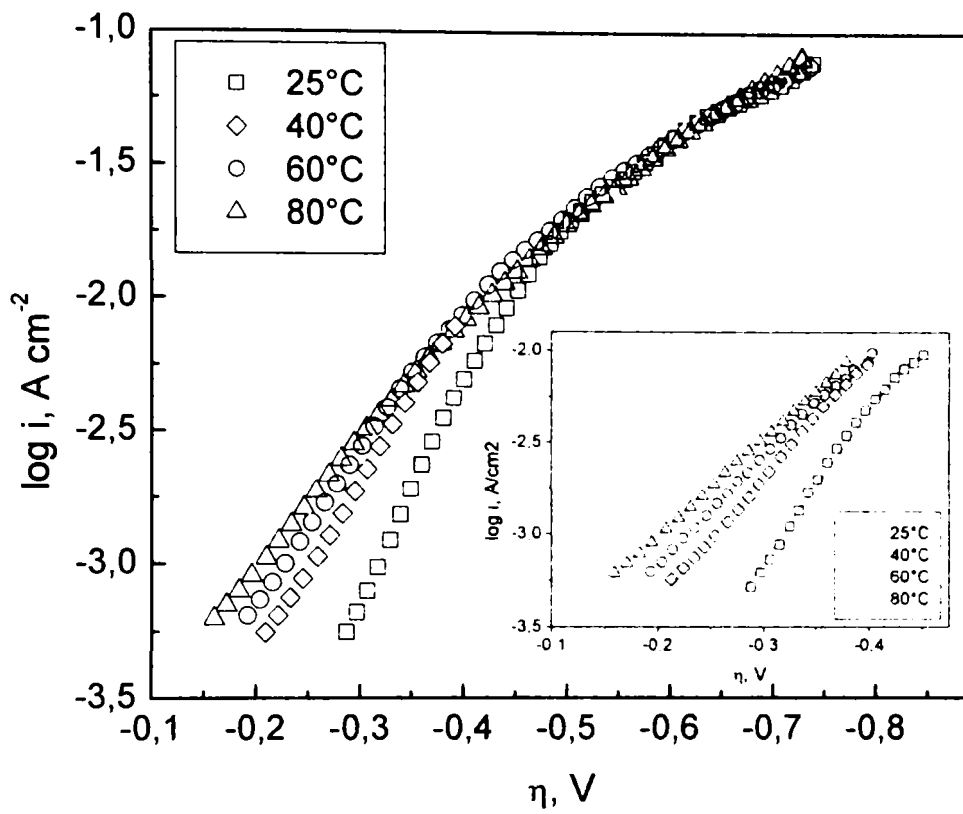


Figura 5.4. Drepte Tafel în soluție NaOH 1 mol L⁻¹, electrod Ni lucios.

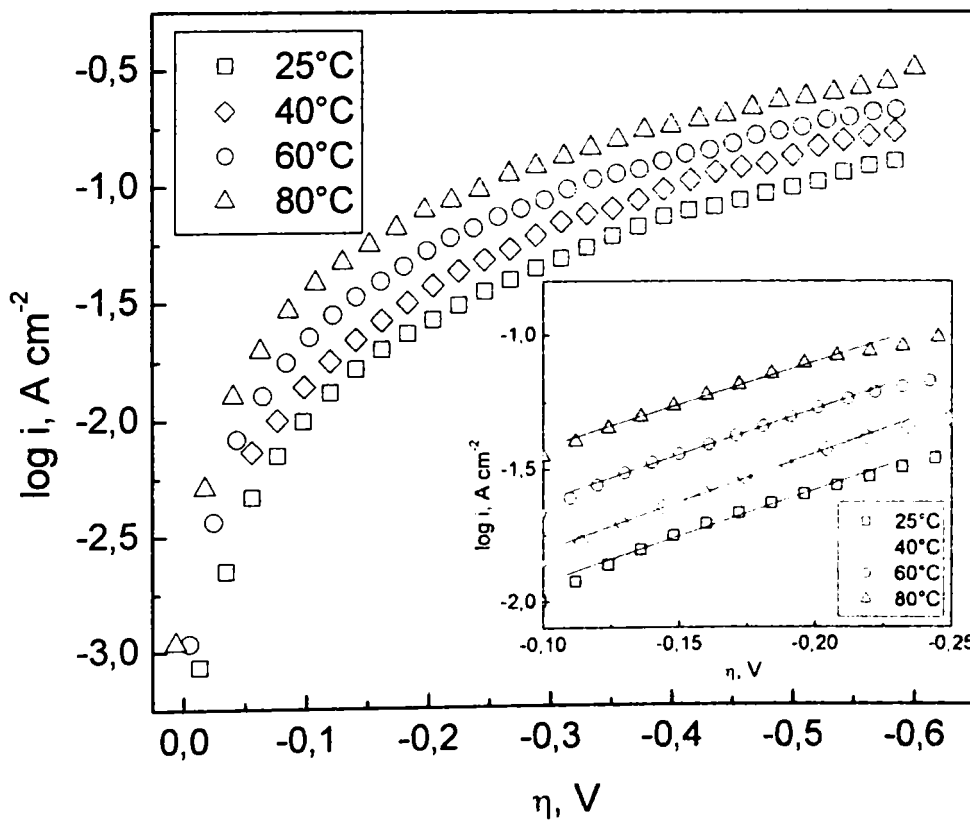


Figura 5.5. Drepte Tafel în soluție NaOH 1 mol L⁻¹, electrod NiSch2SA-tip1.

Valorile parametrilor cinetici în funcție de temperatură (panta dreptei Tafel b și densitatea curentului de schimb i_0) sunt redate în tabelul 5.3 pentru electrodul NiSch2SA-tip1 și pentru Ni lucios.

Tabelul 5.3. Dependența parametrilor cinetici de temperatură.

Electrod	T [°C]	b [mV decadă ⁻¹]	i_0 [A cm ⁻²]	$ \eta_{50} ^*$ [mV]	$ \eta_{50} ^{**}$ [mV]
Ni lucios	25	122	$2,57 \cdot 10^{-6}$	647	523
	40	150	$1,25 \cdot 10^{-5}$	644	540
	60	175	$4,46 \cdot 10^{-5}$	641	534
	80	189	$8,75 \cdot 10^{-5}$	640	520
NiSch2SA- tip1	25	288	$5,37 \cdot 10^{-3}$	310	280
	40	290	$6,60 \cdot 10^{-3}$	254	255
	60	292	$10,96 \cdot 10^{-3}$	192	192
	80	295	$18,62 \cdot 10^{-3}$	130	126

* valoarea experimentală a suprapotențialului la o densitate de curent de 50 mA cm⁻².

** calculat din relația Tafel (5.1) cu valorile b și i_0 din tabelul 5.3.

Datele prezentate în tabelul 5.3 pentru electrodul de Ni lucios indică creșterea valorilor b și i_0 la creșterea temperaturii, în schimb valorile suprapotențialului determinate experimental diferă față de cele calculate pe baza relației Butler-Volmer. Neconcordanța valorilor obținute are la bază creșterea căderii ohmice în soluție și nerespectarea dependenței Tafel la densități de curent mari.

În cazul electrodului NiSch2SA-tip1 se remarcă o creștere a activității catalitice cu creșterea temperaturii. Influența temperaturii asupra valorilor pantei dreptei Tafel este nesemnificativă, acestea fiind aproape independente de temperatură (tabelul 5.3). O comportare similară a fost constatată și de alți autori pentru materiale pe bază de nichel [29]. Valorile densității curentului de schimb cresc însă cu creșterea temperaturii, ceea ce echivalează cu o îmbunătățire a activității catalitice. Acțiunea temperaturii asupra celor doi parametri cinetici are ca efect reducerea accentuată a suprapotențialului.

În concluzie, electrodul NiSch2SA-tip1, deși prezintă valori mari ale pantei b , este electrocatalitic activ datorită valorilor ridicate ale densității curentului de schimb, i_0 .

Din valorile densității de curent de schimb la diferite temperaturi se poate trasa o dependență de tip Arrhenius, prezentată în figura 5.6.

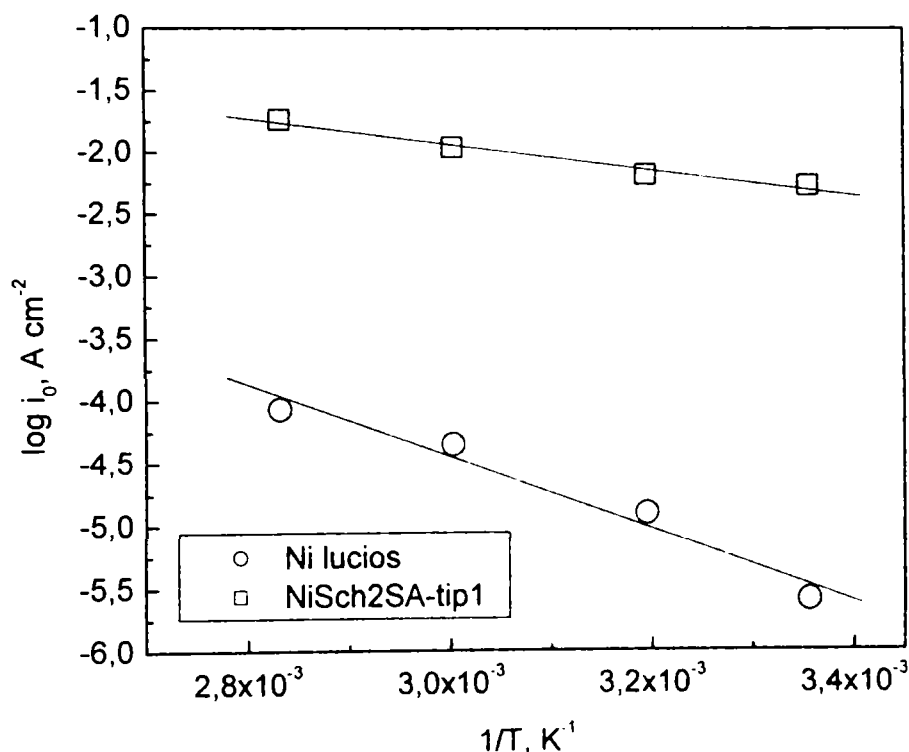


Figura 5.6. Dreapta Arrhenius pentru reacția de degajare a hidrogenului pe NiSch2SA-tip1 și Ni lucios.

Din panta drepteii se poate calcula energia de activare aparentă pentru reacția de degajare a hidrogenului, conform relației (5.4).

$$\Delta H^{0\#} = -2,303 \cdot R \frac{\partial(\log i_0)}{\partial(1/T)} \quad (5.4)$$

Energia de activare aparentă calculată este $\Delta H^{0\#} = 19.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru electrodul NiSch2SA-tip1 și de $55,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru electrodul de Ni lucios. Valoarea calculată pentru Ni lucios este în concordanță cu datele de literatură [75].

În cazul NiSch2SA-tip1 energia de activare calculată este cu mult mai mică decât energia de activare aparentă pe nichel lucios sau pe Ni-Raney ($28,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [47]. Valoarea obținută este comparabilă cu energia de activare a RDH pentru un electrod pe bază de Ni/TiH, ($11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [47] sau pentru Pt (111), (18 kJ mol^{-1}) [132], indicând faptul că pe electrodul de Ni-scheletat reacția de degajare a hidrogenului decurge cu ușurință mai mare, datorită efectului catalitic al titanului.

Rezultatele experimentale obținute prin voltametrie liniară au evidențiat următoarea ordine a activității electrozilor studiați în reacția de degajare a hidrogenului: NiSch2SA-tip1 > NiSch2SA-tip2 > Ni lucios. Caracterul electroactiv pronunțat al electrodului NiSch2SA-tip1 se datorează, pe de o parte creșterii suprafeței specifice, iar pe de altă parte efectului electrocatalitic al titanului. Acest efect se manifestă prin creșterea densității reale a curentului de schimb și prin scăderea energiei de activare a RDH.

5.1.2.3. Studiul RDH prin spectroscopie de impedanță electrochimică

Modelarea datelor de impedanță poate fi făcută pe baza circuitelor echivalente prezentate în paragraful 4.1.5.2. Pentru circuitul lui Harrington (figura 4.28-a) impedanța faradaică se calculează conform relației (4.4), în care valorile parametrilor A, B și C depind de constantele de viteză ale etapelor Volmer, Heyrovsky și Tafel (relațiile 5.5 – 5.7). Considerând $1 - \alpha_V = 1 - \alpha_H = 1 - \alpha$ rezultă:

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta} = \frac{(1-\alpha)F^2}{RT} \left[(k_1(1-\Theta) + k_2\Theta)e^{-(1-\alpha)f\eta} + (k_{-1}\Theta + k_{-2}(1-\Theta))e^{\alpha f\eta} \right] \quad (5.5)$$

$$B = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \quad (5.6)$$

$$C = -\frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \quad (5.7)$$

unde $r_0 = v_1 + v_2$ și $r_1 = v_1 - v_2 - 2v_3$; $f = F/R \cdot T$;

σ_1 = sarcina necesară pentru acoperirea suprafeței cu un monostrat de atomi de H adsorbiți;

$v_1, v_2, v_3 =$ vitezele celor trei etape ale mecanismului (relațiile 5.9, 5.11 și 5.13).

Reacția de degajare a hidrogenului în mediu alcalin decurge prin intermediul a trei etape:

1. etapa Volmer (5.8): reducerea moleculelor de apă, cu formarea atomilor de H adsorbiți pe suprafața metalului.



$$v_1 = k_1(1 - \Theta)e^{-(1-\alpha_V)f\eta} - k_{-1}\Theta e^{\alpha_V f\eta} \quad (5.9)$$

2. etapa Heyrovsky (5.10): desorbția electrochimică a hidrogenului.



$$v_2 = k_2\Theta e^{-(1-\alpha_H)f\eta} - k_{-2}(1 - \Theta)e^{\alpha_H f\eta} \quad (5.11)$$

3. etapa Tafel (5.12): desorbția chimică a hidrogenului.



$$v_3 = k_3\Theta^2 - k_{-3}(1 - \Theta)^2 \quad (5.13)$$

unde: k_i și k_{-i} ($i = 1, 2, 3$) sunt constantele de viteză în sens direct și invers ale celor trei etape, în $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, incluzând concentrația OH^- și H_2O și presiunea H_2 :

$1 - \alpha_V$ și $1 - \alpha_H$ sunt coeficienții de transfer în sens catodic pentru etapele Volmer respectiv Heyrovsky;

α_V și α_H coeficienții de transfer în sens anodic pentru etapele respective;

$\eta =$ suprapotențialul;

$\Theta =$ gradul de acoperire a suprafeței cu atomi de H adsorbiți;

$f = F/RT$.

Calculul impedanței faradaice pentru circuitul lui Armstrong (figura 4.28-b) se face cu relația (5.14).

$$Z_F = R_\infty + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \quad (5.14)$$

unde elementele circuitului sunt legate de parametrii A , B și C prin intermediul relațiilor:

$$R_\infty = \frac{1}{A}; \quad R_p = -\frac{B}{A(AC + B)}; \quad C_p = -\frac{A^2}{B} \quad (5.15)$$

Spectrele de impedanță înregistrate pentru electrodul NiSch2SA-tip1, conform procedurii descrise anterior (paragraful 3.3.6. și 4.1.5.2.), sunt prezentate în figura 5.7 și 5.8. Interpretarea rezultatelor experimentale s-a făcut pe baza circuitului echivalent propus de Armstrong.

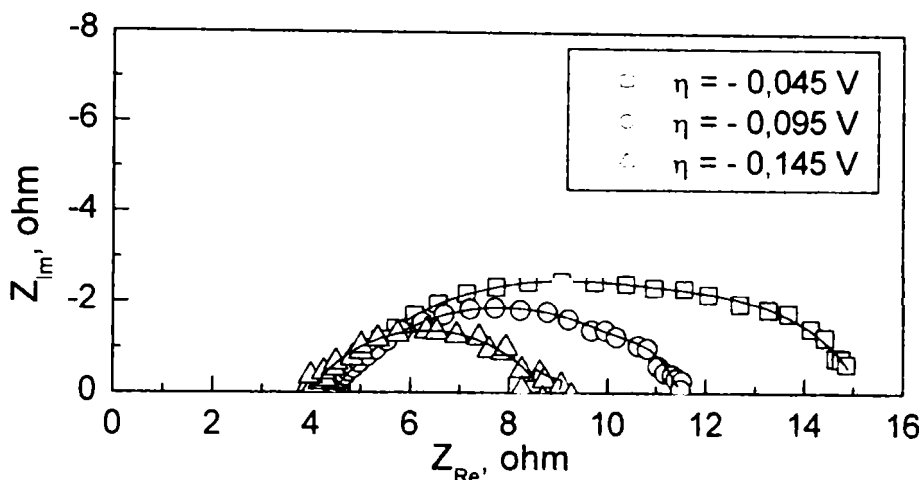


Figura 5.7. Diagrama Nyquist pentru NiSch2SA-tip1, în soluție NaOH 1 mol L⁻¹ la diferite valori ale suprapotențialului.

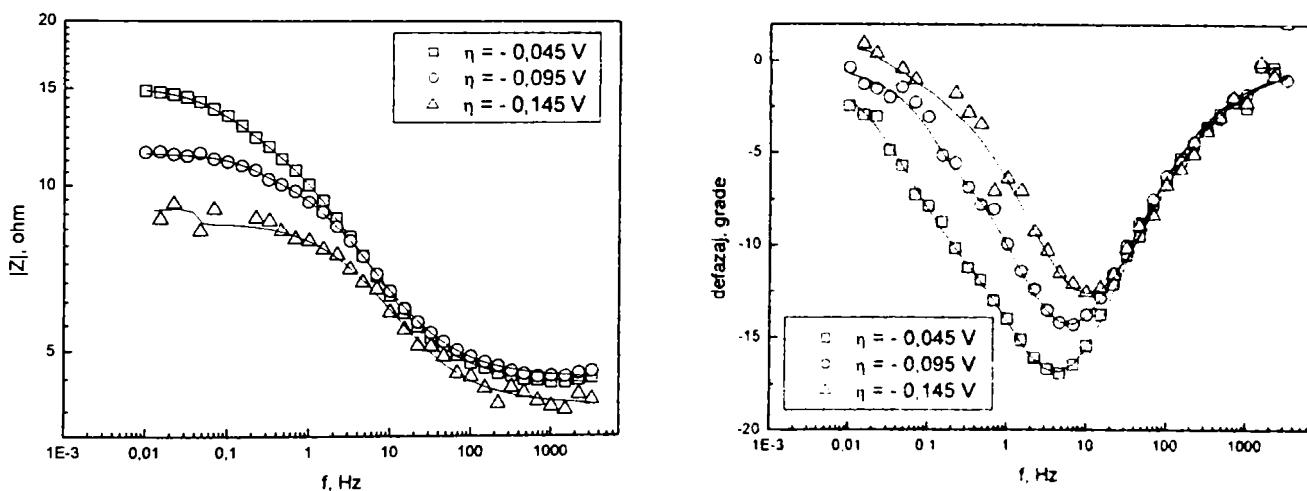


Figura 5.8. Diagrama Bode pentru NiSch2SA-tip1, în soluție NaOH 1 mol L⁻¹ la diferite valori ale suprapotențialului. (a) modulul impedanței în funcție de frecvență; (b) unghiul de defazaj în funcție de frecvență.

Diagrama Nyquist (figura 5.7) relevă apariția a două semicercuri distorsionate la valori mici ale suprapotențialului ($\eta = -45$ mV și -95 mV). La un suprapotențial mai mare punctele

experimentale sunt destul de dispersate, datorită intensificării procesului de degajare a hidrogenului. În acest caz, reprezentarea în plan complex indică apariția unui singur semicerc deformat.

Valorile elementelor circuitului lui Armstrong au fost calculate prin procedura Levenberg-Marquardt de fitare neliniară complexă, cu ajutorul programului ZView-Scribner Associates Inc., tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Elementele circuitului calculate pentru electrodul NiSch2SA-tip1.

NiSch2SA-tip1	$\eta = -45 \text{ mV}$	$\eta = -95 \text{ mV}$	$\eta = -145 \text{ mV}$
$R_s [\Omega]$	$4,339 \pm 0,016$	$4.463 \pm 0,014$	$3,97 \pm 0,04$
$R_\infty [\Omega]$	$9,16 \pm 0,19$	$6,59 \pm 0,13$	$4,91 \pm 0,11$
$R_p [\Omega]$	$1,67 \pm 0,16$	$0,507 \pm 0,113$	-
$C_p [\text{F cm}^{-2}]$	$0,697 \pm 0,119$	$1,127 \pm 0,440$	-
T	$0,0252 \pm 0,0009$	$0,0217 \pm 0,0008$	$0,0219 \pm 0,0020$
ϕ	$0,658 \pm 0,008$	$0,652 \pm 0,009$	$0,637 \pm 0,023$
$C_{ds}^* [\text{F cm}^{-2}]$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$

* calculat pe baza relației (4.6).

La valori mari ale suprapotențialului ($\eta = -145 \text{ mV}$) eroarea de determinare a elementelor R_p și C_p a fost foarte mare, din acest motiv au fost eliminate din circuit și fitarea s-a efectuat cu modelul R-CPE.

Din tabelul 5.4 se constată că valorile capacității dublului strat scad moderat la creșterea suprapotențialului. Acest fenomen se datorează acumulării treptate a bulelor de H_2 în pori, afectând astfel suprafața electrochimic activă a electrozului, deci și capacitatea dublului strat.

La suprapotențiale catodice mari termenul anodic din relația 5.5 poate fi neglijat și relația devine:

$$\log A = \log \left[\frac{F^2(1-\alpha)}{RT} (k_1(1-\Theta) + k_2\Theta) \right] - \frac{(1-\alpha)F\eta}{2,303RT} \quad (5.16)$$

Reprezentarea grafică a $\log A = f(\eta)$ este o dreaptă, a cărei pantă este egală cu $1/b$. Această dependență nu se verifică în cazul electrodului NiSch2SA-tip1, deoarece gradul de acoperire a suprafeței cu atomi de H adsorbiți (θ) nu poate fi considerat independent de suprapotențial, în special la valorile mici ale η pentru care au fost înregistrate spectrele de impedanță.

În schimb, deoarece rezistența electrodului de lucru la orice valoare a suprapotențialului este dată de suma dintre R_x și R_p , dreapta $\log [1/(R_x + R_p)] = f(\eta)$ va avea panta egală cu inversa pantei dreptei Tafel [130].

Figura 5.9. redă această dependență pentru electrodul NiSch2SA-tip1, construită pe baza valorilor R_x și R_p obținute prin fitarea datelor experimentale

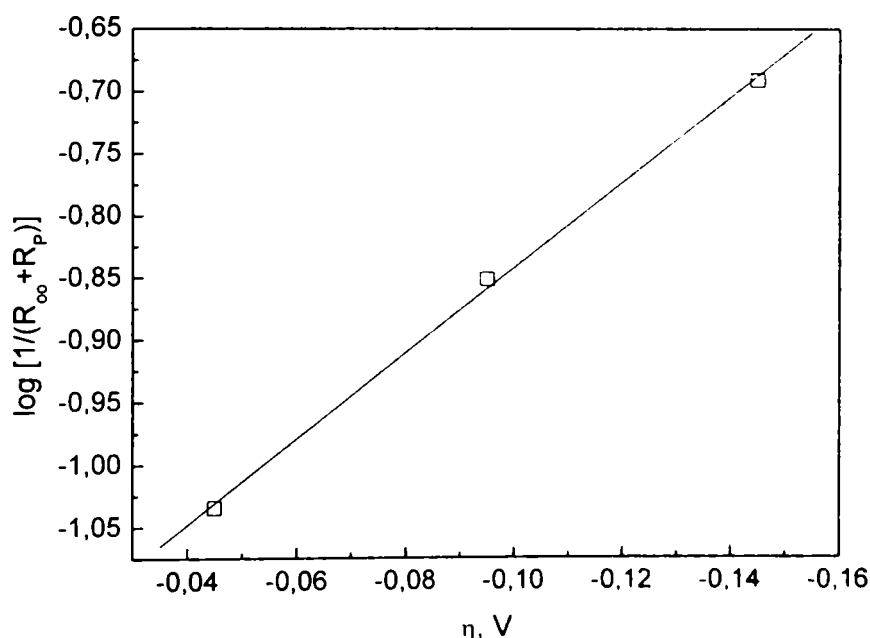


Figura 5.9. Dependența $\log [1/(R_x + R_p)] = f(\eta)$ pentru NiSch2SA-tip1.

Panta dreptei din figura 5.9. este egală cu -3,43. Inversa pantei este egală cu 290 mV decadă⁻¹, valoare foarte apropiată de panta dreptei Tafel determinată prin voltametrie liniară.

Rezultatele experimentale obținute prin spectroscopie de impedanță confirmă că electrodul de Ni scheletat preparat prezintă activitate catalitică pentru RDH, pe baza valorilor mici ale rezistenței la transfer de sarcină și a valorilor mari ale capacității dublului strat.

5.2. Electrode indicator Ni-scheletat-polianilină pentru anioni

Determinările experimentale prezentate în acest paragraf au avut ca scop utilizarea suprafeței scheletate drept suport la realizarea peliculelor de polimer conductor, în particular de polianilină (PANI) și utilizarea electrodului astfel preparat drept electrode indicator pentru anioni. Se preconizează că electrodele modificate preparate vor prezenta o aderență îmbunătățită între substrat și filmul polimeric, cu efecte benefice asupra duratei de viață a senzorului.

5.2.1. Obținerea electrodului Ni-scheletat-PANI

S-a urmărit influența naturii electrodului și a compoziției sistemului monomer-solvent-electrolit suport (anilină-acid sulfuric) asupra procesului de electropolimerizare.

Polimerizarea prin inițiere electrochimică reprezintă în continuare un domeniu de actualitate în sinteza compușilor macromoleculari și se bazează pe posibilitatea obținerii electrochimice a unor specii radicalice, ion-radicalice și ionice, ca urmare a reacțiilor de electrode ale monomerului.

Polimerizările electroinițiate sunt posibile doar dacă procesul de oxidare, respectiv reducere a monomerului este accesibil în sistemul solvent-electrolit suport-electrode ales, iar speciile generate electrochimic conduc la procese de polimerizare.

5.2.1.1. Metodologia de lucru

S-a studiat procesul de oxidare a anilinei pe electrodele NiSch2SA-tip2 în mediu apos acid prin voltametrie ciclică, urmărindu-se influența diferiților parametri (viteza de scanare, numărul de cicluri) asupra reacției de electropolimerizare oxidativă, respectiv asupra proprietăților filmelor de polianilină sintetizate.

Voltamogramele ciclice s-au înregistrat cu ajutorul unui potențiostat Princeton Applied Research 173. A fost utilizată celula de coroziune PAR (Corrosion Cell System K24). Potențialul a fost baleiat între $-0,2$ și $+1,2$ V față de electrodele saturate de calomel (ESC). Celula de electroliză de capacitate 1000 cm^3 este prevăzută cu trei electrozi: electrode de lucru

(EL) - NiSch2SA-tip2 ($S = 1 \text{ cm}^2$), electrod de referință (ER) - electrodul saturat de calomel (ESC) și contraelectrod de grafit (CE).

S-a lucrat cu soluții de acid sulfuric 1 mol L^{-1} (MERCK), anilină (MERCK) proaspăt distilată, ($T_f = 184,4^\circ\text{C}$), apă distilată.

Polimerul obținut s-a spălat cu acid sulfuric 1 mol L^{-1} , pentru îndepărtarea monomerului nereacționat și s-a clătit din abundență cu apă distilată.

În toate cazurile studiate temperatura de lucru a fost $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Filmele de polianilină obținute au fost caracterizate prin voltametrie ciclică, microscopie electronică, EDX și analiză difractometrică.

5.2.1.2. Rezultate și discuții

Studiul electrochimic al polymerizării anilinei pe electrozi de nichel scheletat în soluții de acid sulfuric, a fost efectuat prin înregistrarea voltamogramelor ciclice în domeniul în care are loc creșterea filmului de polimer. Inițial a fost trasată curba de bază pentru electrolitul suport (H_2SO_4), redată în figura 5.10.

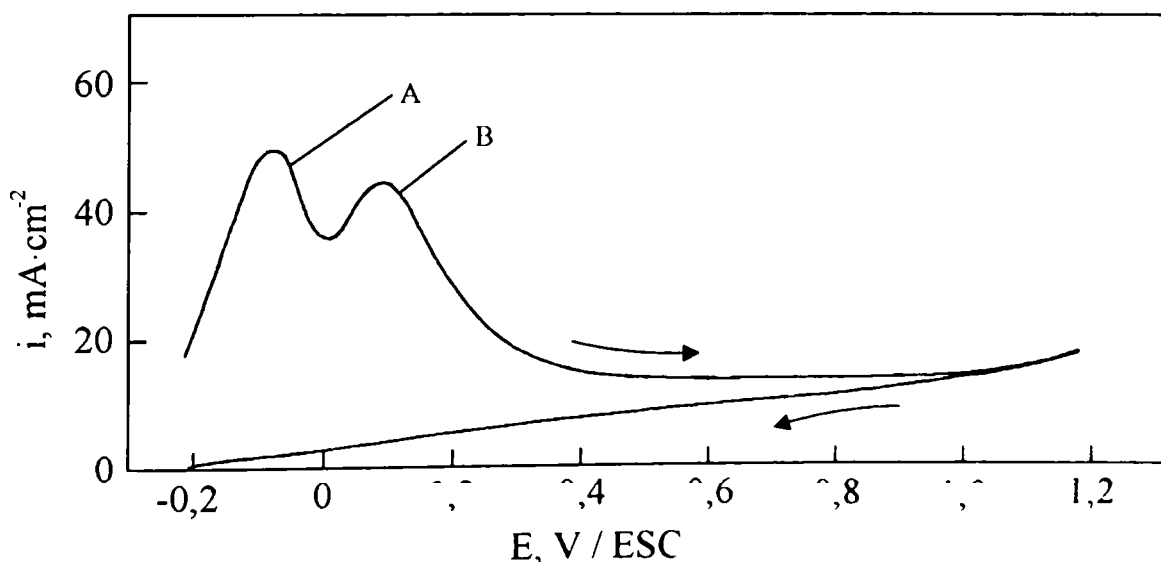


Figura 5.10. Curba de bază (primul ciclu) trasată în acid sulfuric 1 mol L^{-1} , viteza de scanare 100 mV s^{-1} pe NiSch2SA-tip2.

Se constată că, la primul ciclu de baleiere a potențialului, apar două picuri de oxidare, A și B. Picul A poate fi atribuit oxidării hidrogenului chemosorbit, format la limita catodică a domeniului de potențial, la care a fost plasat potențialul inițial [112]. Acest pic apare doar pe

nichel scheletat întrucât acesta este electrocatalitic foarte activ pentru reacția de formare a hidrogenului, prezentând și o suprafață specifică foarte mare comparativ cu nichelul lucios.

Picul B a fost atribuit, pe baza datelor de literatură, formării stratului de oxid de nichel pasivator [112,133]. La inversarea sensului de baleiere a potențialului, absența picului catodic asociat indică ireversibilitatea procesului de oxidare în mediu acid. Astfel, la următoarele cicluri de baleiere picul B nu mai apare datorită instalării stării de pasivitate.

La limita anodică a domeniului de potențial are loc procesul de degajare a oxigenului.

Se poate aprecia că, după primul ciclu de baleiere, viteza proceselor anodice, care au loc în domeniul de potențial în care se formează pelicula de polianilină, este neînsemnată (picurile A și B nu mai apar), astfel încât este posibilă studierea procesului de oxidare a anilinei în mediu de acid sulfuric pe nichel scheletat [134].

În figura 5.11 sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate într-o soluție de 0.027 mol L^{-1} anilină în acid sulfuric 1 mol L^{-1} , pe electrodul NiSch2SA-tip2, la o viteză de polarizare de 100 mV s^{-1} .

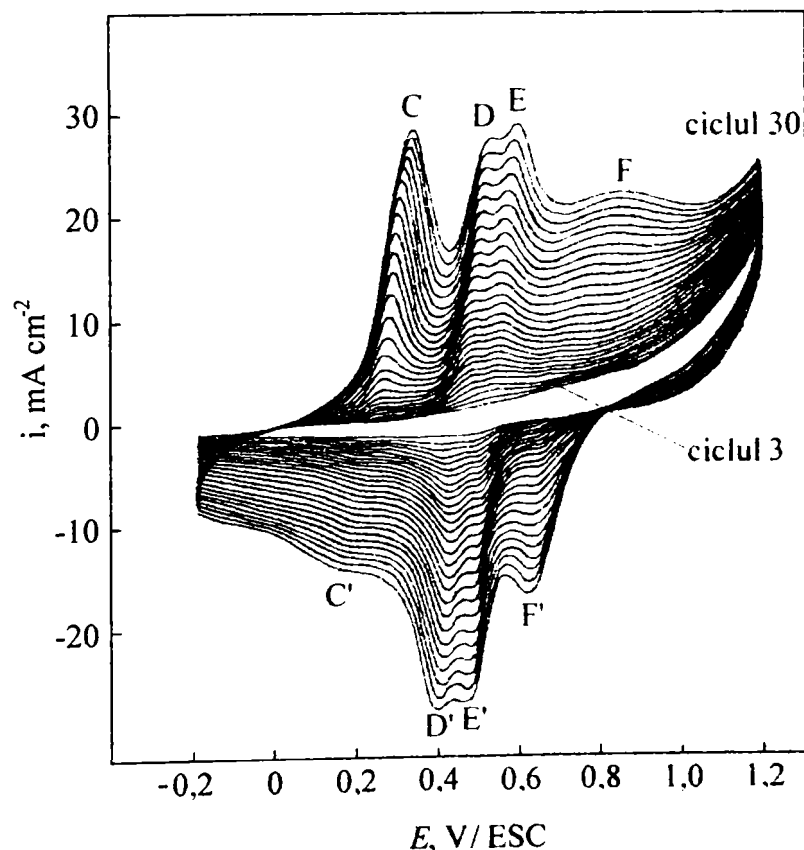
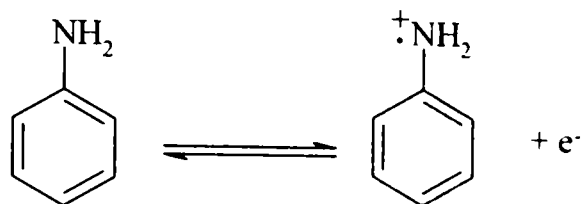
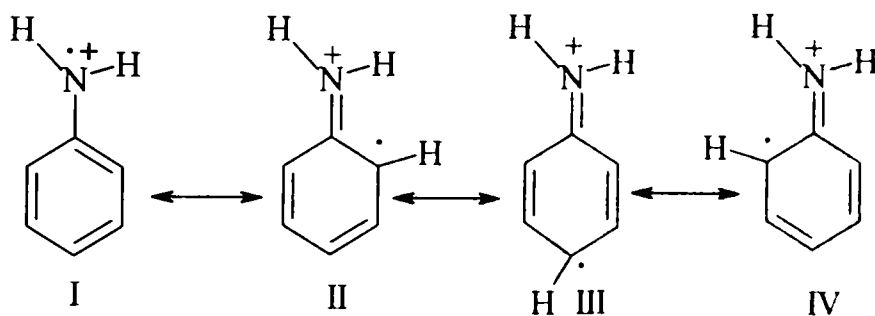


Figura 5.11. Voltamograme ciclice obținute la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric 1 mol L^{-1} pe electrodul NiSch2SA-tip2, viteză de scanare 100 mV s^{-1} . Cicluri reprezentate: 3 - 30.

După instalarea stării de pasivitate prin formarea stratului oxidic, la adăugarea anilinei în soluția de electrolit suport, începând din ciclul 5, pe ramura anodică a voltamogramelor se observă apariția unui pic la $E_p = +0,800$ V/ESC, atribuit generării unui radical-cation [135-138], conform reacției 5.17, stabilizat prin rezonanță conform structurilor limită I-IV (5.18):

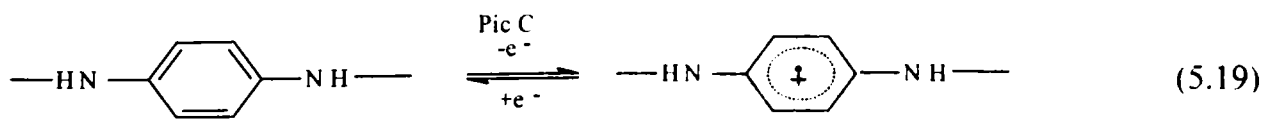


(5.17)

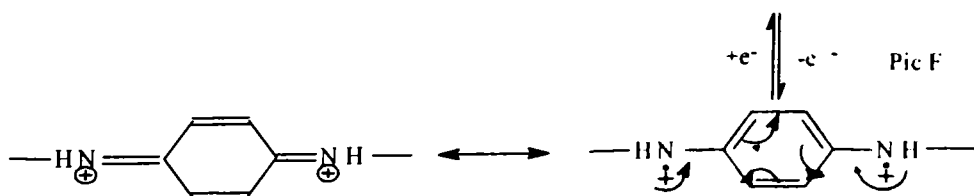


(5.18)

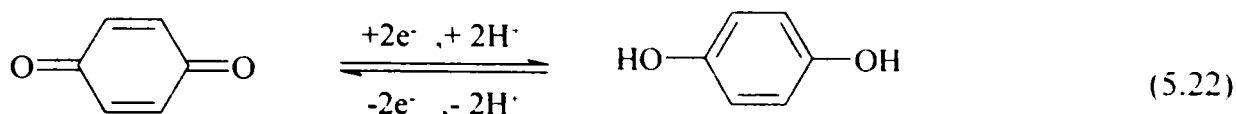
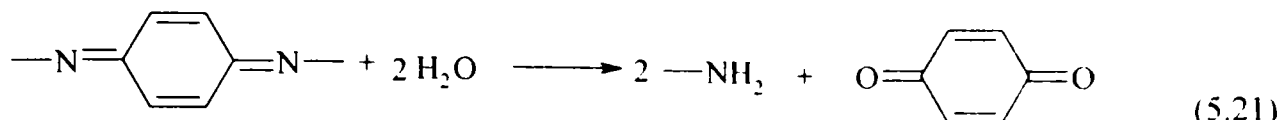
La următoarele cicluri (5-30), se remarcă apariția picurilor de oxidare C, D, E și F la următoarele valori ale potențialelor: $E_{p,C} = 0,260$ V, $E_{p,D} = 0,480$ V, $E_{p,E} = 0,550$ V și $E_{p,F} = 0,850$ V. Picul C corespunde formării radical-cationilor în lanțul polimeric în creștere (reacția 5.19), picurile D și E se pot atribui oxidării unor compuși intermediari formați sau a dicationilor prezenți în lanțul polimeric (reacțiile 5.21 și 5.22), iar picul F etapei de oxidare a radical-cationilor formați la imina corespunzătoare (reacția 5.20). Aceste picuri se deplasează spre potențiale ușor mai pozitive cu creșterea numărului de cicluri.



(5.19)



(5.20)



Referitor la picul F, se poate afirma că el corespunde oxidării anilinei pe electrodul de nichel scheletat acoperit cu polianilină, cu excepția primului ciclu când are loc oxidarea anilinei direct pe suprafața scheletată.

Creșterea numărului de cicluri are ca efect accentuarea picurilor anodice, ca urmare a creșterii cantității de polimer depus pe electrod și implicit a speciilor intermediare formate în cursul reacțiilor de electrod.

La parcurgerea domeniului de potențial în sens catodic se observă apariția a patru picuri de reducere (C', D', E', F'), ce corespund proceselor reversibile asociate picurilor anodice C, D, E și F. Potențialele la care apar picurile catodice sunt de aproximativ $E_{p, C'} = 0,150 \text{ V}$, $E_{p, D'} = 0,420 \text{ V}$, $E_{p, E'} = 0,500 \text{ V}$ și $E_{p, F'} = 0,640 \text{ V}$, și se deplasează spre valori ușor mai negative la creșterea numărului de cicluri.

După mai multe ciclări în domeniul $-0,200 \div +1,200 \text{ V/ESC}$, se observă accentuarea picurilor D și E, datorată reacțiilor de degradare ale filmului polimeric. Reacțiile (5.21) și (5.22) de degradare apar ca urmare a hidrolizei grupărilor oxidate din lanțul polimeric.

În timpul oxidării electrochimice s-a observat depunerea pe electrod a unui strat de polimer a cărui culoare trece alternativ din verde în albastru, în funcție de valoarea potențialului.

S-a urmărit influența vitezei de scanare asupra procesului de oxidare electrochimică a anilinei pe electrodul NiSch2SA-tip2. În acest scop au fost înregistrate voltamograme ciclice la diferite valori ale vitezei de scanare.

Creșterea vitezei de scanare are ca efect creșterea înălțimii picurilor, precum și deplasarea potențialelor de pic spre valori mai pozitive (picurile anodice) respectiv mai negative (picurile catodice).

În tabelul 5.5 sunt date valorile potențialelor de pic înregistrate la polimerizarea electrochimică a anilinei pe electrodul NiSch2SA-tip2, la diferite viteze de scanare. În

situațiile necesare s-a indicat sub formă de interval deplasarea potențialului de pic la creșterea numărului de cicluri.

Tabelul 5.5. Dependența potențialelor de pic de viteza de scanare.

Viteza de scanare	Picuri anodice			
	$E_{p,C}$ [mV]	$E_{p,D}$ [mV]	$E_{p,E}$ [mV]	$E_{p,F}$ [mV]
50 mV s ⁻¹	225-350	465-550	550-610	800-850
100 mV s ⁻¹	260-340	480-520	550-595	800-850
200 mV s ⁻¹	235-295	500	565	800
	Picuri catodice			
	$E_{p,C}$ [mV]	$E_{p,D}$ [mV]	$E_{p,E}$ [mV]	$E_{p,F}$ [mV]
50 mV s ⁻¹	150	430-350	515-445	650-610
100 mV s ⁻¹	150	420-380	500-470	640-620
200 mV s ⁻¹	150	420	490	640-620

Înălțimea picului C, corespunzător formării filmului polimeric, crește în timp odată cu creșterea vitezei de polarizare. La viteze de polarizare mici, după un număr relativ mic de cicluri, intensitatea picului C nu mai crește și tinde spre o valoare practic constantă. Această comportare poate fi urmărită în figura 5.12.

Din raportul înălțimilor picurilor C și D (i_C/i_D) se poate aprecia viteza reacției de degradare a polianilinei față de viteza de creștere a filmului polimeric [139]. Relația existentă între vitezele celor două procese este redată grafic în figura 5.13, în funcție de viteza de polarizare.

Valoarea raportului i_C / i_D depinde de viteza de scanare și de timpul de electro-polimerizare. La viteza de polarizare mici crește probabilitatea desfășurării reacțiilor secundare ce duc la obținerea polimerului sub formă pulverulentă [140]. Astfel, la 50 mV s⁻¹, într-un interval de timp relativ scurt se constată că înălțimea picului D depășește înălțimea picului C, constituind un indiciu pentru faptul că reacțiile de oxidare degradativă decurg cu viteză mai mare decât reacția de formare a filmului polimeric [141]. La viteze de scanare mai

mari (100, respectiv 200 mV s^{-1}) filmul polimeric este mai compact, ca urmare a desfășurării cu probabilitate mare a reacției de cuplare „cap la coadă”, cea mai rapidă reacție.

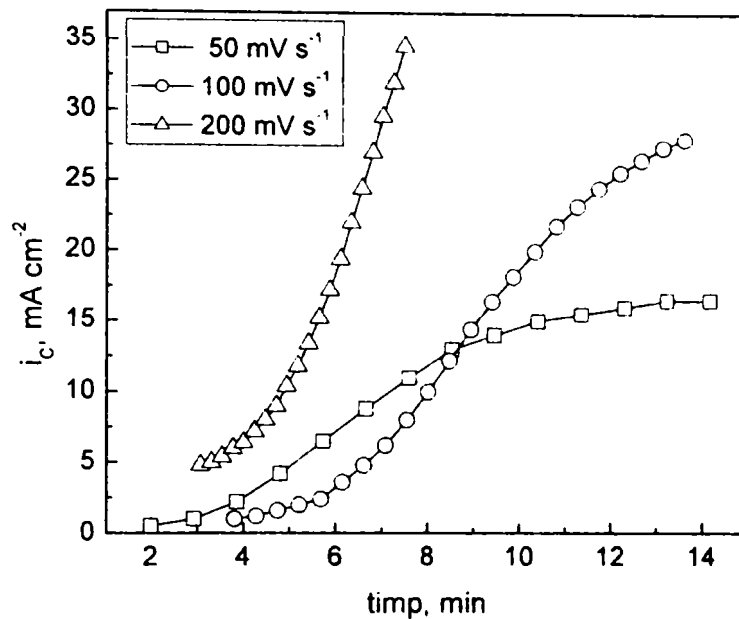


Figura 5.12. Intensitatea picului de oxidare (C) în funcție de timpul de polymerizare, la diferite viteze de scanare.

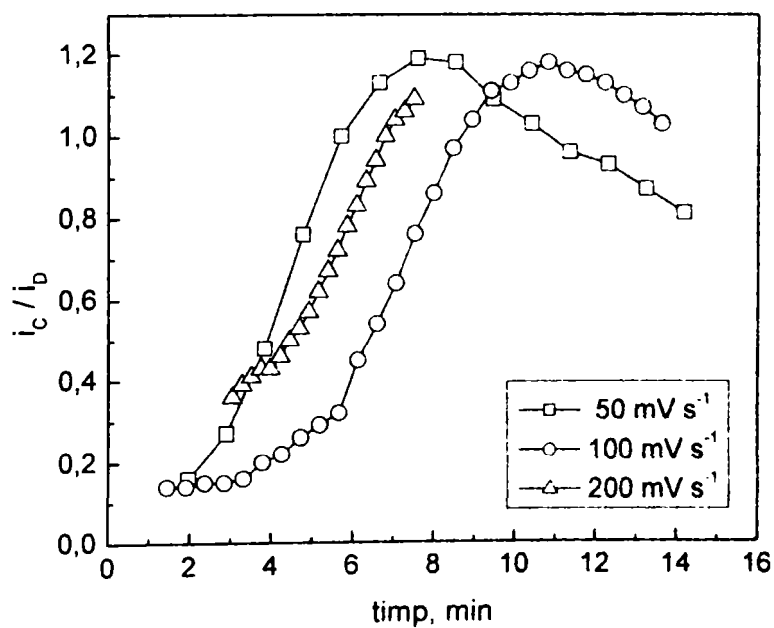


Figura 5.13. Variația raportului i_c / i_D în timp, la diferite viteze de scanare.

Pentru evitarea reacțiilor de oxidare secundare, după inițierea procesului de polimerizare, s-a limitat valoarea superioară a potențialului la 0,800 V/ESC. Îngustarea domeniului de baleiere a potențialului a avut ca efect simplificarea formei voltamogramei ciclice, figura 5.14.

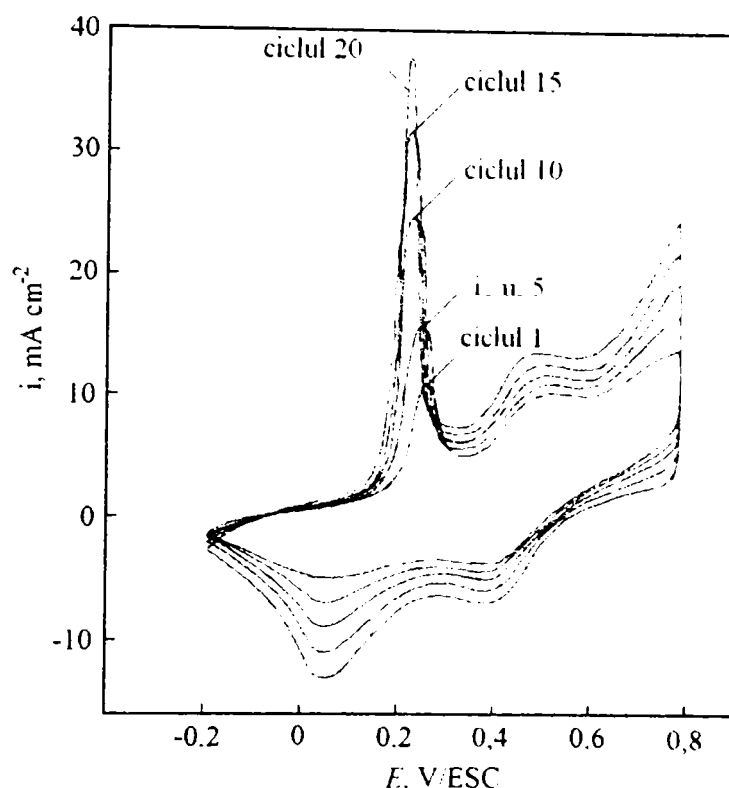


Figura 5.14. Voltamogramă ciclică în domeniul $-0,200 \div +0,800$ V/ESC, soluție H_2SO_4 $1 \text{ mol L}^{-1} + 0,027 \text{ mol L}^{-1}$ anilină, electrod NiSch2SA-tip2, viteză de scanare 100 mV s^{-1} , 20 cicluri.

Se remarcă reducerea intensității picurilor anodice asociate reacțiilor de degradare și creșterea intensității primului pic de oxidare de la aproximativ 27 mA cm^{-2} la 38 mA cm^{-2} .

5.2.1.3. Morfologia filmelor de polianilină obținute electrochimic

Structura morfologică a filmelor de polianilină obținute electrochimic a fost studiată prin microscopie electronică de scanning cu un microscop Philips XL 30 ESEM, lucrând la o tensiune de accelerare de 20 kV. S-au înregistrat imagini la diferite magnitudini. Probele au prezentat o conductivitate bună, astfel încât nu a fost necesară aurirea suprafețelor. Compoziția elementală a filmelor s-a determinat prin microanaliză EDX. Structura cristalină a polianilinei a fost investigată prin analiză difractometrică RX.

Morfologia filmului de polianilină depus electrochimic prin polimerizare în mediu acid, pe nichel scheletat este prezentată în figura 5.15 și 5.16, la două magnitudini diferite.

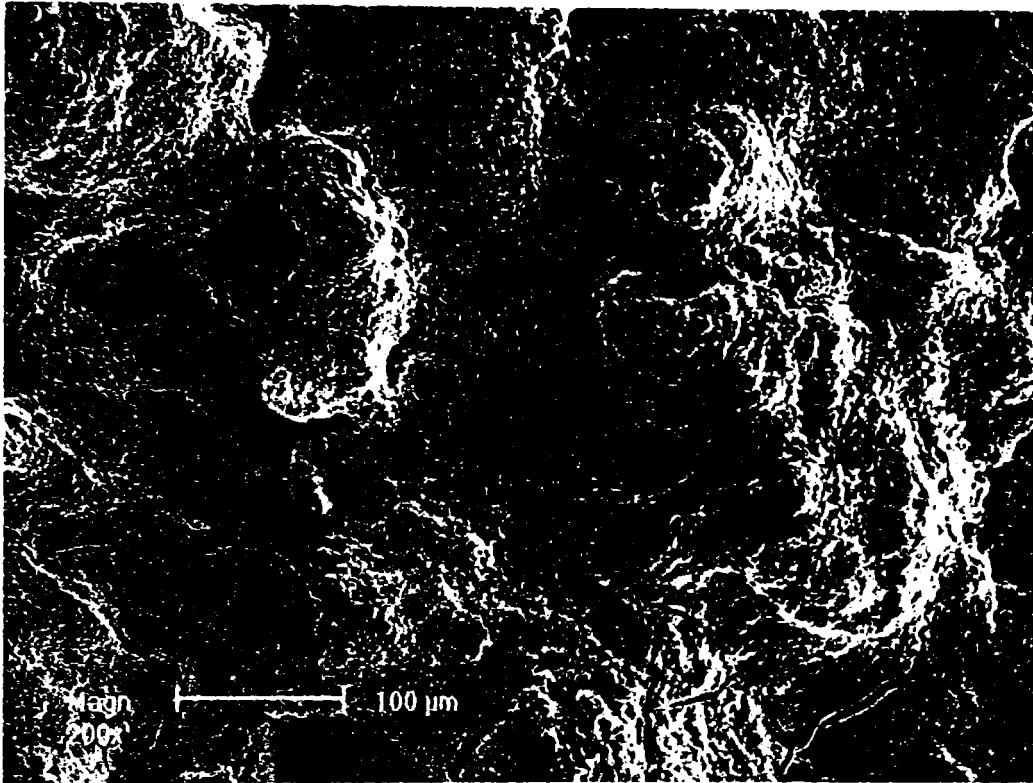


Figura 5.15. Micrografie SEM a electrodului Ni-scheletat-PANI. Magnitudine 200x.

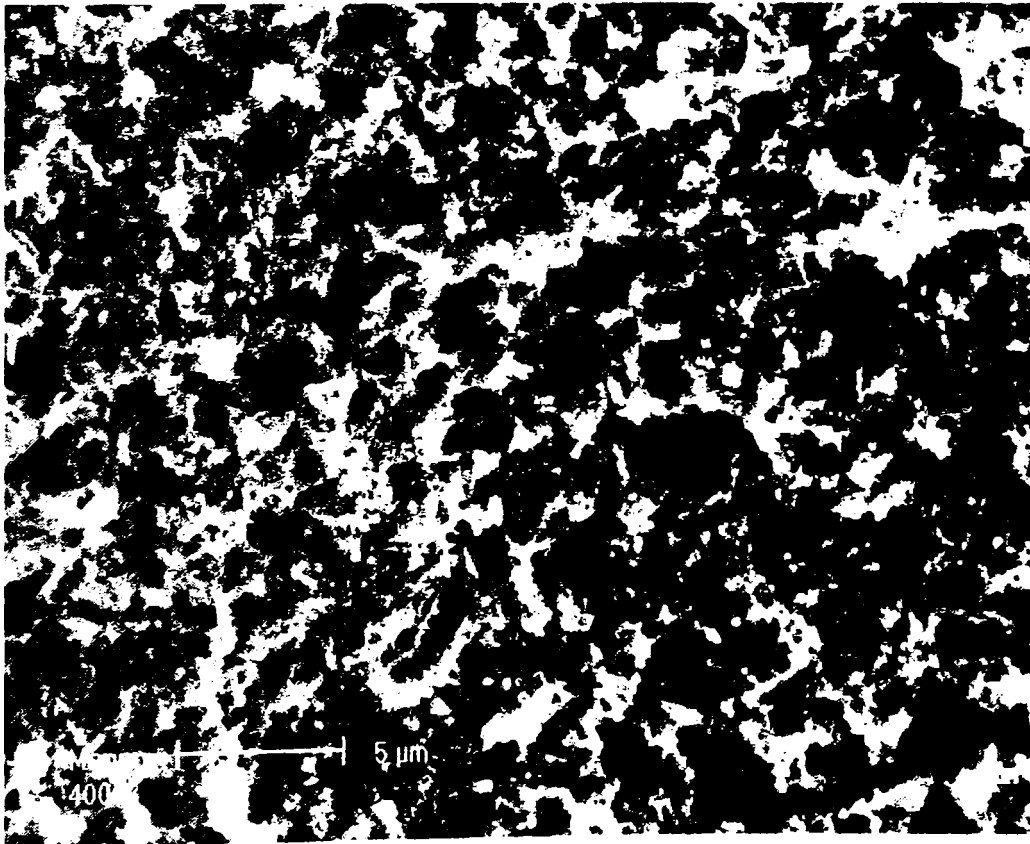


Figura 5.16. Micrografie SEM a electrodului Ni-scheletat-PANI. Magnitudine 4000x.

La magnitudine mică (figura 5.15) se constată că polianilina depusă se prezintă sub forma unui film continuu, aderent, care acoperă în totalitate suprafața scheletată [142]. Structura polianilinei depuse a fost investigată la o magnitudine mai mare (figura 5.16) când se observă o structură poroasă, granulară, spre deosebire de datele de literatură care indică o structură fibrilară a PANI depusă pe suprafața unui electrod de platină [143].

Microanaliza elementală EDX indică următoarele valori experimentale ale compoziției filmului de polianilină (tabelul 5.6).

Tabelul 5.6. Compoziția filmului de polianilină sintetizată electrochimic în diferite condiții experimentale.

Condiții de polimerizare	Compoziție				
	C [% at]	N [% at]	S [% at]	C/N	S/N
Ni scheletat -0,2....+0,8 V/ESC	33,06	5,46	3,40	6,05	0,62
Ni scheletat -0,2....+1,2 V/ESC	52,41	7,42	3,94	7,06	0,53

Din datele prezentate în tabelul 5.6 se constată că, pentru polimerul depus electrochimic, în domeniul de potențial -0,2....+0,8 V/ESC, raportul C/N este aproximativ 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei, iar raportul S/N arată că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare, adică prezintă un grad de dopare cuprins între 0,53 - 0,62, aproape de valoarea prevăzută teoretic [144-146].

Dacă se lucrează pe un domeniu lărgit de potențial (-0,2...+1,2 V/ESC), concomitent cu reacția principală de formare a polianilinei, au loc și reacții de degradare oxidative, fapt confirmat și de rezultatele analizei elementale EDX, raportul C/N fiind mai mare decât valoarea teoretică.

Spectrele de difracție RX ale filmelor de polianilină s-au înregistrat cu ajutorul difractometrului Philips Xpert, lucrând cu radiația Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Domeniul de scanare a fost $2\theta = 0^\circ - 120^\circ$, iar puterea radiației $U = 40 \text{ kV}$ și $I = 50 \text{ mA}$.

Un spectru tipic de difracție pentru electrodul modificat Ni scheletat-PANI este prezentat în figura 5.17.

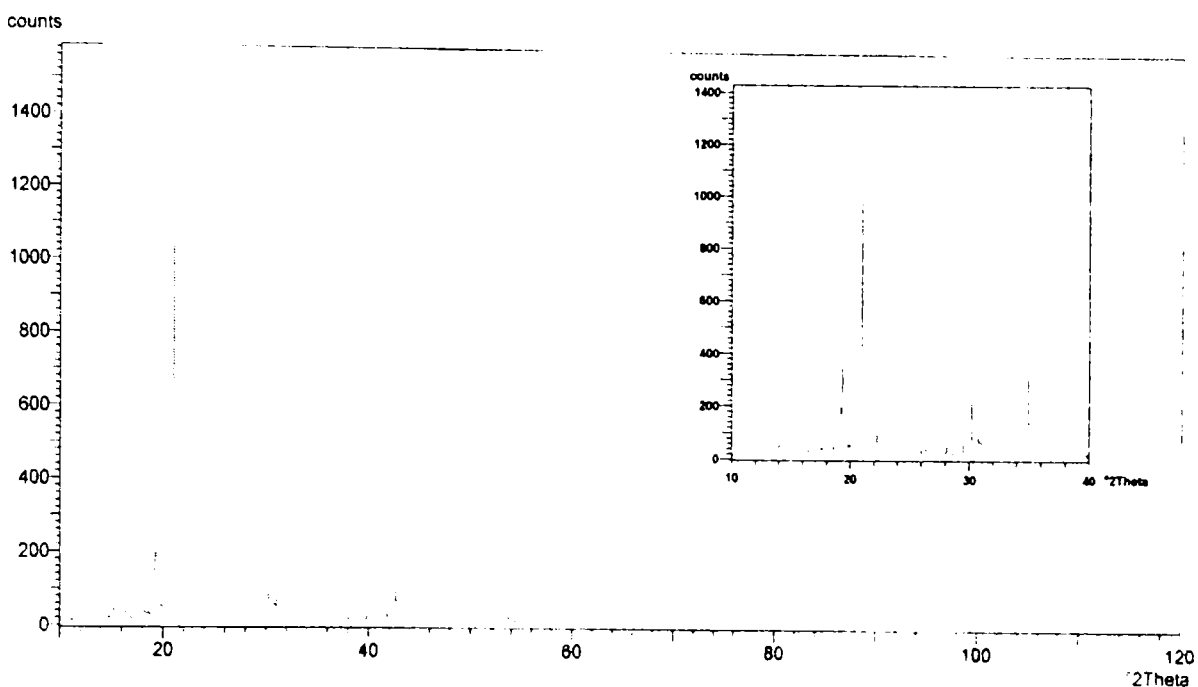


Figura 5.17. Spectru de difracție RX pentru electrodul modificat Ni-scheletat-PANI.

(a) Detaliu $2\theta = 10 - 40^\circ$.

Din difractograma electrodului de nichel scheletat acoperit cu polianilină prezentată în figura 5.17 se observă apariția picurilor atribuite electrodului scheletat, ceea ce arată că filmul de polianilină este poros, observație confirmată și de datele de microscopie electronică.

Prezența picurilor ascuțite în domeniul $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$, caracteristice polianilinei, indică natura cristalină a polimerului. Distanța interlamelară, intensitatea și unghiul la care apar câteva picuri semnificative sunt prezentate în tabelul 5.7. Aceste valori sunt în concordanță cu datele de literatură [147,148].

Tabelul 5.7. Date spectrale pentru filmul de polianilină depus pe nichel scheletat.

Distanța interlamelară, Å	Intensitatea relativă, %	Unghiul, 2θ
4,63	12,97	19,15
4,59	24,68	19,32
4,36	12,86	20,34
4,24	84,37	20,92
2,95	15,98	30,17
2,56	23,58	34,90

Valorile unghiului 2θ indică prezența unui lanț rigid, a unei structuri ordonate, cristaline.

Rezultatele experimentale referitoare la morfologia filmului de polianilină relevă că depunerea pe suprafața electrodului NiSch2SA-tip2 se realizează sub forma unui film continuu, cu o structură granulară, poroasă și un grad ridicat de cristalinitate. Suprafața scheletată a suportului conferă o aderență remarcabilă filmului polimeric, acesta fiind stabil în timp.

5.2.2. Testarea electrodului Ni-scheletat-PANI

Straturile subțiri de compuși moleculari, supramoleculari și polimerici prezintă un interes în creștere ca acoperiri sensibile, selective și stabile pentru senzorii chimici. Descoperirea polimerilor electroconductori a impulsionat dezvoltarea cercetărilor legate de tehnologia senzorilor, datorită numeroaselor avantaje pe care aceste materiale le oferă: sunt materiale cu costuri de fabricație scăzute, tehnologia de obținere este simplă și nu necesită condiții speciale (temperaturi sau presiuni ridicate), pot fi depuse pe diverse substraturi, sub formă de filme subțiri sau acoperiri groase. Cea mai importantă caracteristică constă în marea lor flexibilitate în realizarea unor structuri de recunoaștere, posibilă prin grefarea unor lanțuri sau molecule încărcate sau neutre sau prin imobilizarea în structura polimerului a unor molecule ionofore.

Studiile de literatură conțin informații referitoare la utilizarea polimerilor conductori, în cele mai frecvente cazuri polipirolole, polianilina și politiofenul, pentru realizarea unei game diversificate de senzori pentru detecția anionilor, cationilor și gazelor. Metodele utilizate pentru fabricarea acestor polimeri includ polimerizarea chimică sau electrochimică a monomerului corespunzător. Procesabilitatea scăzută a polimerilor conductori obținuți pe cale chimică face necesară utilizarea unui dizolvant cum ar fi cloroformul și a unui polimer inert, cu rolul de a conferi rezistență mecanică. Dezavantajul acestei metode rezidă în faptul că scade permeabilitatea peliculei, ceea ce afectează proprietățile de răspuns ale sensorului. Polimerizarea electrochimică este o metodă mult mai versatilă, permițând depunerea polimerilor conductori sub formă de pelicule pe diverse substraturi.

Se cunoaște că în timpul procesului de sinteză a polianilinei, anionii prezenți în mediul de sinteză sunt incorporați în matricea polianilinei ca anioni dopanți. Prin imersarea în soluții

ce conțin alt tip de anioni, polianilina schimbă anionii dopanți, printr-un proces de echilibru [149]. Datorită acestei comportări, polianilina poate fi folosită ca un separator ionic funcțional.

În acest paragraf sunt prezentate studiile referitoare la utilizarea electrodului de nichel scheletat-polianilină drept senzor potențiomtric pentru anioni și arată o posibilă aplicație practică a electrozilor de nichel scheletat preparați.

5.2.2.1. Metodologia de lucru

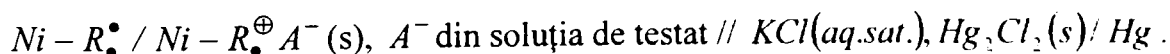
Electrodul modificat Ni-scheletat-PANI s-a folosit drept electrod indicator pentru anioni de sulfat și halogenură (Cl^- și I^-). În acest scop s-a urmărit variația potențialului electrodului modificat în soluții de sulfat, clorură, respectiv iodură de potasiu de diferite concentrații. Determinările potențiomtrice s-au efectuat cu ajutorul unui milivoltmetru digital E 0302. Ca electrod de referință s-a folosit un electrod saturat de calomel.

În toate cazurile studiate temperatura de lucru a fost $25^\circ \pm 1 \text{ C}$.

Toți reactanții folosiți (K_2SO_4 , KCl , KI) au fost de puritate analitică. S-a lucrat cu apă bidistilată.

5.2.2.2. Rezultate și discuții

În timpul măsurătorilor potențiomtrice se formează următorul element galvanic:



Se poate considera că electrodul indicator Ni-scheletat-PANI se comportă ca un electrod de ordinul II, reprezentat schematic prin lanțul electrochimic:

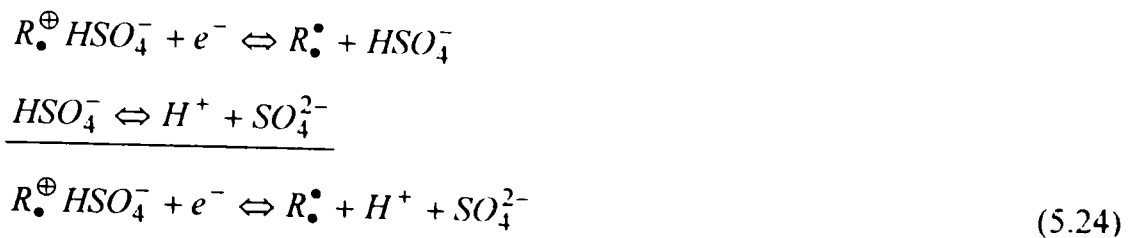


în care: R_\bullet^\ominus reprezintă forma emeraldină bază (EB), forma nedopată;

R_\bullet^\oplus - forma emeraldină sare (ES), forma dopată,

A^- - anionul dopant.

Echilibrele care se stabilesc, în funcție de anionii prezenți în soluție, pot fi redade prin ecuațiile (5.24). și (5.25):



În cazul ionului sulfat potențialul electrodului este dat de o relație de tip Nernst (ecuația 5.26), de forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{R_{\bullet}^{\oplus} HSO_4^-}}{a_{R_{\bullet}^{\circ}} \cdot a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (5.26)$$

în care:

E = potențialul de echilibru, V;

E^0 = potențialul standard al electrodului, V;

R = constanta generală a gazelor, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T = temperatura, K;

F = constanta lui Faraday, 96500 C mol^{-1} ;

$a_{R_{\bullet}^{\oplus} HSO_4^-}$ = activitatea polimerului dopat;

$a_{R_{\bullet}^{\circ}}$ = activitatea polimerului nedopat;

a_{H^+} = activitatea ionilor de hidroniu în soluție;

$a_{SO_4^{2-}}$ = activitatea ionilor sulfat în soluție.

Deoarece activitatea formei dopate și nedopate pot fi considerate constante, acestea pot fi incluse în valoarea potențialului standard, conform relației (5.27).

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{SO_4^{2-}} \quad (5.27)$$

Dacă se lucrează la o valoare constantă a pH-ului soluției, se obține relația (5.28), în care valoarea lui $E^{0''}$ cuprinde și termenul corespunzător pH-ului.

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (5.28)$$

Relația (5.28) corespunde unei variații liniare a potențialului funcție de logaritmul concentrației ionului sulfat din soluție, de forma $y = a + b \cdot \lg x$, în care a reprezintă ordonata la origine ($E^{0'}$) iar b panta dreptei ($0,059 \text{ V decadă}^{-1}$).

Pentru ionii clorură și iodură variația potențialului este dată de asemenea de o relație de tip Nernst (ecuația 5.29):

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-} \quad (5.29)$$

Înainte de măsurători, electrozii modificați Ni-scheletat-PANI sintetizați, au fost condiționați în soluție K_2SO_4 , KCl , respectiv KI , cu concentrația $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (în funcție de natura anionului pentru care electrodul este utilizat). Etapa de condiționare este necesară pentru reducerea timpului de răspuns pe durata măsurătorilor potențiometrice.

În figura 5.18 este prezentată variația în timp a potențialului în decursul procesului de condiționare în soluție de K_2SO_4 , respectiv $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

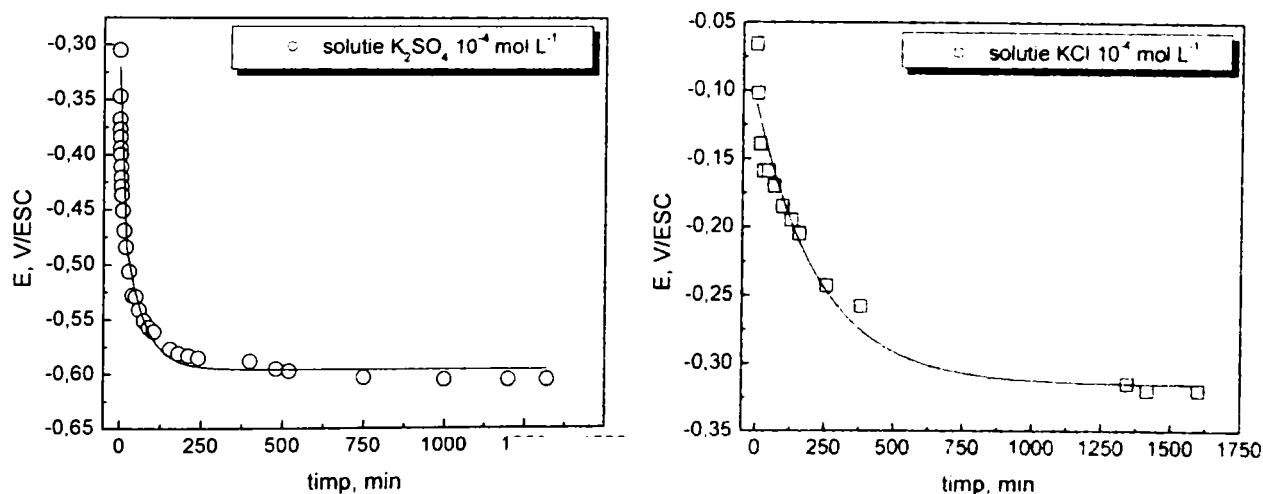


Figura 5.18. Variația potențialului în timpul procesului de condiționare pentru electrodul de Ni-scheletat-PANI, în soluție de K_2SO_4 și $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Cu creșterea timpului de activare, potențialul electrodului modificat se deplasează gradat spre valori mai negative. Se observă că, după aproximativ 20 de ore, în ambele cazuri, valoarea potențialului tinde să devină constantă.

Pentru trasarea curbelor de etalonare s-au preparat soluții de K_2SO_4 , KCl , respectiv KI , de concentrații cunoscute, cuprinse în intervalul 10^{-1} - 10^{-5} mol L^{-1} ($pH = 7,05$). Pentru acuratețea rezultatelor experimentale, curbele potențimetrice sunt prezentate sub forma $E = f(\log a)$, unde a = activitatea ionului în soluție, calculată pe baza factorilor medii de activitate din tabele electrochimice [128].

S-a urmărit stabilitatea electrodului modificat în timp, înregistrând curbele potențimetrice la un interval de 3 luni.

În figura 5.19 sunt prezentate rezultatele obținute pentru electrodul indicator Ni-scheletat-PANI în soluții de K_2SO_4 de diferite concentrații, la diferite intervale de timp.

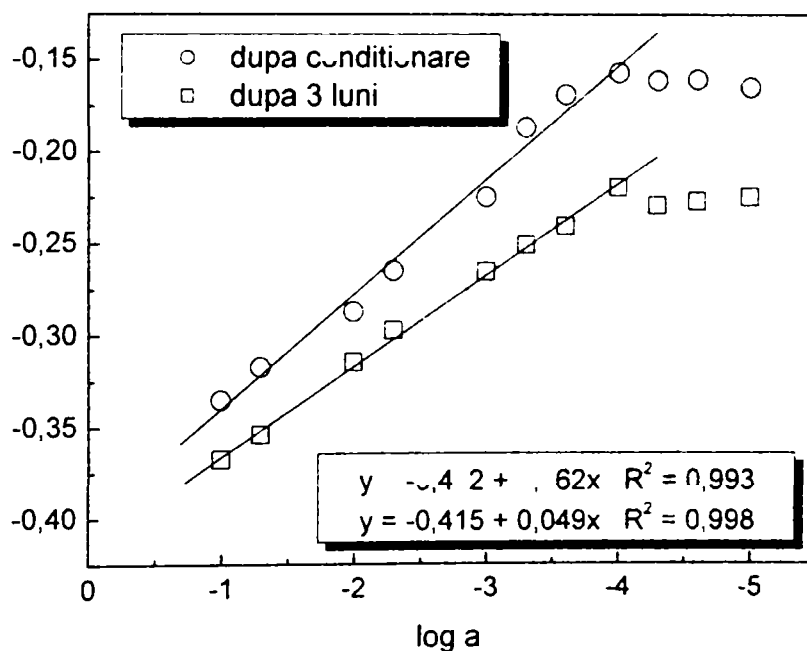


Figura 5.19. Curbe potențimetrice de calibrare pentru SO_4^{2-} , electrod Ni-scheletat-PANI.

Se observă că electrodul modificat preparat poate detecta anioni SO_4^{2-} , până la o concentrație limită de 10^{-4} mol L^{-1} . Panta dependenței liniare $E = f(\log a)$ este foarte apropiată de valoarea teoretică ($0,059$ V decadă $^{-1}$). Stabilitatea în timp a electrodului indicator este satisfăcătoare, după o perioadă de 3 luni limita de detecție se păstrează neschimbată, iar panta dreptei se modifică cu ~ 13 mV.

Determinări similare au fost efectuate și pentru soluții de clorură, respectiv iodură de potasiu, dependențele rezultate fiind prezentate în figurile 5.20 și 5.21.

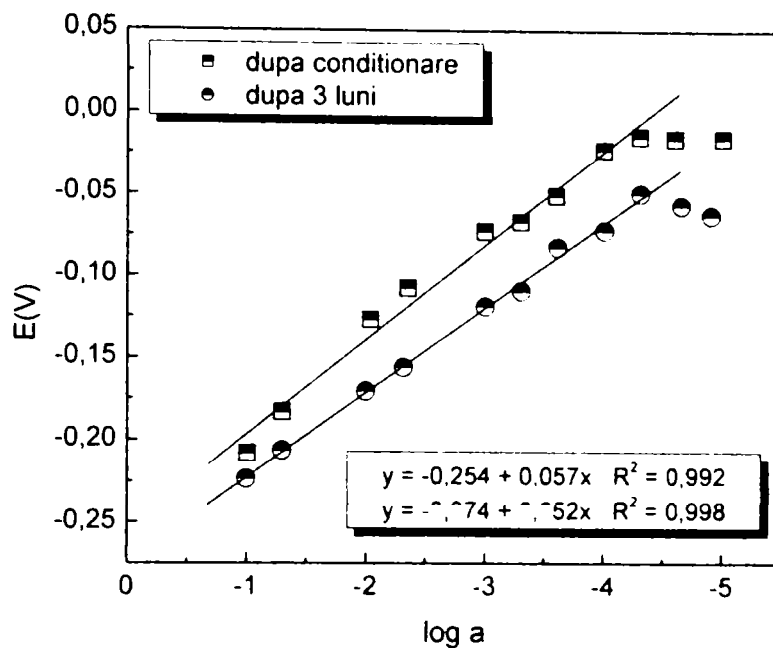


Figura 5.20. Curbe potențimetrice de calibrare pentru Cl^- , electrod Ni-scheletat-PANI.

În cazul ionului clorură limita de detecție crește până la $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Răspunsul potențimetric respectă dependența liniară $E = f(\log a)$, cu o valoare a pantei foarte apropiată de cea teoretică, și care se menține aproape neschimbată după un interval de timp de trei luni.

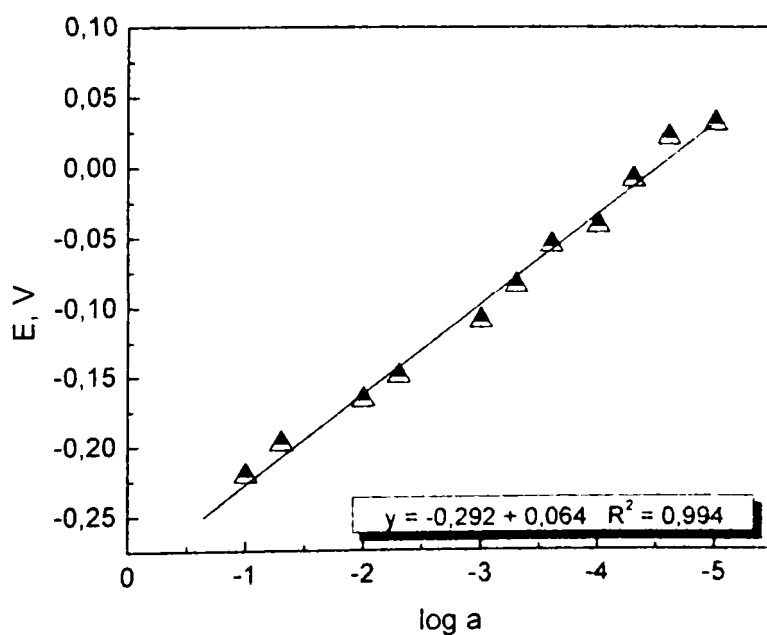


Figura 5.21. Curbe potențimetrice de calibrare pentru I^- , electrod Ni-scheletat-PANI.

Și în cazul utilizării electrozudului indicator Ni-scheletat-PANI pentru detecția anionilor I⁻, acesta prezintă o pantă relativ apropiată de valoarea teoretică și proprietăți de răspuns bune, până la o limită de detecție de 10⁻⁵ mol L⁻¹ în soluție de KI.

Pentru a urmări în ce măsură prezența ionului I⁻ afectează proprietățile indicatoare ale electrozudului Ni-scheletat-PANI pentru Cl⁻, s-a determinat constanta de selectivitate $K_{Cl,I}$.

Pentru calculul constantei de selectivitate s-a ales metoda soluțiilor separate [150]. Aceasta presupune reprezentarea grafică a răspunsului potențiomtric al senzorului separat pentru anionul studiat și anionul interferent. Răspunsul electrozudului indicator în prezența ambilor anioni este dat de relația (5.30):

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log(a_{Cl^-} + K_{Cl,I} \cdot a_{I^-}) \quad (5.30)$$

Pentru anionul detectat (Cl⁻) răspunsul electrozudului este descris de relația (5.31) iar pentru anionul interferent (I⁻) de relația (5.32):

$$E_1 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-} \quad (5.31)$$

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log(K_{Cl,I} \cdot a_{I^-}) \quad (5.32)$$

La activități egale ale celor doi anioni se obține:

$$-\log K_{Cl,I} = \frac{E_2 - E_1}{2,303(RT/F)} \quad (5.33)$$

iar la valori egale ale potențialelor:

$$K_{Cl,I} = \frac{a_{Cl^-}}{a_{I^-}} \quad (5.34)$$

Valoarea constantei de selectivitate calculată pe baza acestor considerente, conform relației (5.33), este cuprinsă în intervalul 1,66 – 3,09. Pentru verificare, constanta de selectivitate a fost calculată și cu relația (5.34), obținând valori situate în intervalul 1,78 – 2,99. Aplicare ambelor metode de calcul a selectivității a dus la rezultate comparabile.

Selectivitatea electrodului modificat Ni-sch-PANI este relativ scăzută, dar principalele caracteristici, date de răspunsul rapid și stabilitatea în timp, ușurința preparării și insolubilitatea în solvenți organici, asigură atractivitatea acestui electrod indicator.

Măsurătorile potențimetrice efectuate cu electrodul modificat Ni-scheletat-PANI arată că este posibil a utiliza acest tip de electrod drept electrod indicator pentru ioni de clorură, iodură, respectiv ioni sulfat, în domeniul de concentrații de $10^{-1} \dots 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ [151]. Aceste măsurători se bazează pe proprietățile schimbătoare de ioni ale filmului de polianilină.

Electrodul modificat Ni-scheletat-PANI, prezintă următoarele avantaje:

- se prepară ușor, în condiții reproductibile,
- prezintă aderență sporită a filmului de polianilină, datorită scheletării substratului,
- substratul neconvențional utilizat este mai avantajos din punct de vedere economic decât substraturile convenționale (Pt, Au),
- echilibrul se instalează rapid,
- prezintă stabilitate în timp (3 luni).

CONCLUZII

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, analizarea datelor de literatură consacrate studiului unor electrozi, pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului să fie redus. În practică acest scop poate fi atins prin două modalități, care adesea sunt combinate, și anume: prin utilizarea unor materiale cu proprietăți electrocatalitice și prin mărirea accentuată a suprafeței reale a electrodului de lucru. Metalul cu cea mai ridicată activitate electrocatalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului este platina, dar din cauza prețului prohibitiv, ea nu poate fi utilizată la scară industrială. Există în schimb alte metale, cum ar fi: nichel, cobalt, fier sau cupru, care prezintă o activitate catalitică apropiată de cea a platinei și sunt accesibile din punct de vedere economic.

Datele de literatură arată că electrozii schelețați deschid un domeniu promițător și interesant de studiu cu multe și atractive aplicații practice. Electrozii schelețați pot fi obținuți printr-o diversitate de metode, prezentate pe larg în capitolul introductiv. Majoritatea metodelor propuse sunt laborioase și implică mai multe faze. Spre exemplu, metoda presării pulberilor necesită forțe ridicate în vederea asigurării unei aderențe corespunzătoare precum și o etapă finală de sinterizare la temperaturi destul de ridicate. O altă metodă intens studiată este depunerea electrochimică, cu diferitele ei variante. Și în acest caz metoda este laborioasă întrucât, pe lângă numărul mare de operații tehnologice, necesită un control riguros al parametrilor de lucru.

Avantajele pulverizării termice în arc electric rezidă în faptul că tehnica este una foarte simplă, fără limitări dimensionale, materialele folosite sunt uzuale, ieftine și ușor de manipulat. Din aceste motive, tehnica pulverizării în arc electric prezintă un potențial foarte ridicat pentru aplicarea pe scară largă în vederea obținerii electrozilor schelețați.

În partea experimentală sunt prezentate cercetările proprii, direcționate spre:

- obținerea prin tehnica pulverizării termice în flacără, cât și printr-o metodă nemenționată în literatură (pulverizarea termică în arc electric) a electrozilor schelețați pe bază de Ni-Al și Cu-Al și caracterizarea electrozilor schelețați preparați,
- aplicarea electrozilor schelețați preparați la:

- reacția de degajare a hidrogenului,
- obținerea unor senzori potențiometrici pentru anioni pe bază de electrozi modificați Ni-scheletat-polianilină.

Rezultatele cercetărilor experimentale fac obiectul unui număr de 7 lucrări publicate sau în curs de publicare în reviste din țară și străinătate și volume ale unor manifestări științifice și a unui număr de 4 lucrări comunicate în cadrul unor manifestări științifice internaționale.

Electrozii schelețați s-au obținut prin **tehnica pulverizării în arc electric și în flacără**. Această metodă conferă avantajul depunerii unei game diversificate de materiale (metale, aliaje, materiale ceramice, polimeri), acoperirile aderă mecanic la substrat, astfel încât pot fi depuse chiar și materiale incompatibile din punct de vedere metalurgic, spre exemplu materiale cu punct de topire mai mare decât cel al substratului. Mai mult, această tehnică de lucru necesită investiții de capital relativ reduse, aparatura utilizată este portabilă și poate fi acționată atât manual cât și automat.

A fost ales drept material electroactiv pentru prepararea electrozilor schelețați, **nichelul**, datorită rezistenței crescute la coroziune și **cuprul**, datorită activității acestuia față de reacțiile electro-organice. Pentru obținerea electrozilor schelețați prin tehnica pulverizării în flacără s-a utilizat cuprul, sub formă de sârmă și pulbere.

În cazul pulverizării în arc electric, drept componentă activă în pelicula depusă, ce urmează a fi îndepărtată prin dizolvare alcalină pentru a conferi efectul de scheletare, a fost ales **alumiul**. În cazul pulverizării în flacără, porozitatea ridicată a peliculei depuse nu impune folosirea unei componente secundare, electrodul scheletat fiind obținut într-o singură etapă, cea a pulverizării.

Au fost preparați șase tipuri de electrozi schelețați:

- prin pulverizare în arc electric urmată de activare: **NiSch1SA**, **NiSch2SA-tip 1**, **NiSch2SA-tip 2** și **CuSch1SA**,
- prin pulverizare în flacără: **CuSchSF** și **CuSchPF**.

În denumirea electrozilor cifrele indică tipul sârmelor utilizate în procesul de pulverizare în arc electric, iar simbolurile se referă la tipul materialului și la tehnica de pulverizare folosită. Astfel, 1 - sârme identice, 2 - sârme diferite, S - sârmă, P - pulbere, A - arc, F - flacără.

Peliclele electroactive pe bază de Ni-Al și Cu-Al au fost depuse prin tehnica pulverizării în arc electric, utilizând un aparat de tip 8830 PRAXAIR pentru obținerea electrodului NiSch1SA, respectiv un aparat de tip G 30/4 SF – LD/U2 în cazul electrozilor NiSch2SA-tip 1, NiSch2SA-tip 2 și CuSch1SA.

Pentru prepararea electrozilor scheleți CuSchSF și CuSchPF s-a aplicat tehnica pulverizării în flacără, utilizând un aparat de tip Sulzer Metco 5P II. Pulverizarea s-a realizat în flacără oxiacetilenică, grosimea depunerilor fiind 1, respectiv 2,5 mm.

Condițiile optime de pulverizare în arc electric (intensitatea I și tensiunea U a arcului electric, distanța de pulverizare d și presiunea gazului atomizor p), impuse de realizarea unui compromis viabil între o porozitate avansată a stratului depus și o aderență mecanică corespunzătoare a acestuia au fost:

- pre-electrod NiAl 1: $I = 100-300$ A; $U = 30$ V; $d = 120$ mm; $p = 1,7$ bar.
- pre-electrod NiAl 2: $I = 160$ A; $U = 44$ V; $d = 50-70$ mm; $p = 1,7$ bar.
- pre-electrod NiAl 3: $I = 200$ A; $U = 30$ V; $d = 50-70$ mm; $p = 1,7$ bar.
- pre-electrod CuAl: $I = 200$ A; $U = 30$ V; $d = 50-70$ mm; $p = 3$ bar.

S-a studiat **influența parametrilor de pulverizare** asupra structurii peliclelor obținute. Pe baza rezultatelor experimentale corelate cu datele din literatura de specialitate se constată următoarele aspecte:

- scăderea presiunii gazului atomizor duce la creșterea porozității depunerii,
- scăderea tensiunii și creșterea intensității arcului electric au ca efect o scădere a temperaturii în arc, deci o creștere a porozității inițiale,
- creșterea distanței de pulverizare determină creșterea porozității.

S-a urmărit **influența parametrilor procesului de dizolvare alcalină** a aluminiului (concentrația NaOH, timpul și temperatura de dizolvare), etapă esențială în obținerea efectului de scheletare, asupra structurii electrozilor. Pentru etapa de activare datele experimentale obținute au evidențiat următoarele aspecte:

- lucrând cu o cantitate de NaOH în exces, Al se solubilizează cu formare de $Al(OH)_4^-$ însă, pentru o cantitate de NaOH mai mică decât stoechiometric necesară, apare ca reacție posibilă formarea $Al(OH)_3$ care se descompune rapid, cu formarea unor oxizi cu structură cristalină, cel mai important fiind $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

- formarea unor substanțe cristaline este detrimentală, deoarece depuse pe suprafața electrodului acestea blochează porii și reduc suprafața specifică.

- atacul alcalin se produce preponderent în zonele cu un conținut ridicat de aluminiu (analiza micrografiilor SEM). Comparativ cu structura electrozilor neactivați se remarcă o creștere semnificativă a porozității datorită îndepărtării aluminiului prezent în stratul depus, rezultând astfel o matrice metalică poroasă.

- o creștere a timpului de dizolvare duce la îndepărtarea unor cantități din ce în ce mai mari de aluminiu, deși o îndepărtare completă nu s-a observat nici la timpi de activare foarte mari.

- diferențele observate în structura electrozilor la diferiți timpi de dizolvare sugerează faptul că atacul alcalin progresează în timp spre interiorul stratului. Aparent, la creșterea timpului de dizolvare, datele EDX nu reflectă o descreștere graduală a conținutului de aluminiu din peliculă, așa cum era de așteptat. Explicația constă în faptul că fenomenul de dizolvare decurge în profunzime, modificare ce nu poate fi sesizată prin investigarea suprafeței.

- frontul de dizolvare al aluminiului avansează în timp după o dependență exponențială.

- după un timp de dizolvare de 120 minute aluminiul prezent în stratul depus este aproape în totalitate dizolvat (cantitatea de aluminiu dizolvată în timp a fost determinată prin titrare complexometrică). Între 120 și 240 minute cantitatea de aluminiu dizolvat se modifică foarte puțin, procesul de dizolvare putând fi considerat practic încheiat după 4 ore.

- prelungirea timpului de dizolvare peste 4 ore nu este justificată, deoarece duce la formarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu structură cristalină, care blochează porii.

- cinetica procesului de dizolvare corespunde unei reacții de ordinul întâi, ca urmare influența cea mai pregnantă asupra vitezei reacției o are modificarea temperaturii.

- comportarea la dizolvare diferă în funcție de natura depunerii. S-a stabilit următoarea ordine a eficienței dizolvării pentru electrozii testați: NiSch1SA < CuSch1SA < NiSch2SA-tip1 < NiSch2SA-tip2, gradul de scheletare crescând în aceeași ordine.

- analiza elementală EDX și spectrele de difracție RX pentru electrozii NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2 arată faptul că dizolvarea Al nu este totală, chiar și după un timp îndelungat de dizolvare detectându-se un procent scăzut de Al remanent, ca urmare a formării fazei intermetalice NiAl.

Pe baza datelor experimentale, pentru procesul de activare a pre-electrozilor NiAl 1, NiAl 2, NiAl 3 și CuAl realizați prin pulverizare în arc electric, s-au ales următoarele condiții:

- soluție de NaOH 1 mol L⁻¹,
- timp de dizolvare: 4 ore,
- temperatura de dizolvare: 80°C.

Structura electrozilor a fost investigată prin microscopie electronică de scanning (SEM), analiză elementală EDX și difracție de raze X.

Pentru electrozii preparați prin **pulverizare în arc electric**, analiza microgرافیilor SEM ale suprafeței relevă următoarele caracteristici:

- o structură tipică depozitelor obținute prin pulverizare în arc electric,
- aplatizarea picăturilor topite la impactul cu substratul decurge cu formarea unor discuri cu contururi neregulate, suprapuse și interconectate,
- existența unor formațiuni individuale, sferice, ce reprezintă particule metalice parțial topite sau resolidificate, care contribuie la creșterea porozității,
- dimensiunile particulelor variază într-un domeniu larg, cuprins între 2-200 μm,
- o structură lamelară, stratificată, cu incluziuni de goluri.

Analiza semi-cantitativă EDX indică următoarea compoziție a peliculelor, înainte și după etapa de dizolvare (% masice):

NiAl 1:	Ni (63,06 %); Al (24,34 %); O (12,59 %).
NiSch1SA:	Ni (71,89 %); Al (18,04 %); O (10,07%).
NiAl 2:	Ni (69,20 %); Al (22,20 %); Fe (3,60 %); Ti (5,00 %).
NiSch2SA-tip1:	Ni (87,28 %); Al (2,82 %); Fe (3,50 %); Ti (6,40 %).
NiAl 3:	Ni (68,81 %); Al (24,97 %); Fe (6,21 %).
NiSch2SA-tip2:	Ni (94,17 %); Al (1,54 %); Fe (4,29 %).
CuAl:	Cu (80,78 %); Al (15,21 %); O (4,02 %).
CuSch1SA:	Cu (94,23 %); Al (2,09 %); Fe (3,68 %).

Din analiza spectrelor RX se constată:

- înainte de dizolvare, (NiAl 2 și NiAl 3), prezența unor picuri individuale, bine conturate, caracteristice pentru nichel și aluminiu.
- pentru pre-electrodul NiAl 2 apariția unor picuri mai puțin definite (la valori $2\theta = 31,16; 65,03; 82,06$), atribuite fazei intermetalice NiAl. Apariția fazei NiAl se datorează

temperaturii ridicate în timpul procesului de pulverizare, induse de tensiunea mai mare a arcului electric.

- pentru pre-electrodului NiAl 3 nu se observă formarea unor combinații intermetalice între Ni și Al.
- fenomenul de lărgire a picurilor observat pentru NiAl 2, indicând o structură amorfă a depunerii.
- după etapa de activare, dispariția picurilor asociate aluminului în ambele cazuri și menținerea picurilor corespunzătoare fazei NiAl în cazul electrodului NiSch2SA-tip1.

Pentru electrozii scheletați obținuți prin **pulverizare în flacără**, investigațiile efectuate au condus la următoarele concluzii:

Datele experimentale obținute prin microscopie electronică relevă că:

- structura electrozilor este în mare măsură influențată de forma sub care se află metalul pulverizat, astfel, scăderea diametrului particulelor are ca efect creșterea porozității.
- electrodul CuSchSF prezintă o structură poroasă destul de neregulată, cu incluziuni de goluri, asemănătoare structurii rezultate la pulverizarea în arc.
- electrodul CuSchPF prezintă o porozitate mult mai regulată, datorită unei distribuții uniforme a dimensiunilor particulelor pulverizate.

Din rezultatele analizei elementale EDX se observă:

- oxidarea depunerilor pe bază de cupru în timpul pulverizării în flacără.
- creșterea gradului de oxidare odată cu scăderea diametrului particulelor pulverizate.

Electrodul CuSchSF are un conținut de 11,17% masice de oxigen, în timp ce electrodul CuSchPF un conținut de 17,07 % masice. Gradul de oxidare al electrodului obținut prin pulverizarea pulberii de cupru este de 1,53 ori mai mare decât cel al electrodului obținut prin pulverizarea în flacără a sârmei de cupru.

Spectrele de difracție RX indică:

- prezența oxidului de cupru (I) în compoziția electrozilor de Cu-scheletat.
- înălțimea primului pic corespunzător Cu_2O oferă informații cantitative referitoare la gradul de oxidare a celor doi electrozi. S-a calculat că gradul de oxidare al electrodului CuSchPF este de 1,66 mai mare decât cel al electrodului CuSchSF, valoare comparabilă cu cea obținută din datele EDX.

Efectul de scheletare s-a apreciat prin determinarea unei mărimi caracteristice, **factorul de rugozitate R** , care reprezintă raportul dintre suprafața specifică a electrodului scheletat și cea a unui electrod teoretic plan. Factorul de rugozitate s-a determinat experimental prin metode electrochimice *in-situ* (voltametrie ciclică și spectroscopie electrochimică de impedanță), care permit determinarea unei mărimi direct proporționale cu suprafața.

Voltametrie ciclică: s-a aplicat prin înregistrarea voltamogramelor în domeniul de potențial în care are loc oxidarea Ni la $\text{Ni}(\text{OH})_2$ și determinarea cantității de electricitate asociate reacției de oxidare.

- s-a elaborat un model teoretic pentru calculul cantității de electricitate necesare oxidării unui electrod de nichel cu o suprafață perfect plană. Pe baza acestui model s-a evaluat $Q_{\text{Ni teoretic}} = 5,20 \text{ C m}^{-2}$.

- pentru factorul de rugozitate s-au calculat următoarele valori: **Ni lucios:** $R = 2.02$, **NiSch2SA-tip1:** $R = 265$, **NiSch2SA-tip2:** $R = 444$.

- între valorile R obținute și structura electrozilor scheletați observată prin SEM există o bună corelare.

Spectroscopia electrochimică de impedanță: permite determinarea capacității dublului strat, mărime direct proporțională cu suprafața electrochimic activă. Spectrele de impedanță au fost înregistrate pentru electrodul de Ni lucios și NiSch2SA-tip1.

- modelarea spectrelor de impedanță pentru reacția de degajare a hidrogenului s-a făcut pe baza circuitelor electrice echivalente acceptate în literatură, printr-o procedură Levenberg-Marquardt de fitare neliniară complexă. Pentru toate modelele utilizate, în locul capacității dublului strat s-a introdus elementul cu fază constantă CPE, deoarece descrie mai bine comportarea reală a electrozilor solizi.

- comportarea electrodului de Ni lucios se caracterizează prin apariția unui semicerc deformat în planul complex. Spectrele de impedanță obținute sunt bine aproximate de modelul R-CPE, constând din conexiunea în paralel a unui element cu fază constantă și a rezistenței la transfer de sarcină, legate în serie cu rezistența soluției de electrolit.

- pentru electrodul NiSch2SA-tip1, spectrele de impedanță indică apariția a două semicercuri suprapuse și deformate, cu un grad de deformare de circa 0,6, comportare caracteristică electrozilor cu suprafață specifică mare. În acest caz, cea mai bună fitare este dată de modelul lui Armstrong, care propune explicitarea impedanței faradaice a RDH sub

forma unei conexiuni în serie a rezistenței R_∞ cu conexiunea în paralel dintre R_p și o pseudo-capacitanță C_p .

▪ pe baza rezultatelor experimentale s-au determinat următoarele valori ale capacității dublului strat, respectiv a factorului de rugozitate:

$$\text{Ni lucios:} \quad C_{ds} = 8,42 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \quad R = 4,21,$$

$$\text{NiSch2SA-tip1:} \quad C_{ds} = 5,41 \cdot 10^{-3} \text{ F cm}^{-2} \quad R = 270.$$

▪ se remarcă existența unei bune concordanțe între valorile factorilor de rugozitate calculate pe baza celor două metode electrochimice utilizate.

Similar, s-a încercat aplicarea spectroscopiei de impedanță pentru determinarea factorului de rugozitate și în cazul electrodului CuSch1SA.

▪ rezultatele obținute pentru electrodul de Cu lucios sunt caracteristice pentru electrozii solizi pe care se determină frecvent valori ale gradului de deformare cuprinse între 0,8 – 0,9. De asemenea, valoarea factorului de rugozitate se încadrează în limitele acceptate.

▪ comportarea electrodului CuSch1SA este complet diferită, se remarcă apariția unei linii înclinate la 45° la frecvențe mici, caracteristică pentru situațiile în care, la valori mici ale frecvenței, devine importantă etapa de difuziune. Această diferență a fost atribuită prezenței Cu_2O în structura electrodului, reducerea acestuia decurgând concomitent cu reacția de degajare a hidrogenului.

▪ modelarea spectrelor de impedanță a furnizat următoarele rezultate:

$$\text{Cu lucios:} \quad C_{ds} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2} \quad R = 4,08$$

$$\text{CuSch1SA:} \quad C_{ds} = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2} \quad R = 11$$

▪ valoarea calculată pentru factorul de rugozitate ($R = 11$) este cu mult mai mică decât cea așteptată pentru electrozii schelețati. Discrepanța între gradul de scheletare observat prin microscopie electronică și valoarea R calculată prin impedanță poate fi atribuită prezenței oxidului de cupru (I).

▪ se constată că în cazul Cu scheletat tehnica impedanței nu poate fi aplicată cu rezultate satisfăcătoare pentru determinarea suprafeței specifice.

▪ spectrele de impedanță înregistrate comparativ pentru cei doi electrozi obținuți prin pulverizare termică în flacără, în regim potențiostatic, au permis calculul factorului de rugozitate, $R = 670$ pentru **CuSchPF** și $R = 770$ pentru **CuSchSF**. Valorile R sunt de două ori

mai mari decât cele obținute pentru electrozii de Ni scheletat obținuți prin pulverizare în arc electric.

Perspectivile de aplicare ale electrozilor scheletați preparați vizează utilizarea acestora drept electrozi activi în reacția de degajare a hidrogenului, reacții electroorganice, pile de combustie sau drept suporturi pentru senzori electrochimici.

Reacția de degajare a hidrogenului (RDH) pe electrozii de Ni scheletat preparați a fost investigată prin voltametrie liniară și spectroscopie electrochimică de impedanță.

Curbele de polarizare arată că:

- electrozii pe bază de Ni-scheletat sunt mult mai activi decât nichelul lucios față de reacția de degajare a hidrogenului.

- electrodul **NiSch2SA-tip1** este mai activ decât cel de **NiSch2SA-tip2**, concluzie care este în contradicție cu rezultatele furnizate de microscopia electronică și spectroscopia de impedanță, referitoare la morfologia suprafeței. Este de așteptat ca electrodul NiSch2SA-tip2, cu suprafață specifică mai mare să prezinte o activitate electrocatalitică crescută pentru RDH. Această comportare diferită se explică prin prezența în compoziția electrodului NiSch2SA-tip1 a Ti (6,4 % masice), care prezintă un efect catalitic.

S-au calculat valorile *parametrilor cinetici* (*b.* i_0 , i_0/R), pe baza dreptelor Tafel, pentru evaluarea activității electrocatalitice a electrozilor de Ni-scheletat. Se observă că:

- activitatea electrocatalitică a electrozilor de Ni scheletat este mult mai mare decât a nichelului lucios, în ciuda valorilor mari ale pantei Tafel, datorită valorilor mai mari ale densității curentului de schimb (i_0).

- pentru electrodul de Ni lucios panta dreptei Tafel este apropiată de valoarea teoretică de 118 mV decadă⁻¹, iar valorile parametrilor cinetici sunt în bună concordanță cu valorile obținute de alți autori, $i_0 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

- în cazul electrozilor NiSch2SA-tip1 și NiSch2SA-tip2 valorile pantei dreptei Tafel sunt mari și se situează în jurul valorii de 280, respectiv 160 mV decadă⁻¹, fapt raportat și de alți autori în cazul electrozilor poroși, pentru care se înregistrează creșterea sau chiar dublarea valorii pantei Tafel.

- pentru electrodul NiSch2SA-tip1 valoarea pantei dreptei Tafel este comparabilă cu valoarea obținută pentru electrozi Ni-Al preparați prin sinterizarea Ni-Raney (50% Ni și 50% Al) sau prin alierea Ni-Raney cu pulbere de nichel. dar este mai mare decât valorile obținute în

cazul electrozilor preparați prin depunere electrochimică compozită sau prin pulverizare cu plasmă la presiune joasă.

- valoarea densității curentului de schimb real i_0/R (raportat la suprafață) pentru electrodul NiSch2SA-tip1 este de 5-10 ori mai mare decât cele menționate în datele de literatură.

- prezența Ti în cazul electrozilor NiSch2SA-tip1 are ca efect creșterea accentuată a activității catalitice intrinseci, deoarece valoarea i_0/R este de 15 ori mai mare față de electrodul de nichel lucios

- electrodul NiSch2SA-tip1, deși prezintă valori mari ale pantei b , este electrocatalitic activ datorită valorilor ridicate ale densității curentului de schimb, i_0 .

- pentru electrodul NiSch2SA-tip2, valorile parametrilor cinetici sunt comparabile cu cele raportate pentru electrozi Ni-Al obținuți prin presarea pulberilor de Ni și Al sau prin pulverizarea termică în arc electric.

- densitatea curentului de schimb real pentru NiSch2SA-tip2 este de același ordin de mărime ca și pentru Ni lucios, creșterea activității catalitice față de RDH fiind un simplu efect al creșterii suprafeței reale a electrozilor.

Studiul **influenței temperaturii asupra suprapotențialului RDH** arată pentru:

Electrodul de Ni lucios:

- creșterea valorilor b și i_0 cu creșterea temperaturii.
- neconcordanța valorilor suprapotențialelor determinate experimental, față de cele calculate pe baza relației Butler-Volmer, care are la bază creșterea căderii ohmice în soluție la densități de curent mari,

- valori de $66,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru energia de activare aparentă (ΔH^{app}) calculată pe baza datelor experimentale, în concordanță cu datele de literatură .

Electrodul NiSch2SA-tip1:

- creșterea activității catalitice cu creșterea temperaturii.
- menținerea constantă a valorilor pantei drepte Tafel la creșterea temperaturii.
- creșterea valorilor densității curentului de schimb cu creșterea temperaturii, ceea ce echivalează cu o îmbunătățire a activității catalitice.

- reducerea accentuată a suprapotențialului cu creșterea temperaturii prin modificarea celor doi parametri cinetici.

- energia de activare determinată, $\Delta H^{0\#} = 19,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, este cu mult mai mică decât energia de activare aparentă pe nichel lucios sau pe Ni-Raney ($28,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) și comparabilă cu valoarea obținută pentru un electrod pe bază de Ni/TiH_x ($11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), indicând faptul că pe electrodul de Ni-scheletat reacția de degajare a hidrogenului decurge cu ușurință mai mare, datorită efectului catalitic al Ti.

Studiul RDH pe electrodul NiSch2SA-tip1 prin *spectroscopie de impedanță* relevă că:

- valorile capacității dublului strat pentru electrodul NiSch2SA-tip1 scad moderat la creșterea suprapotențialului, fenomen datorat acumulării treptate a bulelor de H₂ în pori și care afectează astfel suprafața electrochimic activă a electrodului, deci și capacitatea dublului strat.
- scăderea valorii rezistenței la transfer de sarcină la creșterea suprapotențialului.
- dependența $\log[1/(R_{\infty} + R_p)] = f(\eta)$ este o dreaptă cu panta egală cu inversa pantei Tafel.

Pe baza proprietăților electrochimice se poate afirma că electrozii scheletați prezintă interes practic în procese de electrod în care reacția utilă este degajarea hidrogenului, cu aplicabilitate în electroliza apei și a clorurilor alcaline.

O altă posibilitate de aplicare a electrozilor scheletați obținuți se referă la utilizarea acestora pentru realizarea unui **electrod indicator pe bază de Ni-scheletat-PANI pentru detecția anionilor**.

Pentru etapa de obținere a electrodului modificat prin electropolimerizarea anilinei în mediu acid se observă că:

- se obține un film polimeric, de culoare diferită (electrocromism) în funcție de condițiile de lucru – de la galben - verde până la violet închis.
- începând de la potențialul inițial de $-0,200 \text{ V/ESC}$, prin deplasarea acestuia spre valori mai pozitive, începe procesul de dizolvare a Ni până la atingerea curentului critic și instalarea stării de pasivitate. După instalarea stării de pasivitate nu se mai obține picul de dizolvare a nichelului la următoarele baleieri a domeniului de potențial.
- domeniul de lucru este limitat în sens anodic de degajarea oxigenului începând cu potențialul de $1,2 \text{ V/ESC}$.
- oxidarea anilinei pe electrodul modificat începe la un potențial $E = +0,800 \text{ V/ESC}$.
- alura voltamogramelor ciclice este similară cu cele raportate în literatură pentru electrodul de platină.

- culoarea polimerului obținut pe electrodul de lucru este verde deschis la primele cicluri și tinde spre verde închis după mai multe ciclări, datorită formării produșilor cu stare de oxidare avansată.

- prin îngustarea domeniului de ciclare se evită obținerea produșilor secundari și degradarea polimerului.

Analiza elementală EDX a filmului polimeric arată:

- un raport C/N de aproximativ 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei,
- un grad de dopare cuprins între 0,53 - 0,62 (raportul S/N), care confirmă că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare.

Morfologia peliculei de polianilină depusă, observată prin **microscopie electronică**, indică formarea unui film continuu, aderent, cu o structură granulară, poroasă.

Analiza difractometrică de raze X indică o structură cristalină a filmul de polianilină.

Utilizarea electrodului modificat Ni-scheletat-PANI drept electrod indicator pentru anioni se bazează pe proprietățile schimbătoare de ioni ale filmului de polianilină.

Pe baza **măsurătorile potențimetrice** efectuate s-au stabilit următoarele:

- electrodul modificat Ni-scheletat-PANI poate fi folosit drept electrod indicator, prezentând o dependență liniară a potențialului funcție de logaritmul concentrației anionului din soluție, pentru: anioni clorură în domeniul de concentrații de 10^{-1} - $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, anioni iodură în domeniul de concentrații 10^{-1} - 10^{-5} mol L⁻¹, respectiv anioni sulfat în domeniul de concentrații 10^{-1} - 10^{-4} mol L⁻¹.

- stabilitatea electrodului modificat este corespunzătoare pe o perioadă de trei luni. Rezultatele experimentale indică menținerea intervalului de detecție și o ușoară modificare a pantei curbelor potențimetrice de calibrare pentru cei trei anioni în intervalul de timp studiat.

- valoarea constantei de selectivitate $K_{Cl,I}$ calculată prin metoda soluțiilor separate este cuprinsă în intervalul 1,66 – 3,09.

Electrodul Ni-scheletat-PANI prezintă următoarele avantaje:

- se prepară ușor, în condiții reproductibile,
- prezintă aderență sporită a filmului de polianilină, datorită scheletării substratului,
- substratul neconvențional utilizat este mai avantajos din punct de vedere economic decât substraturile convenționale (Pt, Au),
- prezintă stabilitate în timp (3 luni).

BIBLIOGRAFIE

1. www.platinum.matthey.com
2. B.E.Conway, G.Jerkiewicz, *Proc. – Electrochem. Soc.*, Hydrogen at Surface and Interfaces, 2000-16 (2000), 1-11.
3. V.Plzak, H.Wendt, *Chem.-Ing.-Tech.*, 58 (1986) 415-417.
4. K.Lohrberg, H.Wüllenweber, J.Müller, P 2829901.6, 1980.
5. K.Lohrberg, P.Kohl, *Elchim. Acta*, 29 (1984) 1557-1561.
6. P.Los, A.Rami, A.Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 135-140.
7. J.Divisek, H.Schmitz, DE 3743354.7.
8. J.Divisek, J.Mergel, DE 2914094.1-41, 1983.
9. L.Chen, A.Lasia, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3214-3219.
10. R.P.Simpraga, B.E.Conway, *Elchim. Acta*, 43 (1998) 3045-3058.
11. C.Hitz, A.Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 213-222.
12. H.Ezaki, T.Nambu, M.Morinaga, M.Udaka, K.Kawasaki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 877-881.
13. S.Tanaka, N.Hirose, T.Tanaki, Y.H.Ogata, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 47-53.
14. P.Los, A.Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 333 (1992) 115-125.
15. A.C.Chialvo, M.R.Gennero de Chialvo, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 440-445.
16. C.A.Marozzi, A.C.Chialvo, *Elchim. Acta*, 45 (2000) 2111-2120.
17. C.A.Marozzi, A.C.Chialvo, *Elchim. Acta*, 46 (2001) 861-866.
18. J.Divisek, P.Malinowski, J.Mergel, H.Schmitz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13 (1988) 141-150.
19. Th.Borucinski, S.Rausch, H.Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 1031-1038.
20. S.Rausch, H.Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 1025-1030.
21. L.Chen, A.Lasia, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3321-3328.
22. M.J. de Giz, J.P.C.Silva, M.Ferreira, S.A.S.Machado, E.A.Ticianelli, L.A.Avaca, E.R.Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17 (1992) 725-729.
23. J.Balej, J.Divisek, H.Schmitz, J.Mergel, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 705-710.
24. M.B.F.Santos, E.Peres da Silva, R.Andrade Jr., J.A.F.Dias, *Elchim. Acta*, 37 (1992) 29-32.

25. M.J. de Giz, S.A.S.Machado, L.A.Avaca, E.R.Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 973-977.
26. J.Balej, J.Divisek, H.Schmitz, J.Mergel, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 711-716.
27. M.M.Jaksič, *Int. J. Hydrogen Energy* 12 (1987) 727-752
28. J.Divisek, H.Schmitz, J.Balej, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 519-530.
29. I.Arul Raj, K.I.Vasu, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 32-38.
30. B.E.Conway, L.Bai, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11 (1986) 533-540.
31. J.M.Jaksič, M.J.Vojnovič, N.V.Krstajič, *Elchim. Acta*, 45 (2000) 4151-4158.
32. H.B.Suffredini, J.L.Cerne, F.C.Crnkovic, S.A.S.Machado, L.A.Avaca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 415-423.
33. N.V.Krstajič, S.Burojevič, Lj.M.Vracar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 635-641.
34. T.Burchardt, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 627-634.
35. A.Stephen, D.Kalpana, M.V.Ananth, V.Ravichandran, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 1059-1066.
36. M.J. de Giz, S.C.Bento, E.R.Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 621-626.
37. R.Karimi Shervedani, A.Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 979-986.
38. Y.Oda, H.Otouma, E.Endoh, UK 2015032 A, 1979
39. E.Endoh, H.Otouma, T.Morimoto, Y.Oda, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 473-479.
40. Y.Choquette, H.Menard, L.Brossard, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14 (1989) 637-642.
41. Y.Choquette, H.Menard, L.Brossard, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15 (1990) 21-26.
42. M.Okido, J.K.Depo, G.A.Capuano, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 127-133.
43. S.Pushpavanam, M.Pushpavanam, S.R.Natarajan, K.C.Narasimhan, S.Chinnasamy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 18 (1993) 277-281.
44. H.J.Miao, D.L.Piron, *Elchim. Acta*, 38 (1993) 1079-1085.
45. J.Fournier, D.Miousse, J.G.Legoux, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 519-528.
46. D.E.Hall, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 107-115.
47. H.Kronberger, Ch.Fabjan, G.Frithum, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991) 219-221.
48. P.Fabian, DE 3218429.8-45, 1987.
49. G.Schiller, V.Borck, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17 (1992) 261-273.
50. D.Miousse, A.Lasia, V.Borck, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 592-602.

51. G.Schiller, R.Henne, V.Borck, *J. Thermal Spray Technology*, 4 No. 2 (1995) 185-194.
52. S.Sotiropoulos, I.J.Brown, G.Akay, E.Lester, *Materials Letters*, 35 (1998) 383-391.
53. I.J.Brown, D.Clift, S.Sotiropoulos, *Materials Research Bulletin*, 34 (1999) 1055-1064.
54. I.J.Brown, S.Sotiropoulos, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 107-111.
55. I.J.Brown, S.Sotiropoulos, *Elchim. Acta*, 46 (2001) 2711-2720.
56. S.Tanaka, N.Hirose, T.Tanaki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 481-485.
57. S.Tanaka, N.Hirose, T.Tanaki, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2477-2480.
58. U.Birkenstock, R.Holm, B.Reinfandt, S.Storp, *J. Catalysis*, 93 (1985) 55-67.
59. J.Freel, S.D.Robertson, R.B.Anderson, *J. Catalysis*, 18 (1970) 243.
60. S.D.Robertson, J.Freel, R.B.Anderson, *J. Catalysis*, 24 (1972) 130-145.
61. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Springer Verlag, Berlin, 1992.
62. J.Freel, W.J.M.Pieters, R.B.Anderson, *J. Catalysis*, 16 (1970) 281-291.
63. S.Tanaka, N.Hirose, T.Tanaki, Y.Ogata, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2242-2245.
64. Y.Choquette, L.Brossard, H.Menard, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 855-863.
65. A.T.Kuhn, *Technique in Electrochemistry, Corrosion and Metal Finishing – A Handbook*, John Wiley & Sons Ltd., 1987
66. S.L.Flegler, J.W.Heckman Jr., Karen L.Klomprens. *Elektronenmikroskopie. Grundlagen-Methoden-Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford, 1995.
67. J.R.Davis, *ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures*. 1998.
68. K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury, R. L. Myklebust and C. E. Fiori, *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*, NBS Special Publication 604, Washington, 1981.
69. J. C. Russ, G. C. Baerwaldt, W. R. McMillan, *X-Ray Spectrom.* 5 (1976), 212-222.
70. J. J. McCarthy, M. W. Ales, D. J. McMillan, *Microbeam Analysis*, 1990, 79-84.
71. Ch. E. Lyman et al., *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy, a Laboratory Workbook*, Plenum Press, New York, 1990.
72. H. J. Hunger, *Werkstoff-analytische Verfahren*. Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig-Stuttgart, 1995.
73. F. Hahn, B. Beden, M. J. Croissant, C. Lamy, *Elchim. Acta*, 31 (1986) 335-342.
74. S.A.S.Machado, L.Avaca, *Elchim. Acta*, 39 (1994) 1385-1391.

75. S.Rausch, H.Wendt, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2852-2862.
76. C.Gabrielli, *Use and Application of Electrochemical Impedance Techniques*, Technical Report 24, Solartron Instruments, Farnborough, 1997.
77. H.D. Steffens, W. Brandl and M. Gramlich, *J. Jpn. Therm. Spray. Soc.*, 29, No.4, (1992) 178.
78. R.B.Heimann, *Plasma spray coating: principles and application*, Weinheim, New York, Cambridge, VCH, 1996.
79. G.Reiners, H.Kreye, R.Schwetzke, *Proceedings on the 15th Thermal Spray Conference*, 25-29 May 1998, Nice, France, 629-634.
80. I.Gedzevičius, A.V.Valiulis, *Materials Science*, 9 (2003) 1392-1320.
81. N.Vaszilcsin, M.Nemeş, W.Brandl, **A.Kellenberger**, A.Iovi, Journee d'electrochimie 2001, Marrakech, Maroc, 5 - 8 June 2001, CA5 – 20.
82. X.Wang, J.Heberlein, E.Pfender, W.Gerberich, *J.Thermal Spray Technology*, 8 No. 4 (1999) 565-575.
83. H.S.Rondeau U.S. Patent 4.027.367, 1977.
84. <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>
85. C.J.Li, Y.He, A.Ohmori, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25-29 May 1998, Nice, France, 717-722.
86. H.Zhang, *Int. J.Heat and Mass Transfer*, 42 (1999) 2499-2508.
87. M.Fukumoto, Y.Huang, *J.Thermal Spray Technology*, 8 No. 3 (1999) 427-432.
88. N.A.Hussary, J.V.R Heberlein, *J.Thermal Spray Technology*, 10 No. 4 (2001) 604-610.
89. A.P.Newbery, B.Cantor, R.M.Jordan, A.R.E.Singer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27 (1992) 915-918.
90. S.C.Deevi, V.K.Sikka, C.J.Swindeman, R.D.Seals, *J.Thermal Spray Technology*, 6 No. 3 (1997) 335-344.
91. S.Kuroda, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25-29 May 1998, Nice, France, 539-550.
92. H.-D.Steffens, K.Nassenstein, *Journal of Thermal Spray Technology*, 8 (1999) 454-460.
93. N.Vaszilcsin, W.Brandl, **A.Kellenberger**, D.Toma, *Chem.Bull "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 43 No. 57 (1998) 330-339.

94. N.Vaszilcsin, W.Brandl, **A.Kellenberger**, *J. Chem. Tech. and Metallurgy*, vol. XXXV (2000) 65-72.
95. N.Vaszilcsin, W.Brandl, **A.Kellenberger**, Journées d'Electrochimie 2001, Marrakech, Maroc, 5-8 iunie, 2001, CA5 – 19.
96. C.Liteanu, E.Hopârtean, *Chimie Analitică Cantitativă – Volumetria*, Ediția a VI-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
97. C. Păcurariu, *Cinetică Chimică*, Editura Politehnica, Timișoara, 2003.
98. M.Dmochowska, A.Czerwinski, *J. Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 16-23.
99. A.N.Correia, S.A.S.Machado, *Elchim. Acta*, 43 (1998) 367-373.
100. D.E.Harrington, B.E.Conway, *Elchim. Acta*, 32 (1987) 1703-1712.
101. R.D.Armstrong, M.Henderson, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem*, 39 (1972) 81-90.
102. www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm
103. W.H.Mulder, J.H.Sluyters, T.Pajkossy, L.Nyikos, *J. Electroanal. Chem* 285 (1990) 103-115.
104. C.Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report No. 004/83, Solartron Instruments, Farnborough, 1998.
105. A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
106. L.Oniciu, L.Mureșan, *Electrochimie aplicată*, Editura Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 1998.
107. V.V.Sobolev, J.M.Guilemany, *J. Thermal Spray Technology*, 8 No. 4 (1999) 523-530.
108. **A.Kellenberger**, W.Brandl, N.Vaszilcsin, A.Iovi, 53rd Annual ISE Meeting 2002, Düsseldorf, Germania, 15-20 septembrie, 2002, 255.
109. **A.Kellenberger**, W.Brandl, N.Vaszilcsin, A.Iovi, IOM Materials Congress 2002, Londra, Anglia, 9-11 aprilie 2002.
110. Y.Choquette, L.Brossard, A.Lasia, H.Menard, *Elchim. Acta*, 35 (1991) 1251-1256.
111. Y.Choquette, L.Brossard, A.Lasia, H.Menard, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1723-1730.
112. E.Endoh, H.Otouma, T.Morimoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13 (1988) 207-213.

113. G.Sheela, M.Pushpavanam, S.Pushpavanam, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 627-633.
114. T.Burchard, V.Hansen, T.Valand, *Elchim. Acta*, 46 (2001) 2761-2766.
115. I.Paseka, *Elchim. Acta*, 40 (1995) 1633-1640.
116. I.Paseka, *Elchim. Acta*, 44 (1999) 4551-4558.
117. I.Paseka, *Elchim. Acta*, 47 (2001) 921-931.
118. A.B.Yuan, N.X.Xu, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 245-250.
119. M.J. de Giz, G.Tremiliosi-Filho, E.R.Gonzalez, S.Srinivasan, A.J.Appleby, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (1995) 423-427.
120. W.Hu, Y.Zhang, D.Song, Z.Zhou, Y.Wang, *Materials Chemistry and Physics*, 41 (1995) 141-145.
121. T.Kenjo, *Elchim. Acta*, 31 (1986) 1617-1623.
122. T.Kenjo, *Elchim. Acta*, 33 (1988) 41-46.
123. N.V.Krstajič, B.N.Grgur, M.Zdujič, M.V.Vojnovič, M.M.Jaksič, *J. of Alloy and Compounds*, 257 (1997) 245-252.
124. J.Panek, A.Serek, A.Budniok, E.Rowinski, E.Lagiewka, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 169-175.
125. A.Lasia, A.Rami, *J. Electroanal. Chem.*, 294 (1990) 123-141.
126. N.Krstajič, M.Popovič, B.Grgur, M.Vojnovič, D.Sepa, *J. Electroanal. Chem.*, 512 (2001) 16-26.
127. A.Rami, A.Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 376-382.
128. D.Dobos, *Electrochemical Data – A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities*, Elsevier Publishing, Amsterdam, New York, 1975.
129. N.Vaszilcsin, *Noțiuni de electrochimie*, Editura Politehnica. Timișoara, 2004.
130. K.J.Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
131. N.Krstajič, M.Popovič, B.Grgur, M.Vojnovič, D.Sepa, *J. Electroanal. Chem.*, 512 (2001) 27-35.
132. T.J.Schmidt, P.N.Ross Jr., N.M.Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, 524-525 (2002) 252-260.
133. N.Vaszilcsin, M.Nemes, M.Birzescu, L.Noslopi, *Glasnik He i Teh. RS*, 40 (1998) 1.

134. N. Pleșu, **A. Kellenberger**, N. Vaszilcsin, I. Manoviciu, *Chem. Bull. „Politehnica” Timișoara*, 45(59), (2000) 198.
135. M. Vilcsnik, M. Žigon, M. Župan, A. Šebenik, *Acta Chim. Slov.*, 45(2), (1998) 173.
136. N. Plesu, I. Taranu, M. Kerekes, *Rev. Chim-Bucharest*, 76 (3), (2001) 101.
137. N. Plesu, **A. Kellenberger**, N. Vaszilcsin and I. Manoviciu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2003) 000-000, sub tipar.
138. D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, *Synthetic Met.*, 58 (1993) 309.
139. T. Vișan – coordonator, *Electrochimie și Coroziune pentru doctoranzii ELCOR, Vol 1*, Editura Printech, București, 2002.
140. Y.T. Kim, H. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) L71.
141. **A. Kellenberger**, N. Vaszilcsin, N. Plesu, I. Manoviciu, *Annals of West University of Timisoara, Series Chemistry*, 12(3), (2003) 575-588.
142. **A. Kellenberger**, W. Brandl, N. Vaszilcsin, N. Plesu, PHYSICAL CHEMISTRY 2004, 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 21 – 23 September, 2004, (volum în curs de apariție).
143. W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82 (1986) 2385.
144. H.S. Nalwa, *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, vol. 2, Ed. John Wiley & Sons Ltd. 1997, 503.
145. H.S. Nalwa, *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, vol. 3, Ed. John Wiley & Sons Ltd., 1997, 183.
146. Y. Cao, S. Li, Z. Xue, D. Guo, *Synthetic Met.*, 16 (1986) 305.
147. J.P. Pouget, M. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24 (1991) 779.
148. W. Luzny, M. Sniechowski, J. Laska, *Synthetic Met.*, 126 (2002) 27.
149. A.A. Sayed, M.K. Dinesan, *Analyst*, 117 (1992) 61.
150. G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow Publishing Co. Ltd., England, 1970.
151. N. Plesu, **A. Kellenberger**, N. Vaszilcsin, W. Brandl, PHYSICAL CHEMISTRY 2004, 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 21 – 23 September, 2004, (volum în curs de apariție).