ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Венеция Николаева Гарова

АНОДНО ПОВЕДЕНИЕ НА ЦИНК

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.1. Физически науки

(Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)

Научни ръководители: доц. д-р Ваня Лилова
доц. д-р инж. Йорданка Трифонова

Научно жури:
1. доц. д-р Ружа Харизанова – председател, рецензент
2. проф. дфн Дориана Малиновска - рецензент
3. проф. д-р Димана Назърова
4. проф. д-р Виктория Виткова
5. доц. д-р Светослав Колев

София, 2025

Дисертационният труд е написан на 141 страници, съдържа 76 фигури и 2 таблици. Цитирани са 227 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 07.01.2025 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 16.04.2025 г. от 11 часа в зала 301, сграда „А” на ХТМУ.
Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Увод

Изучаването на анодното поведение на цинка представлява голям интерес поради употребата му за аноди на батерии, за галванично нанасяне на антикорозионни покрития, корозионна защита на стомана, за производство на чисти цинкови соли, за производство на наночастици с контролирана форма и размер, за създаване на фотокаталитици, суперкондензатори, газови сензори, за получаване на водород чрез фотокаталитичен сплитинг на вода, за импланти в хирургията и биоразградими структури, биосензори, фотодиоди, шотки диоди и други практически цели. В някои от случаите, формирането на устойчив аноден слой върху повърхността на електрода пречи на правилната му употреба. За да се избегне това се използват специални покрития или електролити. Тези случаи няма да бъдат обект на нашите разглеждания.

Обобщение

Образуването на слоеве при анодна поляризация на цинк протича на два етапа. Първоначално повърхността, която е изложена на формиращия електролит се разтваря електрохимически, след което продуктите, получени вследствие на това разтваряне се отлагат върху повърхността на метала. Разтварянето, а оттам и получените анодни слоеве зависят от кристалографската равнина, изложена към разтвора. Факторите, определящи кинетиката на образуване на филма са вида и концентрацията на електролита, приложеното напрежение, плътността на протичащия ток и температурата, при която протича процеса. В някои случаи кинетиката зависи дори и от положението на повърхността на електрода спрямо повърхността на електролита.

Слоевете, получени вследствие на анодната поляризация на цинка показват голямо разнообразие от гледна точка на химическия си състав. Освен оксиди се получават оксалати, хромати, флуориди, силикати, карбонати, хидроксиди, сулфиди, борати, смеси от горепосочените вещества и дори слоеве, чиито състав не може да се определи. Химическият състав на анодните филми зависи преди всичко от вида на използвания електролит.

В морфологията на получените покрития се наблюдава още по-голямо разнообразие. Получават се порести филми, пластинчати структури, клетъчни структури, масиви от иглоподобни образувания, карфиолоподобни структури, нанопръти, паяжинни структури, двойни слоеве, йерархически структури, подобни на цветя и подобни на слънчогледи структури, полянки и много други. Главните фактори, определящи морфологията на слоевете, са вида и концентрацията на формиращия електролит. Освен това, роля играят и плътността на тока, приложеното напрежение, температурата,

продължителността на процеса, предварителната подготовка на повърхността и хидродинамичните условия.

Освен анодни покрития, при анодна поляризация на цинк могат да бъдат получени наночастици, наножички, структури с прорезни пори, нанолистчета, глобули, нанолюспи и други с различни размери в зависимост от условията на анодната поляризация (вид и концентрация на електролита, плътност на тока, напрежение, температура и хидродинамични условия).

Голямото разнообразие на химическия състав и морфология на анодните филми върху цинк определя големите възможности за приложението им като фотокаталитици, за газови сензори, суперкондензатори, слънчеви батерии и други.

Цел и задачи на дисертацията

Основната цел на дисертацията е изследване на анодното поведение на цинк във водно боратни електролити и водни разтвори на натриева основа и характеризиране на получените слоеве.

За постигане на поставената цел изследванията са насочени към решаване на следните основни задачи:

- Изследване на зависимостта на кинетиката на анодното поведение на цинка във водно боратни електролити и водни разтвори на натриева основа в зависимост от плътността на тока, състава и концентрацията на формиращия електролит и температурата, при която протича процесът.
- Изследване на получените слоеве чрез:
  - рентгенова дифрактометрия;
  - отражателна инфрачервена спектроскопия;
  - микрораманова спектроскопия;
  - рентгенова фотоелектронна спектроскопия;
  - сканираща електронна микроскопия;
  - енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия;
  - атомно силова микроскопия.
- Изследване на разтварянето с помощта на оптическа емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма.

1. Експериментална част

1.1. Материали и работни условия

1.1.1. Използвани електроди

В експеримента са използвани два вида електроди: обемни и такива, изработени от цинково фолио.

Първият вид електроди са изготвени чрез разтапяне на цинк (чза) в запоена, евакуирана ампула от кварцово стъкло при температура около 700°C. След това, стопилката е шоково охладена при температура около 0°C. Полученият по този начин цинков прът е нарязан на цилиндрични парчета. Всички повърхности с изключение на работната, която е с площ 0.8cm^2, са изолирани с дебел слой епоксидна смола. Към основата противоположна на работната повърхност е запоен дебел меден проводник, служещ за пропускане на ток, както и за закрепване и позициониране на работния електрод в клетката. Непокритата повърхност е третирана с шкурки с различна повърхност (до 2000), след което е механично полирана с диамантени пасти с размери до 0.5µm. След това електродите са измити с неутрален детергент и двойно дестилирана вода.

Вторият вид електроди с работна площ 2cm^2 са изрязани от цинково фолио (Alfa Aesar, с дебелина 0.25mm и чистота 99.98%). Работната повърхност е обезмаслена с 2% нитал (алкохолен разтвор на азотна киселина), след което е електрополирана в спиртен разтвор на ортофосфорна киселина за 20 минути при 20V и 5°C.

1.1.2. Условия за образуване на анодния слой

Анодната поляризация на цинка в галваностатичен режим е изучавана от много малък брой автори. Вероятно това се дължи на факта, че обикновено при опити цинкът да бъде анодиран при постоянна плътност на тока се появяват индукционни периоди, като тяхната кинетика се различава от наблюдаваните при другите вентилни метали. Ние успяхме да открием единствен труд, в който се използва този режим, но в него кинетиката не е детайлно изучена. Използваната плътност на тока е 10mAcm^{-2}, използван е 1M разтвор на натриева основа, като продължителността на процеса е винаги 10 минути. Усилията в този труд са съсредоточени върху изучаването на получения слой и неговата проводимост (порьозен слой и p-проводимост).

Нашата група е изследвала детайлно кинетиката на анодиране на цинка в 3 електролита: водни разтвори на оксалова киселина с различни концентрации, водно-боратни електролити и водни разтвори на натриева основа. Опитите за постигане на

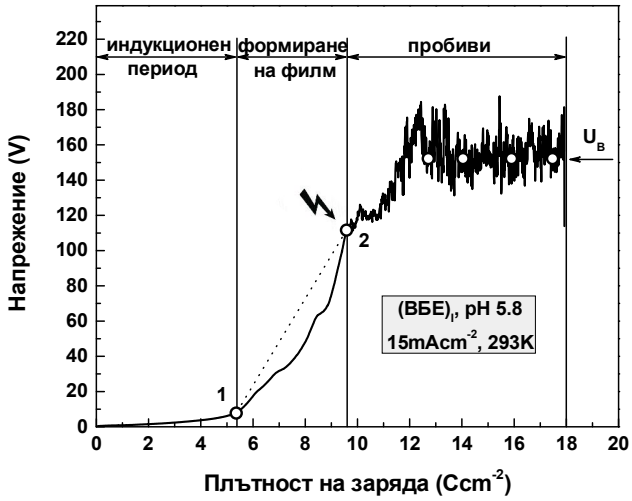
високи напрежения във водни разтвори на K_3PO_4 и K_2CO_3, както и в разтвор на амониев салицилат в диметил формамид бяха неуспешни.

Поляризацията на описаните по-горе електроди е извършена в двуелектродна клетка с обем 330ml и златен катод. Процесът е провеждан в галваностатичен режим при постоянна температура (10, 15, 20, 25 и 30°C за изследванията, проведени във водно боратни електролити или е варирана между 5 и 63°C за изследванията, проведени във водни разтвори на натриева основа). Продължителността на поляризацията е в зависимост от скоростта на процеса до 60 минути, съпроводена от едновременно измерване на формиращото напрежение. Кинетичните криви са получени с помощта на компютризирана система, базирана на дигитален мултиметър Peaktech 4000. За работни електролити са използвани водно боратни електролити (ВБЕ), изготвени от водни разтвори на борна киселина (0.1 ÷ 3.0 тегловни % H_3BO_3) или водни разтвори на натриева основа с концентрации вариращи между 0.001M и 0.08M. Стойностите на pH на водно боратните разтвори (pH = 5.8, 7 и 8.2) са нагласявани чрез добавяне на NaOH $(ВБЕ)_I$ или NH_4OH $(ВБЕ)_{II}$. Приложените плътности на тока (j) са в интервала от 5 до 60mAcm^{-2} за водно боратните електролити и от 5 до 35mAcm^{-2} за водните разтвори на натриева основа. Електролитите не са разбърквани за да се избегнат хидродинамичните ефекти. За някои от експериментите са използвани допълнителни образци, чието изготвяне е описано допълнително.

1.2. Анодна поляризация на цинк във водно боратни електролити

1.2.1. Етапи на формиране на филма

Галваностатичният режим дава възможност да се представи кинетиката на процеса като зависимост на формиращото напрежение от плътността на преминалото количество електрически заряд. Тази плътност на заряда от своя страна може да бъде получена като времето от началото на процеса се умножи по плътността на тока. Една типична кинетична крива за анодна поляризация на цинк във $(ВБЕ)_I$ е представена на фиг. 1. На тази кинетична крива се наблюдават три области: индукционен период, формиране на филм и пробиви. По време на индукционния период (τ_{ind}) се наблюдава много слаба промяна на формиращото напрежение. След като премине известно количество плътност на заряда, индукционния период приключва (точка 1). След това започва бързо нарастване на формиращото напрежение (U_f). Това продължава до появата на първия пробив (точка 2). Наблюдаваните осцилации на U_f продължават с нарастващи стойности до достигане на относително постоянна стойност. Усредената постоянна стойност на напрежението се определя като пробивно напрежение (U_B).



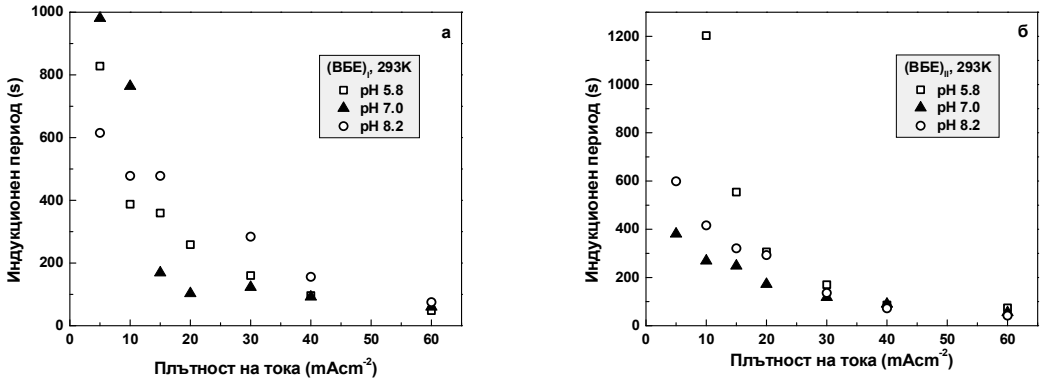
Фиг. 1. Типична кинетична крива за Zn поляризиран в 3 тегловни % воден разтвор на H_3BO_3+NaOH (pH 5.8, 15mAcm^{-2}).

1.2.1.1. Продължителност на индукционните периоди

Експериментите показват, че продължителността на индукционните периоди зависи от три основни фактора: плътността на тока, концентрацията на формиращия електролит и температурата на процеса. Наблюдаваните зависимости са описани по-долу.

1.2.1.1.1. Влияние на плътността на тока

Зависимостите на продължителността на индукционния период от плътността на тока $\tau_{ind}(j)$ за $(ВБЕ)_I$ и $(ВБЕ)_{II}$, изготвени с 3 тегловни % H_3BO_3 са представени на фиг. 2.



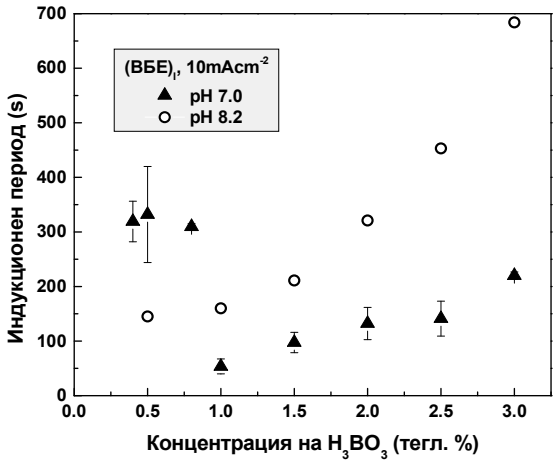
Фиг. 2. Зависимост на продължителността на индукционния период (τ_{ind}) от плътността на тока за а) $(ВБЕ)_I$ и б) $(ВБЕ)_{II}$.

Фигура 2 показва, че продължителността на индукционните периоди намалява с нарастването на плътността на тока, което е типично за вентилните метали. И за двата

електролита, изготвени с NaOH и NH_4OH изглежда, че продължителността на индукционните периоди е по-малка за pH = 7 и разликата в продължителностите е практически пренебрежима за високите стойности на плътността на тока. По-краткия индукционен период може да се дължи на по-слабото разтваряне на слоя при неутрални pH. Вижда се, че вида на основата (т.е. NaOH или NH_4OH) не влияе значително върху продължителността τ_{ind}. Тъй като не е установена съществена разлика в анодното поведение на цинка във $(ВБЕ)_I$ и $(ВБЕ)_{II}$, по-нататъшните изследвания са извършени предимно в разтвори, изготвени с добавянето само на NaOH, т.е. $(ВБЕ)_I$.

1.2.1.1.2. Зависимост на τ_{ind} от концентрацията на формиращия електролит

Експериментите показват, че pH на електролита силно влияе върху зависимостта на τ_{ind} от концентрацията. Тази зависимост е представена на фиг. 3. На тази фигура експериментите за оценка на продължителността на индукционния период са повтаряни 5 пъти за да бъде оценен доверителният интервал за разтворите с pH 7, докато за другите разтвори (pH 8.2) това не бе необходимо, тъй като зависимостта е съвършено ясна.



Фиг. 3. Зависимост на продължителността на индукционния период от концентрацията на формиращия електролит за цинк поляризиран във $(ВБЕ)_I$ с pH 7 и pH 8.2 с плътност на тока $10mAcm^{-2}$.

Фигура 3 показва, че продължителността τ_{ind} нараства непрекъснато за концентрации по-високи от 1 тегловен % H_3BO_3 (и за двата разтвора). Този ефект е типичен за вентилните метали и може да се обясни с нарастване на скоростта на разтваряне на слоя с нарастване на концентрацията на формиращия електролит.

Изненадващо, при концентрации по-ниски от 1 тегловен % H_3BO_3 (за разтвори с pH 7), индукционният период рязко нараства и при 0.1 тегловни % H_3BO_3 до нарастване на

напрежението не се достига (т.е. $\tau_{ind} \rightarrow \infty$). Този факт вероятно се дължи на изравняване на скоростта на нарастване на филма и разтварянето му. Острото нарастване на τ_{ind} може да се обясни с това, че покриването на субстрата с непроводящ слой се затруднява вследствие на механизма, който се наблюдава при анодирането на цинк във водни разтвори на оксалова киселина. За разтворите с pH 8.2, зависимостта е подобна на тази за pH 7, но без рязкото нарастване на τ_{ind} за концентрации по-ниски от 1 тегловен % H_3BO_3. При тези концентрации се наблюдава забавяне на намаляването на продължителността на индукционния период. Оказа се невъзможно да се определи зависимост на продължителността на индукционния период от концентрацията за разтвори с pH 5.8, поради това, че pH се изменя значително при анодна поляризация на цинк в разтвори с концентрации по-ниски от 2.5 тегловни % H_3BO_3.

От фигурата се вижда, че стойностите на продължителността на индукционните периоди при анодна поляризация на цинк във водно боратни електролити с pH 8.2 са общо взето по-големи от тези за pH 7. Това може да се обясни с по-ниската разтворимост на слоя в неутрални разтвори.

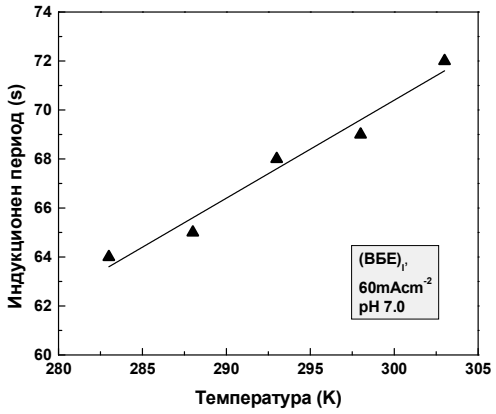
4.2.1.1.3. Зависимост на τ_{ind} от температурата

Експериментите показват, че τ_{ind} нараства с нарастване на температурата, при която протича процесът на анодна поляризация. Зависимостта на продължителността на индукционните периоди от температурата за цинк, поляризиран анодно в неутрален разтвор, получен от 3 тегловни % воден разтвор на борна киселина с добавка от NaOH с плътност на тока $j = 60 mAcm^{-2}$ е представена на фиг. 4.

Очевидно продължителността на индукционните периоди нараства с температурата, което може да се обясни с нарастване на разтварянето на слоя.

На базата на зависимостта на τ_{ind} от условията на анодната поляризация, може да се заключи, че протичат два противоположни процеса. От една страна имаме нарастване на филм, а от друга – неговото разтваряне. Равновесието между тях може да се отмества по посока на единия от тях или другия. При това за изучавания интервал от плътности на тока между 5 и $60 mAcm^{-2}$, по-високата плътност на тока активира нарастването на филма, докато нарастването на температурата между 10 и 30°C, действа в обратна посока. Концентрацията на електролита оказва разнопосочно въздействие на процеса. Нарастването на концентрацията на H_3BO_3 над 1 тегловен % води до нарастване на продължителността на индукционните периоди. В същото време се наблюдава рязкото им нарастване под тази концентрация за $(ВБЕ)_I$ с pH 7. Този ефект вероятно се дължи на забавяне на процеса на нарастване на филма поради недостиг на боратни йони. За $(ВБЕ)_I$ с

pH 8.2, нарастването на концентрацията води до нарастване на продължителността на индукционните периоди.



Фиг. 4. Зависимост на индукционния период от температурата на процеса във (ВБЕ)$_I$, приготвен с 3 тегловни % H_3BO_3, pH 7.0, плътност на тока 60mAcm^{-2}.

Процесът на образуване на филма завършва с пробиви. Затова е важно да се изследва влиянието на плътността на тока и концентрацията на електролита върху появата им.

1.2.1.2. Пробиви

1.2.1.2.1. Зависимост на пробивното напрежение (U_B) от плътността на тока

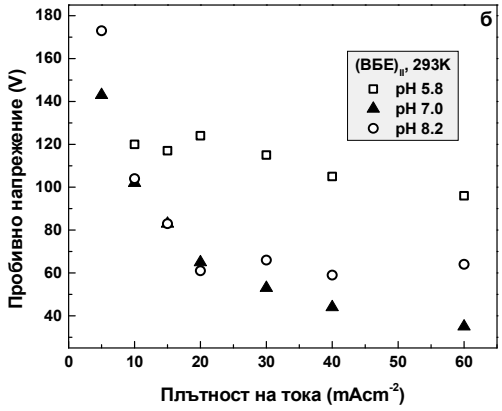
Приложената плътност на тока влияе върху стойностите на U_B за всички изследвани електролити. Зависимостта на пробивното напрежение от плътността на тока е представена на фиг. 5.

Очевидно е, че нарастването на плътността на тока води до намаляване на стойностите на пробивното напрежение (U_B), което е типично за вентилните метали. Обикновено тази зависимост е слаба, докато в този случай намаляването на U_B с нарастването на плътността на тока е доста силно изразено. Нелинейно намаляване на зависимостта U_B(j) се регистрира за почти всички електролити.

Изключение се наблюдава само за разтворите с pH 5.8. В този случай зависимостта е почти линейна и стойностите на U_B са значително по-високи от тези за другите два разтвора. По-високите стойности на пробивното напрежение за киселия разтвор (т.е. pH 5.8) могат да се обяснят с по-високото съпротивление на тези разтвори, което от своя страна се дължи на наличието на по-малък брой Na^+ или NH_4^+ йони в тях.

Неутралният (pH 7) и слабоалкалният (pH 8.2) разтвор показват почти едни и същи зависимости, особено тези, получени чрез добавянена NaOH. Това може да се обясни на

базата на закона на Бюргер и Ву, според който U_B е пропорционално на логаритъм от специфичното съпротивление на разтвора.



Фиг. 5. Зависимост на пробивното напрежение (U_B) от плътността на тока за електролити, получени от 3 тегловни % H_3BO_3 с pH 5.8, 7 и 8.2: (a) $(ВБЕ)_I$, изготвен чрез добавяне на NaOH и (b) $(ВБЕ)_{II}$ с добавяне на NH_4OH.

1.2.1.2.2. Зависимост на пробивното напрежение (U_B) от концентрацията

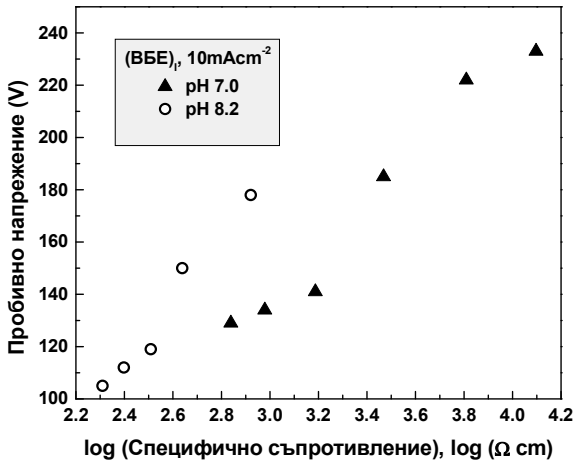
За голям брой от вентилните метали пробивното напрежение (U_B) зависи от специфичното съпротивление (ρ) на контактния електролит. Тази зависимост се описва от емпирично установеното уравнение на Бюргер и Ву

$$U_B = a_B + b_B \log(\rho), \qquad (1)$$

където a_B и b_B са константи, зависещи от естеството на електролита и материала на анода. Поради това е прието зависимостта на пробивното напрежение от концентрацията на електролита да се представя в координати $U_B(\log(\rho))$.

Зависимостта на пробивното напрежение от логаритъм от специфичното съпротивление на формиращия електролит е представена на фиг. 6.

Очевидно тези зависимости се подчиняват на закона на Бюргер и Ву и за двата изучавани електролита. Експериментите, извършени с електролит с pH 5.8 не дават еднозначен резултат, поради това, че тази стойност на pH се променя силно в процеса на анодна поляризация на цинк, което от своя страна води до силно изменение на специфичното съпротивление на разтвора.



Фиг. 6. Зависимост на пробивното напрежение от специфичното съпротивление на формиращия електролит за цинк, поляризиран във $(ВБЕ)_I$ с pH 7 и 8.2 ($10mAcm^{-2}$).

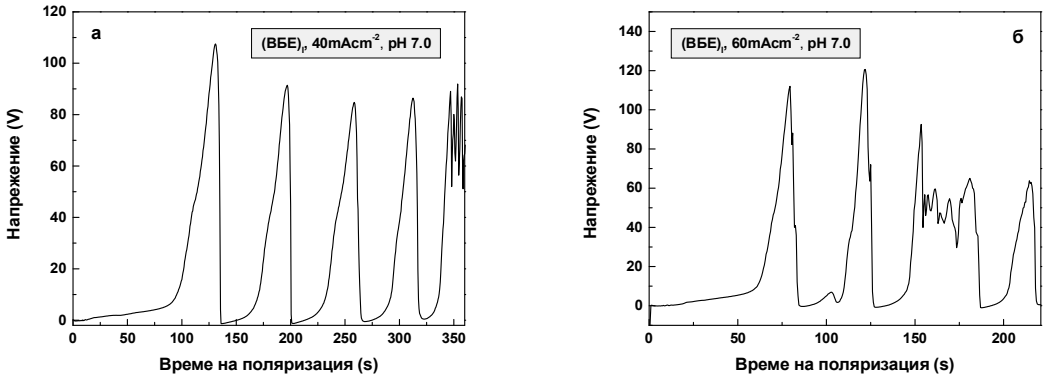
Зависимостите, представени на фиг. 6, са анализирани числено. Получените резултати показват, че промяната на pH от 7 на 8.2 отмества отреза към по-отрицателни стойности, от $a_B = (-141 \pm 41)V$ на $a_B = (-189 \pm 33)V$. Сравнението на наклоните показва, че U_B става по-чувствително към специфичното съпротивление на електролита при алкалния разтвор, $b_B = (92 \pm 12)V$ определено за pH 7 е по-ниско в сравнение с $b_B = (126 \pm 13)V$, получено за pH 8.2.

1.2.1.3. Периодични осцилации на формиращото напрежение (U_f)

Интересен феномен се наблюдава при сравнително високи плътности на тока (40 и $60mAcm^{-2}$) във $(ВБЕ)_I$ с 3 тегловни % H_3BO_3 и pH 7. В края на индукционния период напрежението нараства бързо, достига максимална стойност, след което спада рязко до първоначалната си стойност. Тези осцилации очевидно имат периодичен характер и се повтарят многократно, както е показано на фиг. 7.

Осцилиращи електрохимични реакции са описани и от други автори. В този случай, обаче амплитудата на осцилациите е с повече от два порядъка по-голяма от описаните до сега. При тези обстоятелства, обяснения базирани на участъци с отрицателно диференциално съпротивление са неподходящи. Пробиви, като тези описани по-горе, също не могат да обяснят наблюдаваното явление, поради това че независимо от механизма на възникването си, те засягат много малка част от повърхността на електрода. Освен това, засегнатата от пробив област се възстановява много бързо, вследствие на което напрежението също бързо възстановява първоначалната си стойност. В заключение, наблюдаваната периодичност не отговаря на стохастическия характер на пробивите.

Наблюдаваните периодични осцилации с голяма амплитуда са по-скоро резултат от пълно разрушаване и отстраняване на филма. Възникването на ясно изразен индукционен период в началото на всяка от осцилациите, както и ясно видимата бяла утайка, която се появява в края на експеримента, потвърждават това предположение.



Фиг. 7. Периодични осцилации на формиращото напрежение U_f при анодна поляризация на цинкови електроди във $(ВБЕ)_I$ с 3 тегловни % H_3BO_3 и pH 7 при (а) 40mAcm^{-2} и (б) 60mAcm^{-2}.

1.2.2. Характеризиране на анодния слой

1.2.2.1. Рентгенова дифрактометрия и Раманова спектроскопия

Получените XRD спектри ясно показват, че слоят е рентгено аморфен. Не се наблюдават също така и линии в Рамановия спектър, което показва, че във филма няма измерими количества цинков оксид.

1.2.2.2. Изучаване на покритието с помощта на ATR-FTIR

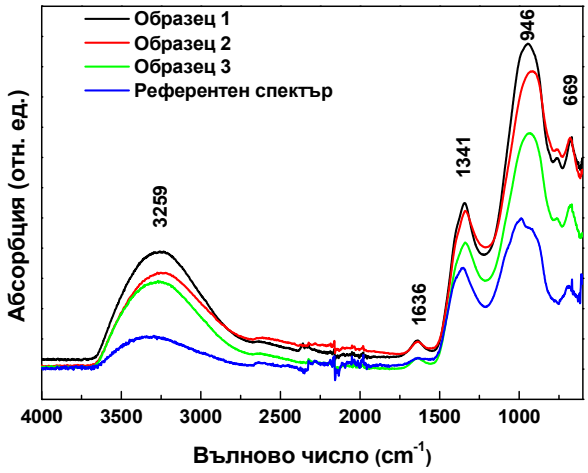
Беше интересно да се изясни дали съставът на формиращия електролит (концентрацията на H_3BO_3 и дали желаната стойност на pH се нагласява чрез добавяне на NaOH или NH_4OH) влияе на състава на получения филм. За целта, са изготвени три образеца, чрез анодна поляризация в различни електролити, които впоследствие са изучени с помощта ATR-FTIR анализ. Образците са изготвени както следва:

Образец 1: $(ВБЕ)_{II}$ (3 тегловни % H_3BO_3 + NH_4OH);

Образец 2: $(ВБЕ)_I$ (1.5 тегловни % H_3BO_3 + NaOH);

Образец 3: $(ВБЕ)_I$ (3 тегловни % H_3BO_3 + NaOH).

И трите разтвора са с pH = 7, плътността на тока е j = 15mAcm^{-2} и процесът и в трите случая е прекъснат при U_f = 45V. Получените спектри са много сходни и имат няколко абсорпционни линии в областта 4000-600cm^{-1} (фиг. 8).



Фиг. 8. Сравнение на ATR-FTIR спектрите на изучаваните образци с референтен спектър на $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$.

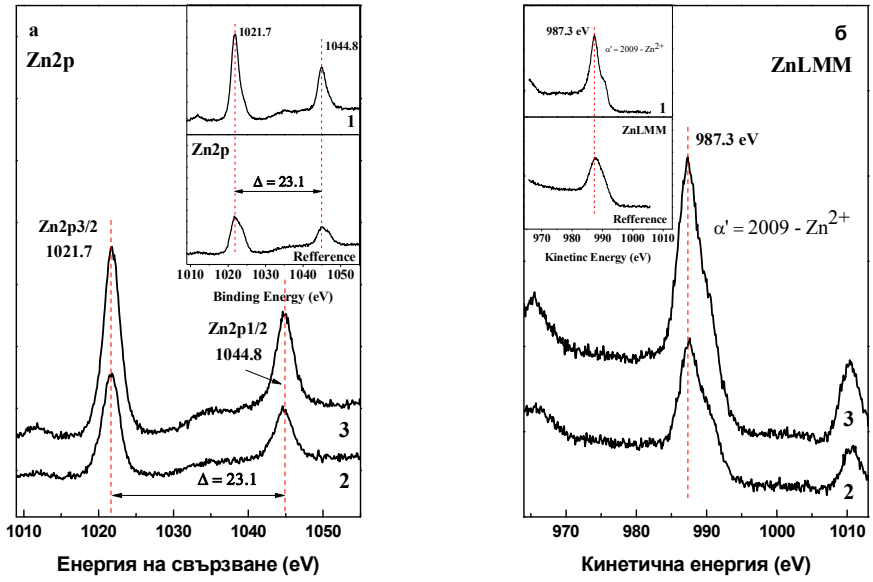
Линиите, които се наблюдават на спектрите потвърждават, че получения слой не е изграден от ZnO, а има доста по-сложен състав. Линията, отговаряща на валентните колебания Zn-O на цинковия оксид около 430 cm^{-1} попада извън спектралната област на настоящите изследвания, т.е. от спектрите не можем да съдим дали в слоя присъства ZnO. От друга страна от тях може да се заключи, че във филма присъстват други компоненти. Линиите при 3259 и 1636cm^{-1} показват наличие на -OH йони, дължащи се на присъствието на хидратна вода.

Пиковете при 669, 946 и 1341cm^{-1} отговарят на IR абсорбция, характерна за металните борати. Съгласно литературата, вибрационните модове на различните типове борати се появяват в следните области: 1400-1200cm^{-1} (B-O валентни колебания на BO_3 триъгълници), 1100-850 cm^{-1} (B-O валентни колебания на BO_4 тетраедри), 800–600 cm^{-1} (B-O-B деформационни колебания).

Цинковите борати с химически състав $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ като комерсиалния продукт ZB 2335, както и продуктите, получени от цинков оксид и борна киселина във водна среда при 90°C показват няколко добре различими IR линии в горепосочените области. В противоположност на това, тези получени при 60°C без зародишни кристали (с химичен състав $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$) се характеризират с по-широки, застъпващи се линии. Сравнението на IR спектрите на образците с този на референтния $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ (фиг. 8) показва близко сходство на позицията на линиите и формата им. Оттук може да се заключи, че химическият състав и на трите слоя е близък до този на $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$.

1.2.2.3. Изучаване на слоя с помощта на XPS

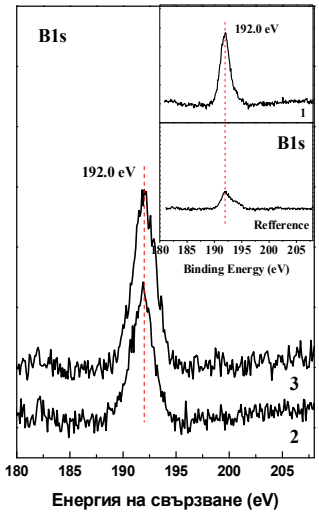
За да се получи по-задълбочена представа за състава на получените филми, образците изследвани с помощта на ATR-FTIR са изучени с помощта на XPS и получените спектри са сравнени с референтния спектър на $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$.



Фиг. 9. Цинк 2p фотоелектронен (а) и Оже електронен (б) спектри за образци 2 и 3. Zn2p и Оже спектрите за $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ (т.е референтния образец) и образец 1 са дадени като вмъкнати фигури, тъй като те са получени при различни експериментални условия.

Фигура 9 показва получените Zn2p (фиг. 9а) и Zn LMM (фиг. 9б) спектри за изследваните образци. Вмъкнатите фигури показват спектъра на образец 1 и на референтния образец. Спектрите на образци 2 и 3 са представени в отделни графики, поради това, че те са получени при различно разстояние между рентгеновия източник и съответния образец. Тези разлики се отразяват единствено върху интензитета на спектрите. Zn2p спектрите на тези образци (фиг. 9а) са типични за цинка в 2^+ степен на окисление в ZnO с пик за $Zn2p_{3/2}$ при 1021.7eV и значително спин-орбитално разцепване от 23.1eV. В същото време, стойността на модифицирания оже параметър е 2009, което е типично за ZnO. Оже спектрите на Zn (фиг. 9б) могат да бъдат разделени на два компонента. Първият от тези компоненти, с по-ниска енергия на свързване, се приписва на междинния (интерстициален) Zn (Zn_i). Вторият компонент, с по-висока енергия на свързване, се приписва на връзката Zn-O (Zn от кристалната решетка). Поради това, Mao et al. заключават, че дотирането с B може да доведе до генериране на кислородни

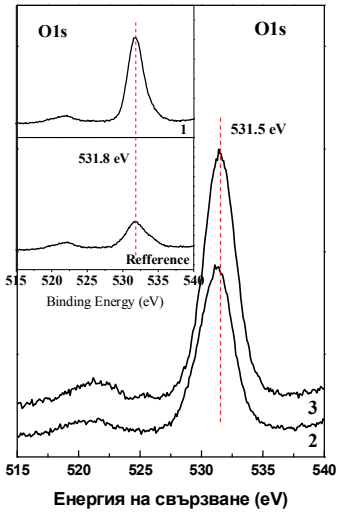
ваканции (V_O) и Zn_i. За референтния образец $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, този (първия) компонент е много по-ясно изразен. Това може да послужи за потвърждение, че в неговата структура има много по-голям брой дефекти, отколкото в останалите образци.



Фиг. 10. XPS B1s спектри на образци 2 и 3. B1s спектрите на образци $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ (референтен) и 1 са показани като вмъкната фигура, тъй като съответните спектри са снети при различни условия.

Фигура 10 показва спектрите на B1s. Тук отново като вмъкната фигура са дадени спектрите на $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ и образец 1. Сравнението между B1s спектрите на образците 1, 2 и 3 и този на референтния образец показва, че между тях няма разлика, освен в интензитета на пиковете. Всички те са с енергия 192.0eV и идентична форма. Този факт показва, че тези пикове могат да се отнесат към присъствието на B_2O_3-групи. Това предположение е в съгласие с проучването на Brow върху подобно съединение $(ZnO)_{50}(B_2O_3)_{50}$ което показва същите енергия и форма на B1s пиковете. Има допълнително рамо при около 193.9eV за образците 2 и 3, което може да се отнесе към различно зареждане на частици с различни размери. За $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, това рамо е значително по-широко и е при 194.3eV. K. Nose et al. докладват, че тези пикове са идентифицирани само в тънки слоеве от хексагонален борен нитрид (h-BN) и интензитета на тези пикове нараства с нарастването на концентрацията на Zn. Вероятното обяснение за появата на тези пикове е образуването на B-B връзки и дотирането с Zn се очаква да засили това явление само за хексагонален борен нитрид. Ето защо, това рамо може да се припише на инкорпорирането на по-големи Zn йони в хексагоналната решетка от B_2O_3, генерирайки по този начин дефектни структури.

Спектрите на O1s са широки за всички образци (фиг. 11). Главния пик е при около 531.5-531.8eV и може да бъде отнесен към кислород, принадлежащ на решетката за съединението $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$. Двата пика, за $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ и за OH^--групата, се припокриват. Пикът при 533.0eV може да бъде отнесен към кислород, свързан с хидратна H_2O.



Фиг. 11. XPS O1s спектри на образци 2 и 3. O1s спектрите за референтния $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ и образец 1 са показани като вмъкната фигура, поради това, че са получени при различни условия.

XPS спектрите са подложени на по-нататъшни количествени анализи, за да бъдат получени данни за количествата на елементите в получените филми. Данните, представени в таблица 1 са получени чрез изчисления за количествата на елементите върху повърхността на електродите в атомни %. От получените стойности може да се заключи, че отношенията между Zn и B за образци 1, 2 и 3 са подобни.

Таблица 1. Концентрация на химичните елементи върху повърхността на електродите в атомни %.

Номер на образеца	O [ат. %]	Zn [ат. %]	B [ат. %]
Референтен	59.8	20.2	20.1
Образец 1	61.1	12.9	26.1
Образец 2	65.2	7.5	27.3
Образец 3	66.2	9.2	24.6

Ако концентрацията на Zn се усредни на приблизително 10 ат. %, а на B на приблизително 26 ат. %, тогава отношението Zn/B е равно на 0.38. От тези стойности може да се заключи, че за тези образци стехиометрията е близка до тази на $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$. В крайна сметка, може да се заключи, че повърхностния слой на електродите се състои предимно от $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$.

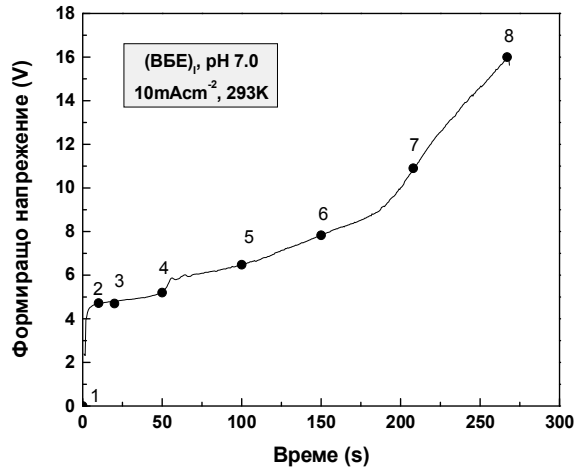
1.2.3. Характеризиране на процеса

1.2.3.1. Характеризиране на индукционните периоди

1.2.3.1.1. Изучаване с помощта на сканираща електронна микроскопия

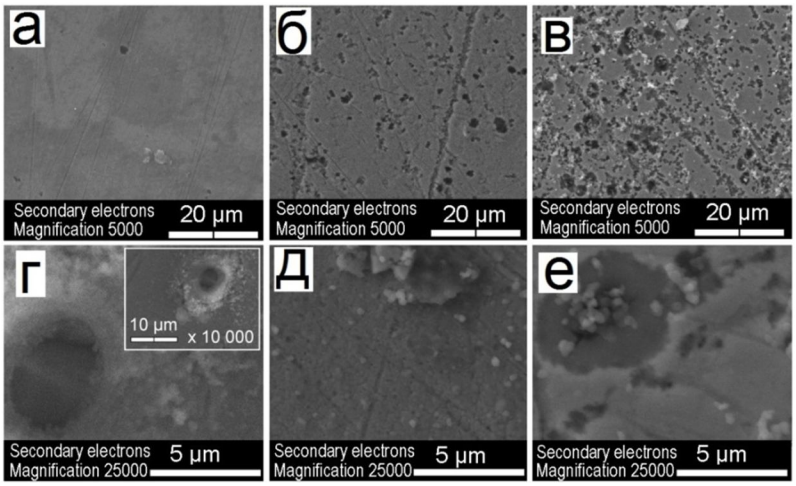
Тези наблюдения са извършени върху осем образеца, изготвени в същия електролит като образец 3, но за различни времена на поляризация с $j = 10mAcm^{-2}$.

Кинетичната крива, необходима за по-нататъшни обяснения е дадена на фиг. 12. Номерата на точките върху тази крива съответстват на номерата на съответните образци, коментирани по-долу.



Фиг. 12. Кинетична крива за цинк, поляризиран в 3 тегловни % H_3BO_3 + NaOH (pH 7, $10mAcm^{-2}$), позициите (1-8) представляват точките, в които са направени SEM анализите.

Съответните SEM наблюдения показват два едновременно протичащи процеса извършващи се върху повърхността на метала по време на индукционния период. Първият от тях е разтваряне на цинка и формиране на питинги по повърхността на електрода (фиг. 13). Вторият е формиране на сферични гранули от хидратиран цинков борат.

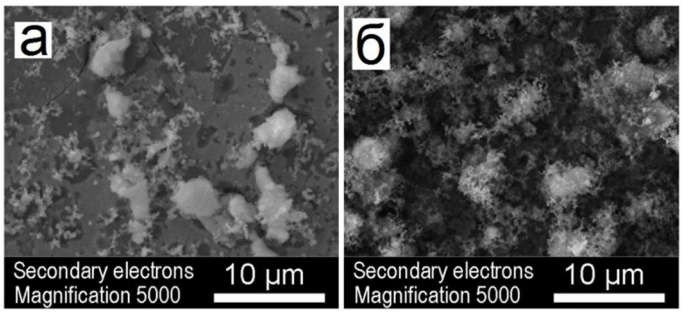


Фиг. 13. SEM изображения за образци съответстващи на кинетичната крива на фиг. 12: (а) точка 1, (б) точка 3, (в) точка 5, (г) точка 2, (д) точка 4, (е) точка 5.

Действително, първите три изображения (фиг. 13 а-в) явно показват растеж на питинги в резултат на селективно разтваряне на металната повърхност в случайни точки. От друга страна изображенията на фиг. 13 г-е показват явно образуване на сферични гранули върху други области на образците. Броят и на двете образувания (т.е. на питингите и на гранулите) нараства с времето на поляризация, но само питингите нарастват по размер. Металната повърхност извън зоните, покрити с гранули са в пряк контакт с електролита, като по този начин електрическото съпротивление се запазва ниско. От своя страна, ниското съпротивление е причина за ниските стойности на формиращото напрежение, в резултат на което се появяват индукционните периоди. Едновременното нарастване на броя на питингите и гранулите по време на тези периоди довежда до запълването на питингите с частици (фиг. 13е). В края на индукционния период броя на гранулите върху металната повърхност става достатъчно голям, разстоянията между тях се запълват, което довежда до формирането на непрекъснат филм (фиг. 13д, където се виждат както непрекъснатия филм, така и отделни гранули, които още не са инкорпорирани в него). Продължителността на тези периоди расте с нарастване на концентрацията на електролита, но намалява с увеличавана на плътността на тока. Колкото е по-висока концентрацията на H_3BO_3, толкова по-силно е разтварянето на вече формираните гранули, с което се забавя приключването на индукционния период. По-високите стойности на плътността на тока ускоряват формирането на гранулите, като по този начин скъсяват продължителността на индукционния период. Повторното нарастване на продължителността на индукционните периоди за концентрации по-ниски от 1 тегловен % във ВБЕ с pH = 7 е в резултат на недостиг на боратни йони, необходими за

формиране на филма. Такова удължаване на индукционните периоди е наблюдавано при ниски концентрации на оксалова киселина.

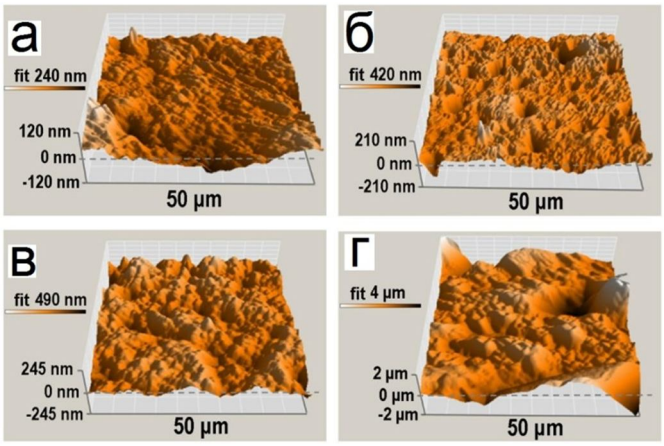
Регистрирано е и допълнително формиране на клъстери при SEM наблюденията (фиг. 14). Тези клъстери са много подобни на образуванията, които се наблюдават на SEM изображенията в някои работи по изготвяне на цинков борат. Те формират лесно отстраняващи се неравни слоеве върху повърхността на плътния филм от хидратиран цинков борат.



Фиг. 14. SEM изображения на клъстери, формирани по повърхността на електрода в точки 4 и 8 от кинетичната крива на фиг. 12.

1.2.3.1.2. Изучаване с помощта на AFM

Направени са допълнителни топологически наблюдения с AFM, за да се установи влиянието на продължителността на процеса върху морфологията на образците. За целта са подбрани четири образеца, които да бъдат изследвани, съответстващи на началния момент на поляризацията, по време на индукционния период, в края му и след значително повишаване на напрежението. Топографските изображения са показани на фиг. 15.



Фиг. 15. AFM изображения на образци съответстващи на: (а) точка 1; (б) точка 5; (в) точка 7; и (г) точка 8 от кинетичната крива на фиг. 12.

Резултатите от AFM проучването напълно потвърждават резултатите, получени от SEM. В началото на процеса на поляризация, (фиг. 15а) повърхността на образеца

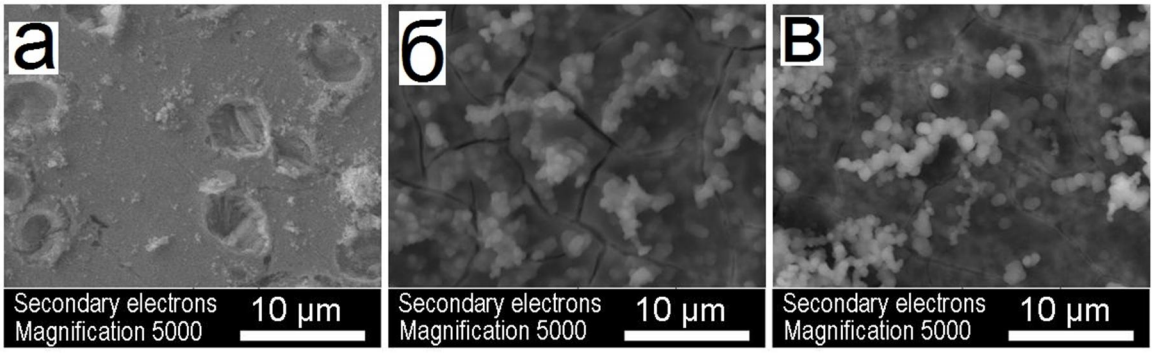
изглежда гладка с почти пренебрежими паралелни следи, получени в процеса на механично полиране. Индукционния период предизвиква появата на многобройни, случайно разпределени питинги (фиг. 15б), а в края на индукционния период повърхността става силно неравна (фиг. 15в), което вероятно се дължи на израстването на плътен аморфен слой. Неравностите на повърхността на образците, получени по време и в края на индукционния период са почти еднакви и са почти два пъти по-големи от тези на полирания образец.

При достигане на формиращо напрежение доста по-високо от това, по време на индукционния период (фиг. 15г), повърхността е напълно променена и грапавостта ѝ нараства с почти цял порядък.

1.2.3.2. Характеризиране на периодичните осцилации на формиращото напрежение (U_f)

1.2.3.2.1. Характеризиране на топологията на филма с помощта на SEM

Веднага след започване на нарастването на филма възникват механични напрежения. Те нарастват с нарастване на дебелината на филма, като в крайна сметка водят до разрушаването му. Пукнатини се появяват още преди металната повърхност да се покрие напълно със слой (фиг. 16а). След приключване на индукционния период те са вече ясно изразени (фиг. 16б, в).

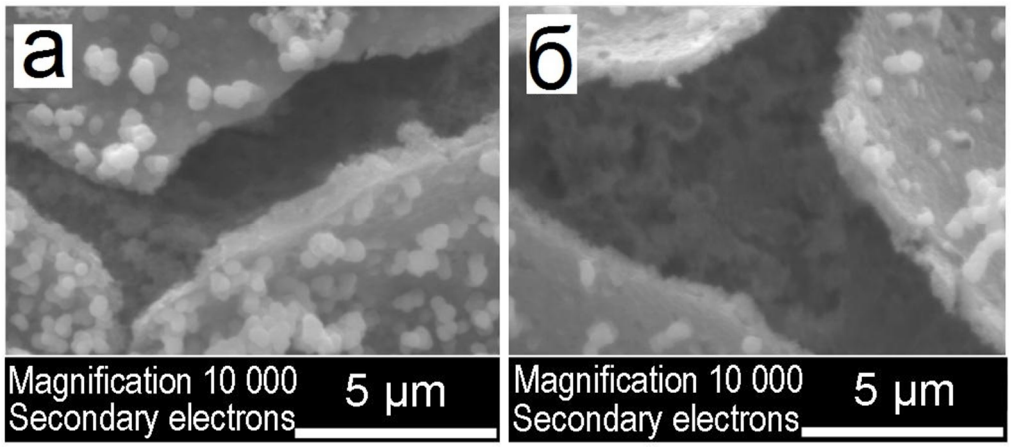


Фиг. 16. Повърхността на електрода в точки: а) 4, б) 7 и в) 8 от кинетичната крива на фиг. 12.

Очевидно, пукнатините на слоя, получен при плътност на тока 40mAcm^{-2} (фиг. 17) са значително по-големи от тези на фиг. 16, на която са снимани слоеве получени при плътност на тока 10mAcm^{-2}.

Поради тази причина, при по-високите плътности на тока пропукването води до пълно отстраняване на слоя от металната повърхност при достигане на достатъчно голяма дебелина на покритието. След това, формирането на слоя започва отначало, като по този

начин предизвиква повтарящи се периодични осцилации на кинетичната крива. След края на всеки цикъл се наблюдава бяла утайка във формиращия електролит.



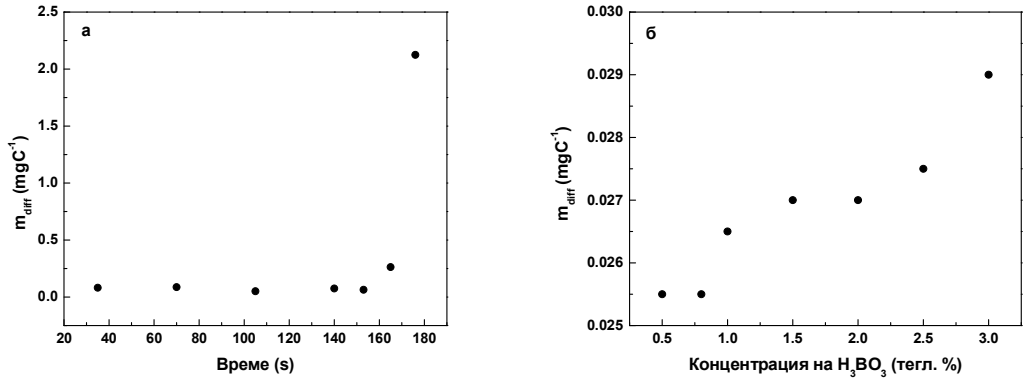
Фиг. 17. Пукнатини в слой, получен в 3% H_3BO_3+NaOH: pH 7 с плътност на тока 40mAcm^{-2} до 50V.

1.2.3.2.2. Изследване на разтварянето на филма чрез ICP-OES

Диференциалното количество m_{diff} на разтворения аноден материал в дадена точка n се изчислява чрез изваждане на количеството разтворено в точка n-1, (получено чрез ICP-OES в mgdm^{-3}) от количеството в точка n. Резултатът се разделя на електрическия заряд, преминал през системата за съответния интервал (времевият интервал (t_n - t_{n-1}), умножен по произведението (jS) на плътността на тока j по площта на електрода S), и умножен по обема V на използвания електролит, както е показано в уравнение 2:

$$m_{diff} = \frac{m_n - m_{n-1}}{(t_n - t_{n-1})jS}V \qquad (2)$$

Съгласно това уравнение, изчисленото диференциално количество добива размерност mgC^{-1}. Резултатите от изчисленията, направени съгласно уравнение 2 са представени графично на фиг. 18а, на базата на експерименти проведени чрез поляризация на цинк в 3 тегловни % H_3BO_3 + NaOH; pH 7; j = 40mAcm^{-2} за различни времена. Тези резултати показват, че по време на целия индукционен период диференциалното количество разтворен аноден материал остава постоянно. След края на индукционния период това количество рязко нараства. Това нарастване е в резултат на рязкото нарастване на разтворимостта на филма вследствие от механичните напрежения, натрупани в слоя.



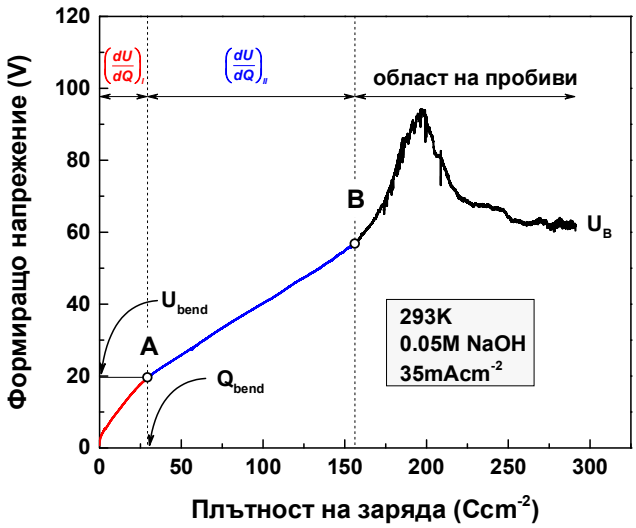
Фиг. 18. Зависимост на диференциалното количество разтворен цинк m_{diff} от: а) времето, за Zn поляризиран с плътност на тока j = 40mAcm^{-2} във ВБЕ, получен от 3 тегловни % H_3BO_3 + NaOH, pH 7; и б) концентрацията на H_3BO_3, за Zn поляризиран с плътност на тока j = 10mAcm^{-2} в електролити с pH 7, получено с помощта на NaOH.

По-високата концентрация на формиращия електролит води до по-продължителни индукционни периоди. Това може да се обясни с по-високата разтворимост на слоя в по-концентрираните електролити. Това от своя страна се потвърждава от зависимостта на диференциалното количество на разтворения аноден материал m_{diff} от концентрацията на електролита C, показана на фиг. 18б. Тя показва увеличение на количеството разтворен аноден материал с увеличаване на концентрацията за цинк, поляризиран анодно с плътност на тока j = 10mAcm^{-2} в 3% H_3BO_3 + NaOH, pH 7. На фиг. 18б m_{diff} е изчислено по формула (2) където m_n е количеството разтворен електроден материал, получено с помощта на ICP-OES веднага след края на индукционния период (точка отговаряща на точка 7 на фиг. 12), t_n е съответстващото време, $m_{n-1} = 0$ и $t_{n-1} = 0$.

1.3. Анодна поляризация на цинк във водни разтвори на натриева основа

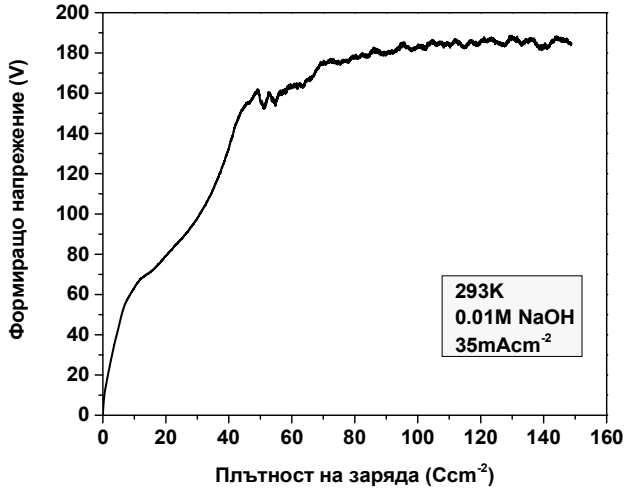
1.3.1. Кинетика на анодната поляризация

Областта в която могат да се изменят условията на анодиране е силно ограничена. При концентрации на формиращия електролит по-високи от 0.8M, както и при плътности на тока по-ниски от 5mAcm^{-2} се появяват индукционни периоди, като при още по-високи концентрации и по-ниски плътности напрежението изобщо не се повишава. Една типична кинетична крива е представена на фиг. 19.



Фиг. 19. Кинетична крива за поляризация на цинк в 0.05M разтвор на NaOH при плътност на тока 35mAcm^{-2}.

Върху тази зависимост се наблюдава една особеност. В точка А наклонът се променя, което е указание за възможна промяна в характеристиките на филма. След точка В започват пробиви. От фигурата се вижда, че в областта на пробивите в някои случаи напрежението варира много силно. В други случаи изменението е по-слабо (фиг. 20).



Фиг. 20. Кинетична крива, получена при анодиране на цинково фолио в 0.01M разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} при температура 20˚C.

И в двата случая след известно време се установява относително постоянно напрежение, което се приема за пробивно напрежение (U_B). Изследвани са зависимостите на: наклона на кинетичната крива преди точката на прегъване $(dU/dQ)_I$, наклона на

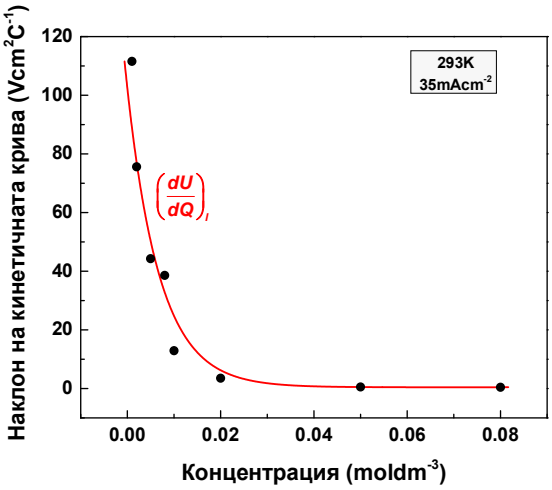
кинетичната крива след точката на прегъване $(dU/dQ)_{II}$, напрежението, при което става промяната на наклона на кинетичната крива U_{bend}, плътността на количеството електричество протекло до промяната на кинетиката Q_{bend} и пробивното напрежение U_B от условията на анодиране (концентрация на формиращия електролит, плътност на тока и температура).

1.3.1.1. Зависимост на кинетиката от концентрацията на електролита

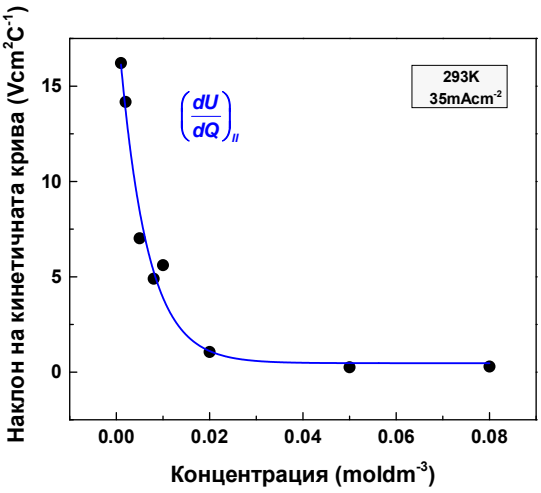
При големи концентрации на разтворите (по-големи от 0.08M) се появяват индукционни периоди, като при още по-големи (над 1M) напрежението изобщо не нараства независимо от това, че върху повърхността на електрода се наблюдава появата на черен филм. Подобни ефекти са наблюдавани и от други автори при галваностатична и потенциостатична поляризация на цинк в 1M разтвор на NaOH. Авторите наблюдават само слабо намаляване на тока с времето. В същото време когато концентрацията е по-ниска от 0.001M се наблюдава значителна промяна (нарастване с повече от 10%) на съпротивлението на разтвора в процеса на анодна поляризация. Тези промени показват вероятно изменение на състава на електролита.

1.3.1.1.1. Влияние на концентрацията на електролита върху наклона на кинетичната крива

Както беше вече споменато, в точка A на фиг. 19 става промяна на наклона на кинетичната крива. Зависимостите на наклоните на кинетичната крива от концентрацията на електролита преди тази точка $(dU/dQ)_I$ и след нея $(dU/dQ)_{II}$ са представени на фиг. 21 и фиг. 22. Наклонът преди точката на промяната (наричана по-долу точка на прегъване) е по-голям от този след нея. И двата наклона намаляват с увеличаване на концентрацията на електролита. Наблюдаваната промяна на наклона би могла да е вследствие на влиянието на много фактори. Например би могла да е следствие от промяната на химическия състав на получения филм, може да се дължи на появата на пукнатини в слоя вследствие на натрупани напрежения, на частично разтваряне на филма или флуктуации на температурата. Трябва да се спомене, че изкривяването на кинетичната крива се появява в различни моменти в зависимост от условията на анодиране.



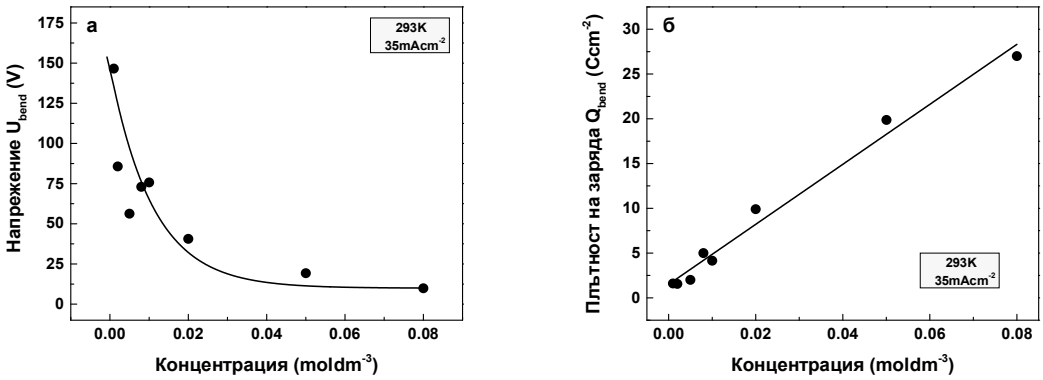
Фиг. 21. Зависимост на наклона на кинетичната крива $(dU/dQ)_I$ от концентрацията на формиращия електролит.



Фиг. 22. Зависимост на наклона на кинетичната крива $(dU/dQ)_{II}$ от концентрацията на формиращия електролит.

1.3.1.1.2. Влияние на концентрацията на електролита върху местоположението на точката на прегъване

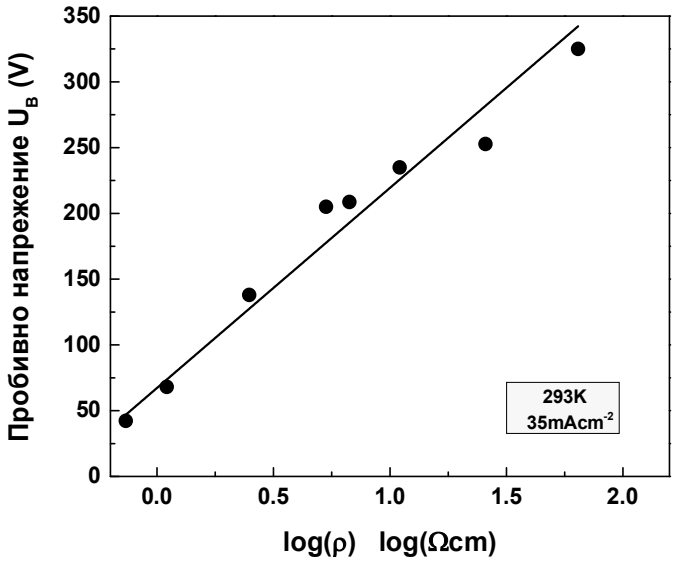
Стойностите на U_{bend} и Q_{bend} се определят от местоположението на точката на прегъване А. Фигура 23 показва, че с увеличаване на концентрацията на натриевата основа стойностите на U_{bend} намаляват, докато тези на Q_{bend} нарастват. Нарастването на Q_{bend} с увеличаване на концентрацията на разтвора се дължи на намаляването на скоростта на нарастване на филма. Зависимостите на U_{bend} и Q_{bend} от концентрацията на електролита са представени съответно на фиг. 23а и б.



Фиг. 23. Зависимост на U_{bend} (а) и Q_{bend} (б) от концентрацията на формиращия електролит.

1.3.1.1.3. Влияние на концентрацията на електролита върху пробивното напрежение

Зависимостта на пробивното напрежение от логаритъма на специфичното съпротивление на контактния електролит, а оттам и от концентрацията на формиращия електролит, получена при анодна поляризация на цинк при постоянни плътност на тока и температура са представени на фиг. 24. От нея се вижда, че пробивното напрежение се подчинява на закона на Бюргер и Ву (уравнение 1) за областта от изследвани концентрации (между 0.001M и 0.08M). От графиката могат да бъдат определени константите в уравнението. Техните стойности са a_B = 152.1V и b_B = 67.3V за тези условия (плътност на тока и температура).

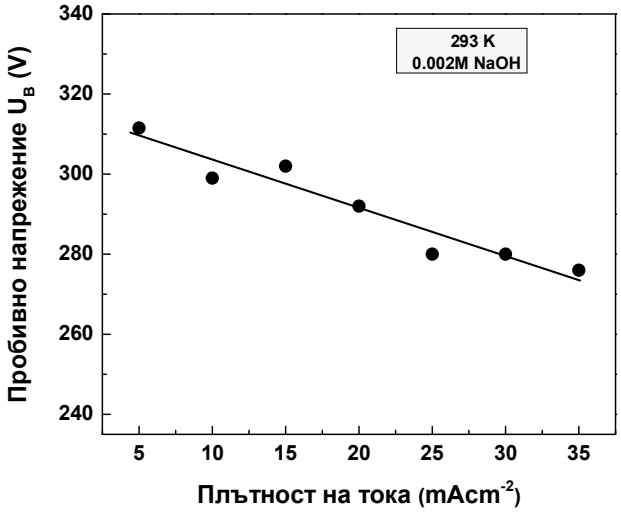


Фиг. 24. Зависимост на U_B от специфичното съпротивление на формиращия електролит.

1.3.1.2. Зависимост на кинетиката от плътността на протичащия ток

Избран е интервал от плътности на тока (j), в който има забележимо нарастване на формиращото напрежение (U) с времето (t), (а оттам и с протеклия заряд (Q) на единица площ). Този интервал се оказа доста тесен, както и областта на използваните концентрации, както бе коментирано по-горе. Интервалът е ограничен, тъй като при плътности на тока по-малки от 5mAcm^{-2} се появяват индукционни периоди, докато при големи плътности на тока (по-високи от 35mAcm^{-2}) е невъзможно да се поддържа постоянна температура. Нарастването на плътността на тока води до ускоряване на нарастването на дебелината на филма, а оттам и на електрическото му съпротивление. От друга страна, по-високият ток води до загряване на слоя, а оттам и до намаляване на съпротивлението му. Тези два противоположни процеса допълнително затрудняват определянето на зависимостта между плътността на тока и параметрите на точката на прегъване. Поради това не беше определена ясна зависимост на $(dU/dQ)_I$, $(dU/dQ)_{II}$, U_{bend} и Q_{bend} от плътността на тока.

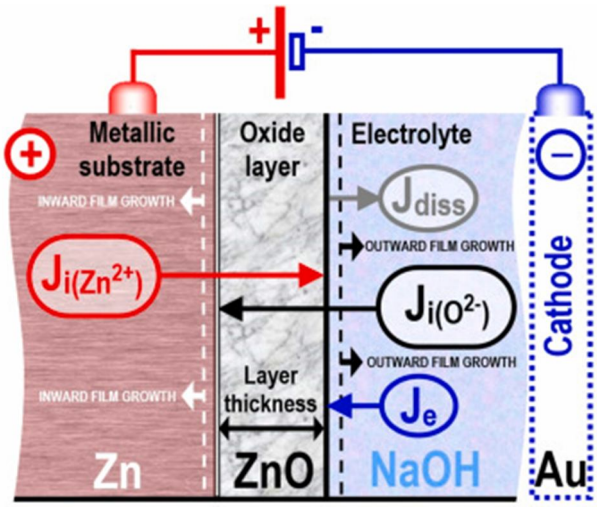
Установена е зависимост на пробивното напрежение U_B от плътността на тока. Както е показано на фиг. 24, електролитите с по-ниско съдържание на NaOH имат по-високо специфично електрическо съпротивление, водещо до по-високо пробивно напрежение. Фигура 25 илюстрира зависимостта на U_B от плътността на тока, получена при поляризация на цинк в 0.002M разтвор на NaOH. Тази ниска стойност на концентрацията на формиращия електролит е избрана с цел да се получат по-високи стойности на U_B. Вижда се, че U_B слабо намалява с нарастването на плътността на тока. Подобна зависимост е установена за много вентилни метали.



Фиг. 25. Зависимост на U_B от плътността на тока за цинк, поляризиран анодно в 0.002M воден разтвор на NaOH.

Ефектите, наблюдавани при изследване на зависимостта на пробивното напрежение (U_B) от концентрацията на формиращия електролит и от плътността на тока могат да бъдат обединени в една обща концепция на базата на класическата теория за електрохимичното израстване на филма. Тази концепция се базира на естеството на тока, който протича в структури от типа +/метал/аноден филм/електролит. Добре известно е, че пълният ток J_{total} протичащ при анодна поляризация на такава система може да се представи като сума от 3 тока : $J_{total} = J_i + J_{diss} + J_e$. Тук J_i е йонния ток, J_{diss} е тока на разтваряне, а J_e е електронния ток. Йонният ток J_i е резултат от едновременната миграция на OH^- и O^{2-} аниони от електролита и Zn^{2+} катиони от металния субстрат. Токът на разтваряне J_{diss} протича вследствие на разтваряне на цинк от металния субстрат и от вече създадения аноден филм. Електронният ток J_e се дължи на електрони, инжектирани от електролита в оксидния слой през границата електролит/оксиден слой.

Общото действие на тези токове определя нарастването на анодното покритие, както е показано на фиг. 26.



Фиг. 26. Схематично представяне на токовете, протичащи в система (+)Zn/разтвор на NaOH/Au(–) при напрежения по-ниски от пробивното. Тези три компонента на тока зависят и от интензитета на полето в слоя (E) и от температурата (T).

Установената връзка между пробивното напрежение (U_B) и концентрацията на натриевата основа (респективно log(ρ) от уравнение (1) и фиг. 24) може да бъде обяснена на базата на концепцията, според която в процеса на нарастване на слоя възникват електронни лавини. Контактният електролит доставя кислородните йони, необходими за окислението на цинка и инжектира електрони в зоната на проводимост. Вследствие на тази инжекция се предизвиква непрекъсната поява и затихване на електронни лавини. Когато се достигне критична плътност на тока ($J_{critical}$), се появяват пробиви. При появата на пробиви слоят престава да расте на дебелина и се достига пробивното напрежение U_B.

Очевидно по-голяма концентрация на електролита води до по-голям електронен ток (J_e). Следователно, при по-големи концентрации на формиращия електролит критична плътност на тока $J_{critical}$ ще бъде достигната при по-ниски стойности на приложеното напрежение (U).

Пробивното напрежение U_B зависи слабо от пълната плътност на тока J_{total} (фиг. 25). Слабото намаляване на пробивното напрежение при нарастването на плътността на тока е напълно очаквано, тъй като интензитета на полето във филма се променя пренебрежимо слабо в рамките на тесния интервал, в който можем да вариираме J_{total}. Поради това плътността на електронния ток не се изменя силно, а оттам и условията за възникване на електронни лавини остават непроменени. т.е. $J_{critical}$ остава почти постоянен.

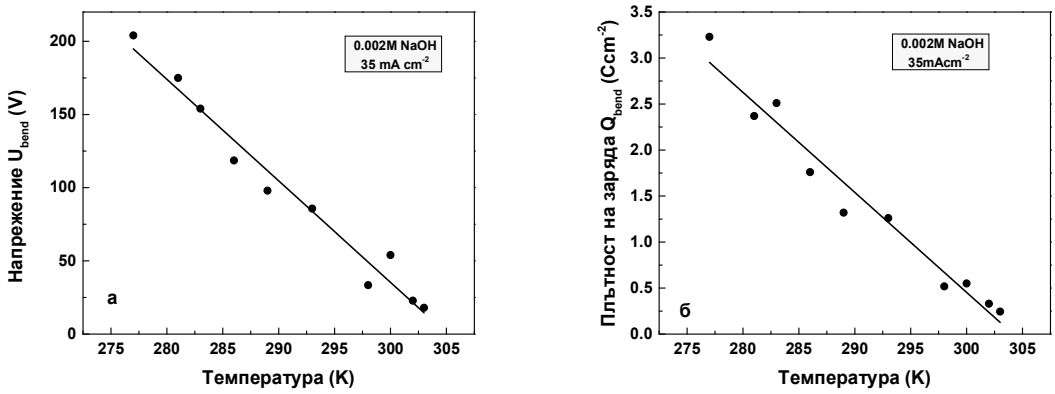
1.3.1.3. Зависимост на кинетиката от температурата на електролита

При изследването на зависимостта на кинетиката на процеса от температурата възникна следният проблем. Областта в която температурата може да бъде варирана е много тясна. При ниски температури съществува естествено ограничение и поради това най-ниската температура е 277K. При 303K промяната на наклона на кинетичната крива става само след няколко секунди и затова е невъзможно да се измерят $(dU/dQ)_I$, $(dU/dQ)_{II}$, U_{bend}, и Q_{bend} при по-високи температури. Не е определена ясна зависимост за $(dU/dQ)_I$ и $(dU/dQ)_{II}$. Трябва да се спомене само, че с повишаване на температурата $(dU/dQ)_I$ леко намалява, а $(dU/dQ)_{II}$ леко нараства и при 303K те вече са приблизително еднакви.

1.3.1.3.1. Влияние на температурата на формиращия електролит върху позицията на точката на прегъване

Установена е доста ясна зависимост между тези три параметъра. Зависимостта на U_{bend} и Q_{bend} от температурата е представена на фиг. 27. Очевидно и U_{bend} и Q_{bend} намаляват линейно с нарастването на температурата. Тези зависимости могат да се използват за да се определи възможната причина за изменението на кинетиката в точката на прегъване. Известно е, че обмяната на топлина между две тела се задава с $Q = c\Delta T$, където c е константа зависеща от контактната площ и от коефициентите на топлопроводност на телата, а ΔT е разликата в температурите им. Това уравнение е приложимо в нашия случай при следните условия:

- Топлинният поток през електрическите контакти е много малък в сравнение с топлинния поток през електролита (и наистина, площта на тези контакти е много малка в сравнение с площта на електрода. Това означава, че почти целият топлообмен се осъществява през електролита).



Фиг. 27. Зависимости на U_{bend} (а) и Q_{bend} (б) от температурата за цинк, поляризиран в 0.002M воден разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2}.

- Температурата е еднаква по цялата повърхност на електрода (топлопроводността на цинка е много по-голяма от тази на електролита).

- Количеството топлина отделена в електролита и в електрическите контакти е много малка в сравнение с тази, отделена в слоя (електрическото съпротивление на слоя е много по-голямо от това на метала и електролита).

- Температурата на слоя не е равна на температурата на електролита, намиращ се далече от електрода.

Допълнително се предполага, че промяната на кинетичната крива в точката на прегъване настъпва когато температурата на слоя достигне някаква специфична температура T′. Съгласно закона на Фурие произведението $U_{bend}I = c(T' - T)$, където T е температурата на разтвора далече от електрода, а c е константа, пропорционална на топлопроводността му. Оттук се получава:

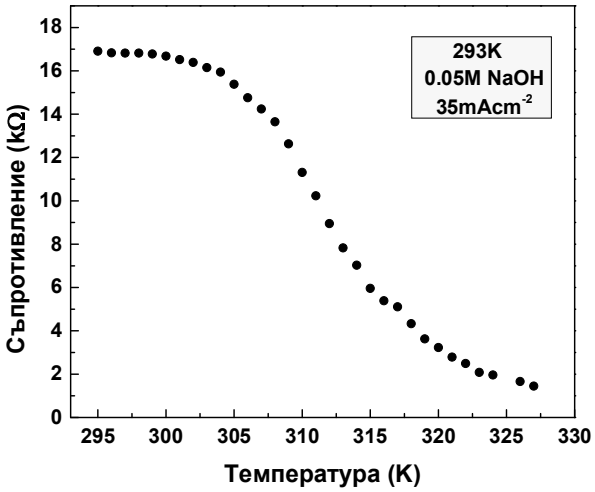
$$U_{bend} = aT + b, \qquad (3)$$

където a и b са константи, зависещи от геометрията на опитната постановка и от топлопроводността на електролита. Стойността на константата a трябва да е отрицателна, тъй като U_{bend} намалява с нарастването на T. Зависимостта $U_{bend}(T)$ е точно от този вид (фиг. 27а), ето защо достигането на специфична температура T′ е възможно обяснение за промяната на кинетиката.

От уравнение (3) и фиг. 27а може да бъде изчислена $T' = b/a \approx 305$ K.

Проведен е допълнителен експеримент за да се провери хипотезата, че промяната на кинетиката се дължи на достигането на специфична температура. Създадена е сандвич структура цинк/аноден слой/алуминий. Анодният слой е създаден чрез анодна поляризация на цинкова пластинка в 0.05M разтвор на натриева основа за 510s с j =

35mAcm^{-2} (преди точката на прегъване). След това върху слоя е нанесен електрод с площ 0.64cm^2 чрез вакуумно термично изпарение на алуминий. Изучена е зависимостта на електрическото съпротивление на така получения образец от температурата (фиг. 28). Както може да се види, съпротивлението се изменя много силно с повече от 1 порядък в областта между 305 и 325K. Подобно поведение е регистрирано и за слоеве от цинков оксид създадени чрез PLD метод. Намаляването на електрическото съпротивление и температурния диапазон, в който това става напълно съвпадат с изводите, направени от фиг. 27 и уравнение (3).



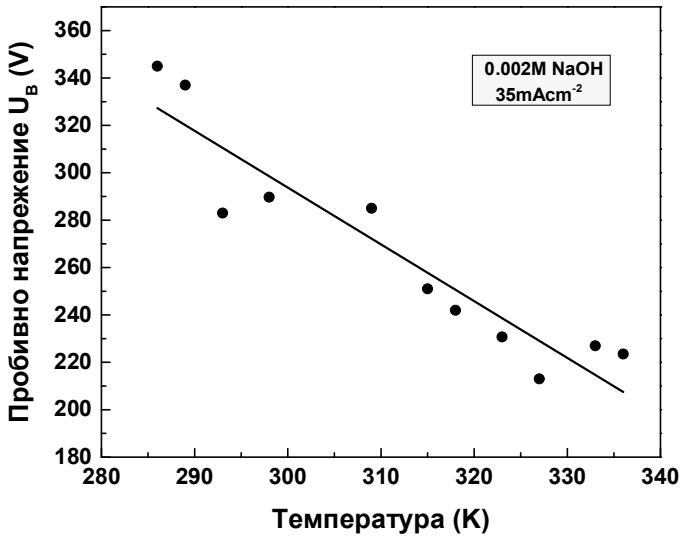
Фиг. 28. Зависимост на електрическото съпротивление на сандвич структура Zn/аноден филм/Al от температурата. Анодният слой е изготвен в 0.05M разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 510 s.

1.3.1.3.2. Влияние на температурата на формиращия електролит върху пробивното напрежение

Областта, в която може да бъде варирана температурата, за да бъде изследвано влиянието ѝ върху пробивното напрежение, се оказа не толкова тясна, колкото при другите параметри. Оказа се невъзможно да се поддържат ниски температури, когато плътностите на тока са големи, а напреженията – високи, без разтвора да бъде разбъркван. Поради това изследването на зависимостта започва от 286K. Най-високата използвана температура е 336K поради интензивното изпарение на разтворите при по-високи температури. Зависимостта на пробивното напрежение от температурата на формиращия електролит е представена на фиг. 29.

Очевидно пробивното напрежение намалява с увеличаването на температурата в пълно съгласие с направените разглеждания за възможността за развитие на електронни

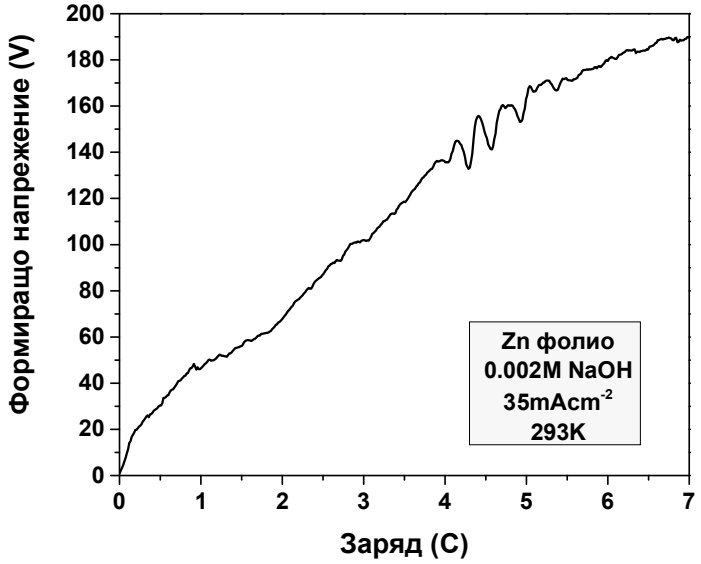
лавини в оксидния слой в процеса на нарастването му. Заслужава да се отбележи стойността на пробивното напрежение, достигната при ниски температури, която е близка до 350V.



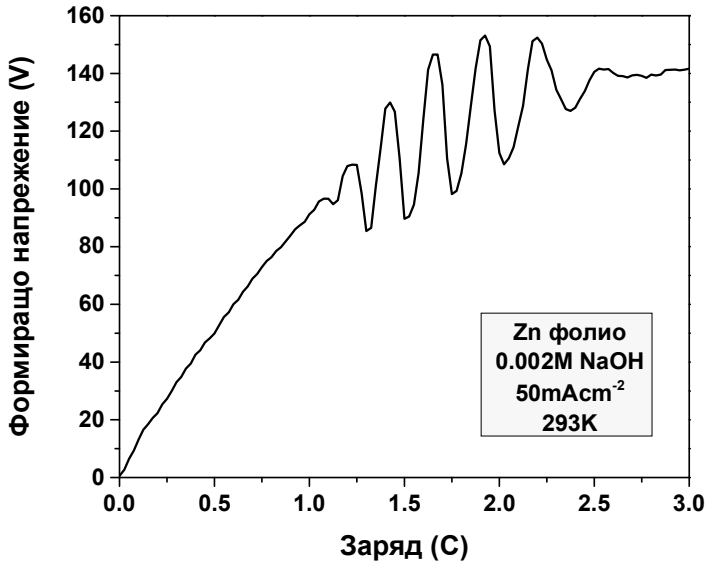
Фиг. 29. Зависимост на пробивното напрежение от температурата на формиращия електролит за цинк поляризиран в 0.002M воден разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2}.

1.3.1.4. Осцилации на напрежението

Интересно явление е забелязано при големи стойности на тока и напрежението (т.е. при малки концентрации на формиращия електролит) около точката на прегъване (фигури 30 и 31). Наблюдават се осцилации на напрежението, които започват малко преди положението, което трябва да заема точката (U_{bend}, Q_{bend}), и приключват малко след нея. Вижда се, че при по-малката стойност на тока тези осцилации са с по-малка амплитуда, по-кратки са и са доста по-неустойчиви, докато при 50mAcm^{-2} са по-продължителни и доста по-ясно изразени. Смяната на наклона на кинетичната крива става точно в тази област. Тези осцилации могат да бъдат обяснени чрез промяната на проводимостта на анодния филм, която настъпва при 305K и могат да се използват като още едно доказателство за правилността на хипотезата, че промяната на наклона на кинетичната крива се дължи на изменения, които настъпват във филма вследствие на повишаване на температурата му.



Фиг. 30. Осцилации на напрежението около точката на прегъване за образец анодиран в 0.002M разтвор на натриева основа с плътност на тока 30mAcm^{-2}.



Фиг. 31 Осцилации на напрежението около точката на прегъване за образец анодиран в 0.002M разтвор на натриева основа с плътност на тока 50mAcm^{-2}.

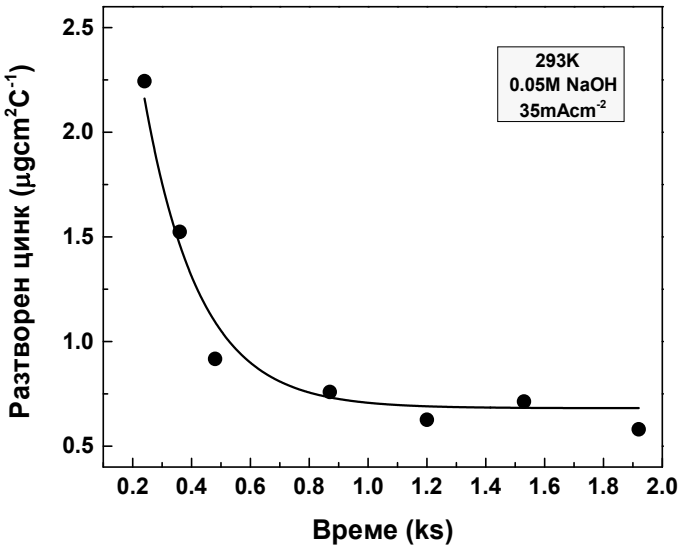
При достигане на определена дебелина на филма съпротивлението му става високо. Вследствие на това отделената джаулева топлина нараства, а това от своя страна води до повишаване на температурата на слоя. Когато температурата достигне 305K, в слоя настъпват промени, които водят до намаляване на специфичното съпротивление на филма, вследствие на което се променя наклонът на кинетичната крива. Отделяната топлина не позволява на температурата да спадне и новообразуваният слой след точката на прегъване

има същото специфично съпротивление като този, който е претърпял промяна. Когато стойностите на тока и напрежението са високи достигането на 305K става при малки дебелини на покритието. Когато специфичното му съпротивление спадне, спада и отделената джаулева топлина. Филмът се охлажда (температурата му спада под 305K). Слоят, който нараства след това има по-високо специфично съпротивление. Джаулевата топлина нараства. Това води до ново достигане на 305K. Специфичното съпротивление отново спада и цикъла се повтаря, но при по-голяма дебелина на слоя. Така след няколко цикъла съпротивлението на слоя е достатъчно голямо и температурата не може да спадне под 305K. Анодният процес продължава без осцилации на напрежението, при по-ниско специфично съпротивление на слоя.

В светлината на тази теория е съвсем естествено осцилациите на напрежението при по-голяма стойност на тока да се появят при по-ниски стойности на напрежението. Това се дължи на факта, че при по-големи стойности на тока количеството топлина нараства по-бързо, докато дисипацията ѝ остава практически същата (геометрията е една и съща, а промяната на специфичното съпротивление на слоя настъпва при една и съща температура). Това се наблюдава и на фиг. 30 и фиг. 31.

1.3.2. Определяне на количеството цинк, разтворено в процеса на анодната поляризация

Тъй като скоростта на нарастване на филма е директно свързана с количеството цинк (изразено чрез m_{Zn}), разтворено в процеса на анодната поляризация, важно е да се определи това количество. За целта е използван прецизен ICP-OES метод. Логично нарастването на преминалото количество електричество води до увеличаване на количеството разтворен цинк. На фиг. 32 е представено количеството разтворен цинк, отнесено към единица преминал заряд, отнесен към единица площ в зависимост от времето на поляризация. От фигурата се вижда, че количеството разтворен цинк (отнесено към единица плътност на заряда) първоначално рязко намалява, след което става почти постоянно. Тази тенденция вероятно е свързана с нарастването на дебелината на филма с времето. След известно време дебелината на слоя става толкова голяма, че подтиска преноса на Zn^{2+} йони от субстрата към разтвора през покритието. Разбира се, логично е да се очаква, че поляризационният процес е съпроводен от химическо разтваряне на цинка. За да се определи възможността за това е проведен допълнителен експеримент. Той се базира на сравнение на спонтанното разтваряне на Zn с разтварянето в условия на електрохимична поляризация. За целта контролен цинков образец е потопен в същия контактен електролит (0.05M воден разтвор на NaOH) за 32min при 293K.



Фиг. 32. Зависимост на анодно разтворения цинк от времето на поляризация.

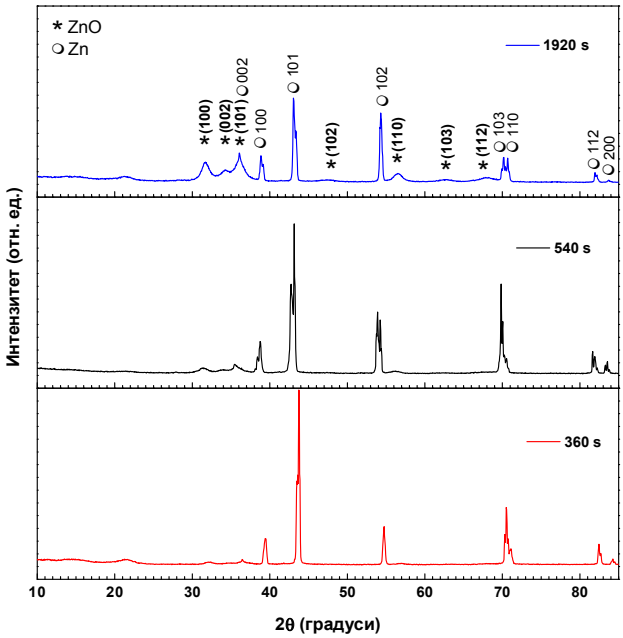
Същите условия са пресъздадени с допълнителна електрохимична поляризация с 35mAcm^{-2}. Последвалото сравнение на количеството разтворен цинк показа, че спонтанно разтворения цинк е 0.0280mgdm^{-3}, докато електрохимично разтвореният е 0.5804mgdm^{-3} (фиг. 32). Вижда се, че химически разтвореният цинк е около 4.83% от количеството Zn разтворено при електрохимичната поляризация. Това е дори по-малко от грешката при определяне на разтворения цинк.

1.3.3. Характеризиране на слоя

За да бъде потърсена връзка между морфологията и състава на филма от една страна и появата на точка на прегъване в кинетичната крива от друга са подбрани три представителни образеца за характеризиране на получените анодни филми. Те са изработени в 0.05M разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2}, съответно за 360, 540 и 1920s. Тези продължителности на процеса на анодиране съответстват на: много преди точката на прегъване, в околностите на точката на прегъване и след нея. Времената са подбрани за да съответстват на: $(dU/dQ)_I$, точката на прегъване (A) и $(dU/dQ)_{II}$, показани на фиг. 19. Това дава възможност да се определят химическият състав, структурата и топологията и да се намери връзката им с кинетиката на нарастване на филма. Поради вероятния сложен процес на нарастване на слоя са използвани различни инструментални аналитични методи за характеризирането му. Използваните методи дават възможност за детайлно описание на характеристиките на филма и връзката им с кинетиката на формиране.

1.3.3.1. Характеризиране на слоя с помощта на рентгенова дифракция

Рентгеновите спектри на споменатите по-горе образци са представени на фиг. 33. Върху спектрите ясно могат да бъдат различени две фази: Zn (Zinc, PDF # 98-024-7155) и ZnO (Zincite, PDF # 98-006-5122). Дифракционните пикове на циковия оксид са означени със „звездички“. Останалите принадлежат на цинковия електрод. Очевидно, дифракционните пикове на цинковия оксид нарастват с времето в процеса на анодна поляризация, докато тези на цинка намаляват. Това съответства на нарастването на слой, съставен от поликристален цинков оксид върху повърхността на цинковия електрод. Очевидно химическият състав на филма не се променя преди и след точката на прегъване (U_{bend}, Q_{bend}) на кинетичната крива.

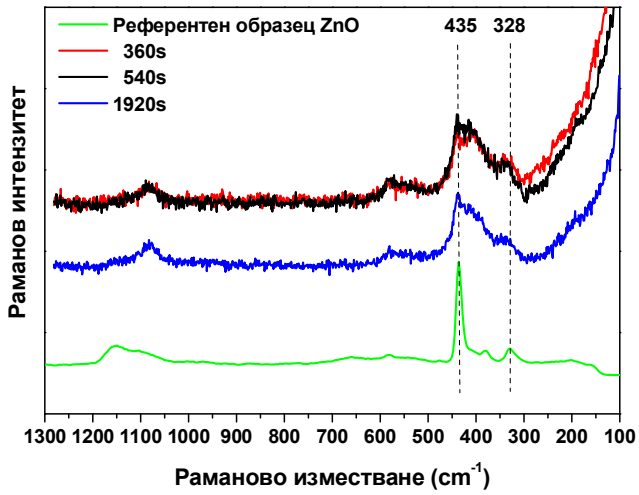


Фиг. 33. XRD спектри на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s.

1.3.3.2. Характеризиране на слоя с помощта на микрораманова спектроскопия

Резултатите от рентгеноструктурния анализ са потвърдени с помощта на микрораманова спектроскопия. Образците дават характеристични пикове при 435cm^{-1} (голям интензитет), 328cm^{-1} (среден интензитет) и около 580cm^{-1} (слаб интензитет) в добро съгласие с референтния спектър на ZnO (фиг. 34) и докладваните раманови отмествания за наноматериали ZnO. Поради хексагоналната структура на кристалите на цинковия оксид могат да бъдат наблюдавани четири раманово активни мода: A1 + 2E2 +

E1. Най-интензивната ивица в спектъра на образците и референтния ZnO при 435cm^{-1} се дължи на E2 мода, докато този при 328cm^{-1} се дължи на симетричния A1 мод.



Фиг. 34. Микрораманови спектъри на образци, получени в 0.05M разтвор на NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s, сравнени с референтен образец ZnO.

1.3.3.3. Характеризиране на слоя с помощта на отражателна инфрачервена спектроскопия

ATR-FTIR спектрите на образците показват линии около 3300, 1397 и в интервала 950-1100cm^{-1}, което показва наличието на някакво количество натриев цинкат Na_2ZnO_2 и/или хидроцинцит $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ формирано в слоя. От инфрачервените спектри може да се заключи, че няма изменение на химическия състав на слоя около точката на прегъване.

Съществуват и някои индиректни признаци, че слоя не е съставен от чист цинков оксид. Това са черният цвят на слоевете и тяхната фотокаталитична активност – слоевете, получени чрез анодиране на цинк в натриева основа имат по-ниска фотокаталитична активност при разграждане на органични багрила от тези получени по други процедури въпреки по-голямата си фотоабсорбция.

1.3.3.4. Характеризиране на слоя чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия

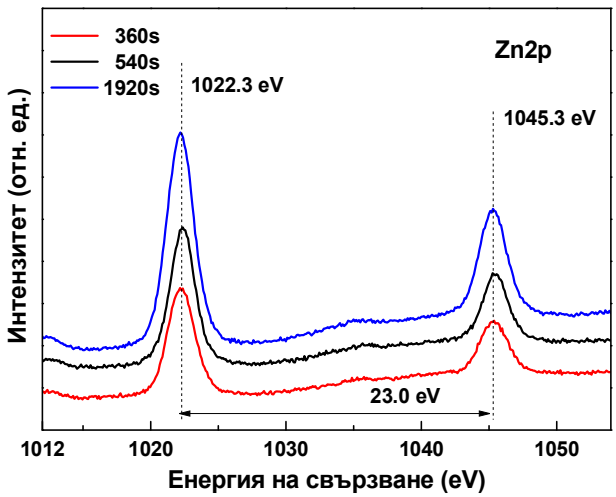
За да се определи качествения и количествен състав на филмите, са направени XPS анализи на повърхностите на образците. Концентрацията на елементите е представена в таблица 2.

Таблица 2. Концентрация на химичните елементи върху повърхността на образците в атомни %.

Образец	O [ат. %]	Zn [ат. %]	Na [ат. %]	P [ат. %]	остатъци [ат. %]
360s	42.0	40.8	0.4	16.8	0.0
540s	43.3	41.4	1.1	13.5	0.4
1920s	44.3	42.5	2.1	10.2	0.9

Таблицата показва, че количеството на цинка е приблизително еднакво за всички образци. То е приблизително равно на количеството на кислорода, отговаряйки на чист цинков оксид, определен чрез останалите аналитични техники. Наличието на натрий се дължи на използвания електролит, в резултат на което се образува някакво малко количество натриев цинкат. Регистрираното значително количество фосфор се дължи на предварителното електрохимично полиране на образците във фосфорна киселина. Тази предварителна процедура води до формиране на фосфатен монослой с добра адхезия към цинковия субстрат. Вероятно този слой е отговорен за наблюдаваното количество фосфор в образувалия се оксиден филм.

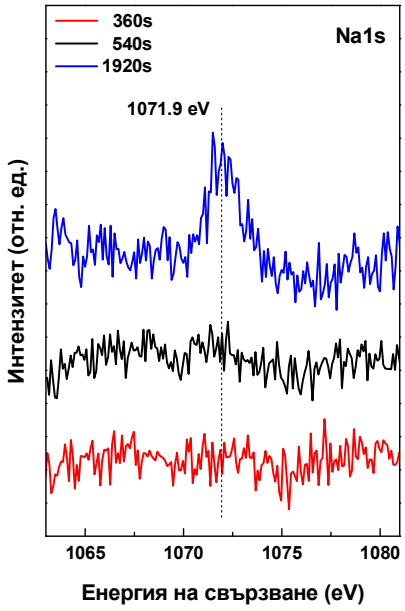
На фиг. 35 е представен Zn2p спектъра на образците. Пиковете $Zn2p_{3/2}$ и $Zn2p_{1/2}$ са относително тесни и се вижда, че са синглети. Спин орбиталното разцепване е 23.0eV, което е типично за ZnO. Наблюдавт се също характеристичните сателити за цинковия оксид при около 1035.3eV. За ZnO те са с по-малък интензитет и не са така ясно диференцирани като тези при металния цинк.



Фиг. 35. XPS Zn2p спектри на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s.

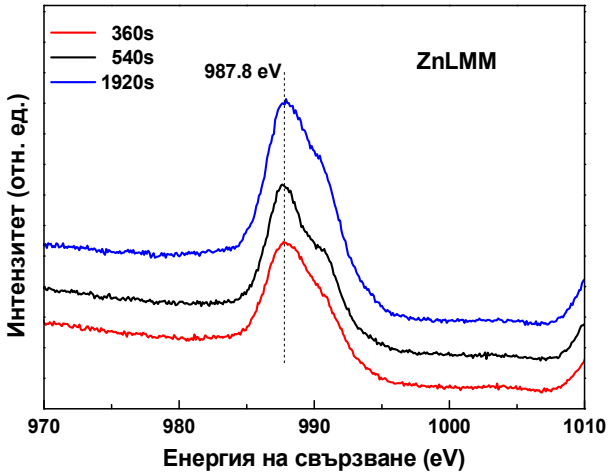
На базата на формата на спектъра, както и на енергията на $Zn2p_{3/2}$ – 1022.3eV, присъствието на метален цинк може да бъде напълно изключено. $Zn2p_{3/2}$ пика е при 1021.45eV и спин орбиталното разцепване е 23.1eV. От фиг. 35 може да се заключи, че на повърхността се образува Zn^{2+}. В същото време енергията на $Zn2p_{3/2}$ пика е по-висока от посочената от други автори 1021.4-1021.7eV. Това отместване е около 0.6-0.9eV и може да е свързано с наличието на фосфати върху повърхностния слой. Някои автори посочват, че когато преходни метали се обработват с фосфорна киселина повърхността им се модифицира с фосфатно покритие. Тук присъствието на $Zn_3(PO_4)_2$ се изключва, тъй като според Felker и съавтори неговият $Zn2p_{3/2}$ пик е при доста по-висока енергия – при 1024.9eV. Zhou и съавтори съобщават, че за конверсионни покрития от $Zn_3(PO_4)_2$/Mg получени от тях и анализирани чрез XPS, $Zn2p_{3/2}$ енергията е 1022.60eV. Тази стойност отговаря на спектрите на нашите образци. Това предположение се потвърждава от енергията на натриевия пик – 1071.9eV, което е характерно за наличието на Na_3PO_4 (фиг. 36).

Полуширината (FWHM) на $Zn2p_{3/2}$ пика за ZnO е 1.63eV. По-голямата стойност на полуширината за нашите $Zn2p_{3/2}$ пикове (2.3eV) показва, че вероятно в слоя присъстват малки количества цинков хидроксид (1022.3–1023.0eV) и/или цинков карбонат (1022.97eV). Това се потвърждава от ИЧ анализите. Енергията на свързване на тези съединения е много близка, което прави определянето на техните количества невъзможно.



Фиг. 36. XPS спектри на Na1s на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s.

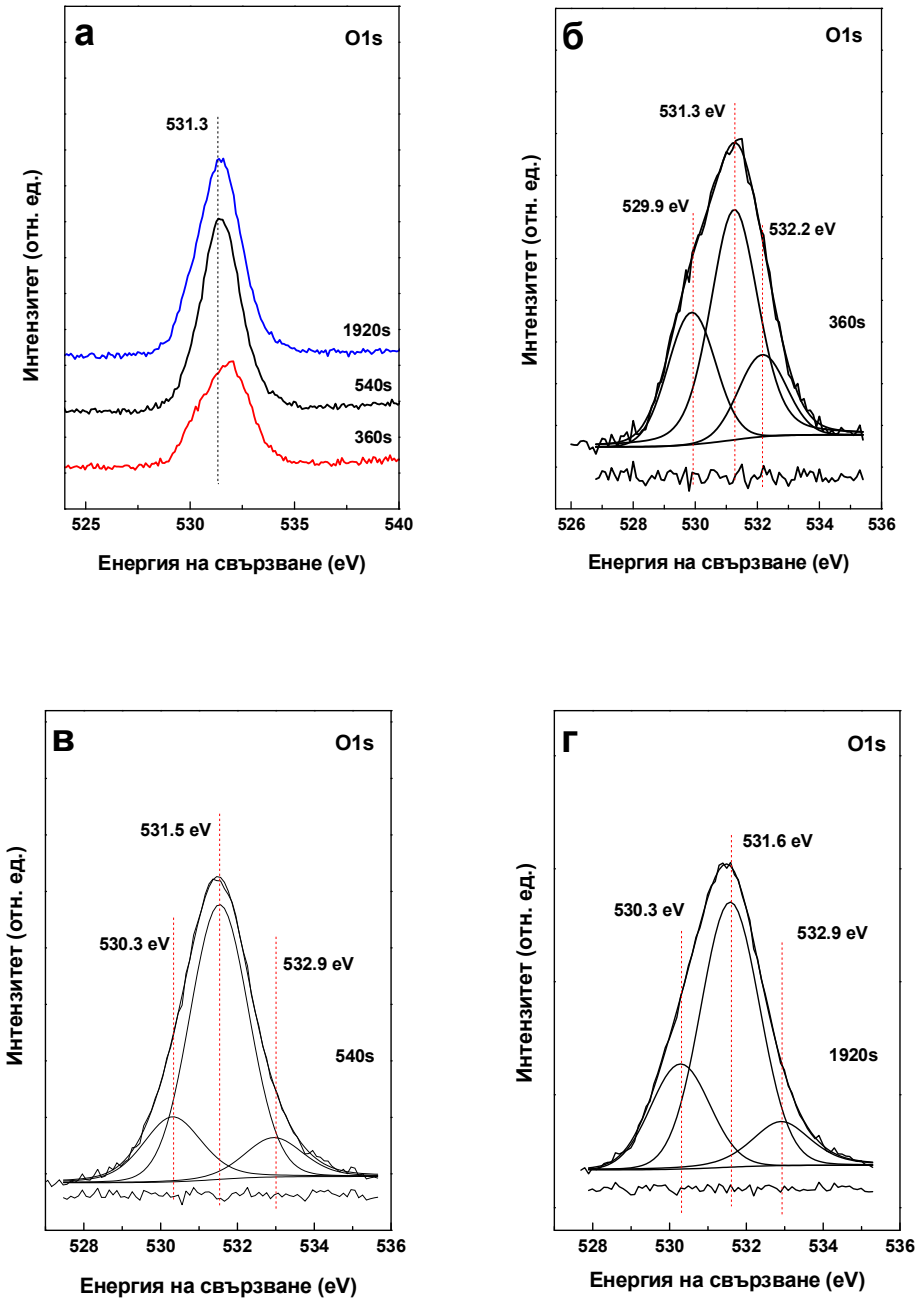
Оже спектрите потвърждават факта, че няма метален цинк върху повърхността на образците (фиг. 37). Стойността на модифицираният оже параметър е 2010.1eV. Тази стойност е типична за Zn^{2+}, но тя не може да бъде използвана за да бъдат различени ZnO от $Zn(OH)_2$.



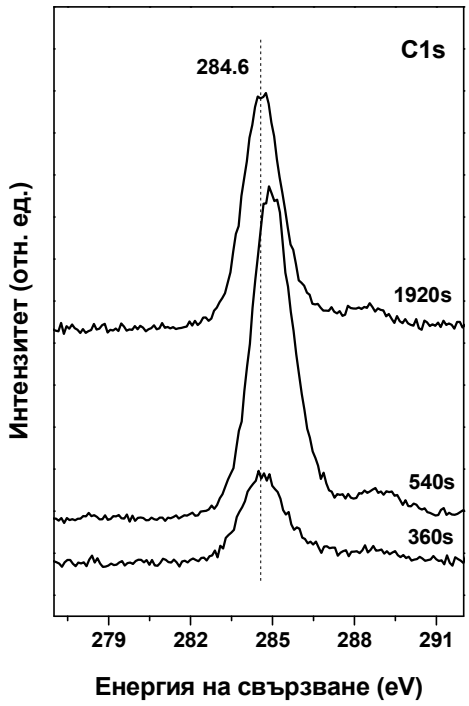
Фиг. 37. Оже спектри на цинк на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s.

O1s спектрите на образците (фиг. 38а) са широки (полуширината е около 2.2-2.9eV). Те могат да бъдат деконволюирани на три пика. Най-интензивния от тях е при 531.3-531.6eV (Фиг. 38 б-г), и може да бъде отнесен към O–Zn връзките на цинковия оксид. Разбира се отношението на изчислената площ на този кислороден пик разделена на фактора на относителна чувствителност (RSF) на O1s и изчислената площ на $Zn2p_{3/2}$ пика разделена на RSF на $Zn2p_{3/2}$ за същия образец е 1:1, точно както за ZnO. Пикът при 530.3eV може да бъде обяснен с наличието на карбонатни групи. Показателно за това е, че отношението между C1s пиковете за карбонатите (фиг. 39) при около 288.3-288.6eV и този пик е 1:3. Пикът при 532.9eV може да бъде свързан с дефекти на кристалната решетка на ZnO, както и с кислород, свързан във фосфатни групи. Възможно е също присъствието на кислород свързан в OH^--групи.

В заключение може да се каже, че слоевете са съставени от ZnO с минимални количества включвания под формата на хидроксиди и/или карбонати или съединения от типа на $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$.



Фиг. 38. XPS спектри на O1s на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2}, направени преди (а) и след съответната деконволюция за: 360s (б); 540s (в) и 1920s (г).

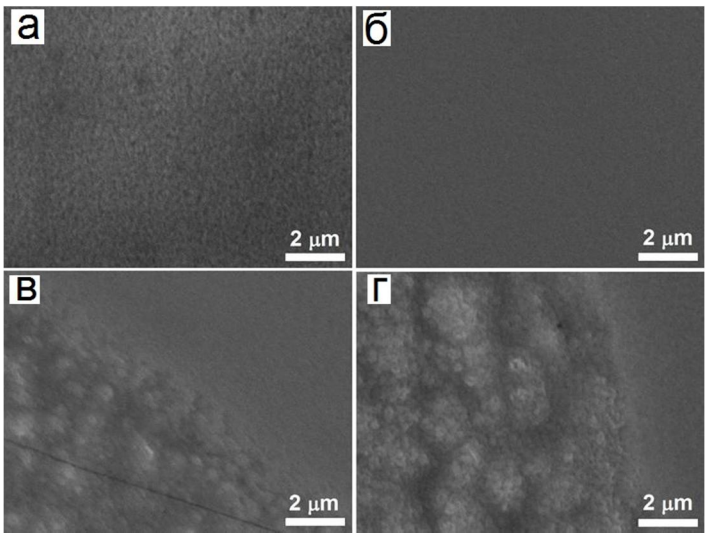


Фиг. 39. C1s спектри на образци, изработени в 0.05M NaOH с плътност на тока 35mAcm^{-2} за 360, 540 и 1920s.

1.3.3.5. Характеризиране на слоя с помощта на сканираща електронна микроскопия

Топологията на филма силно се променя в процеса на израстването му. SEM изображенията на фиг. 40 показват, че повърхността на образците преди анодната поляризация силно се различава от тази на анодираните образци. От фиг. 40 а и б, може да се заключи, че след началото на анодната поляризация се образува филм, който запълва неравностите по повърхността на електрода. По този начин повърхността на образеца става по-равна отколкото след процеса на електрополирането. След това филмът става по-грапав (фиг. 40в), като с помощта на SEM не могат да се направят никакви по-нататъшни изводи до края на процеса (фиг. 40г).

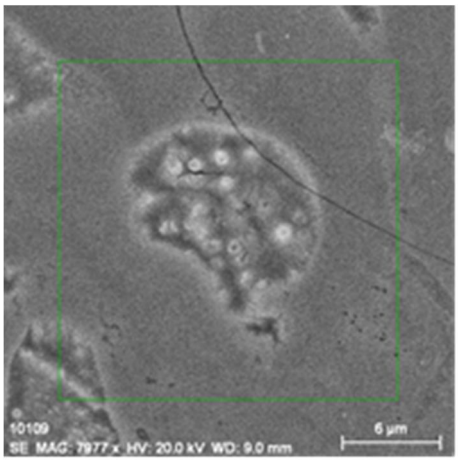
Допълнително може да се направи извод, че по повърхността на филма не се наблюдават значителни напуквания, които биха могли да доведат до промяна на кинетиката в точка А на фиг. 19.



Фиг. 40. SEM изображения на слоевете: а – повърхността след електрополирането; б – след 360s; в – след 540s; г – след 1920s.

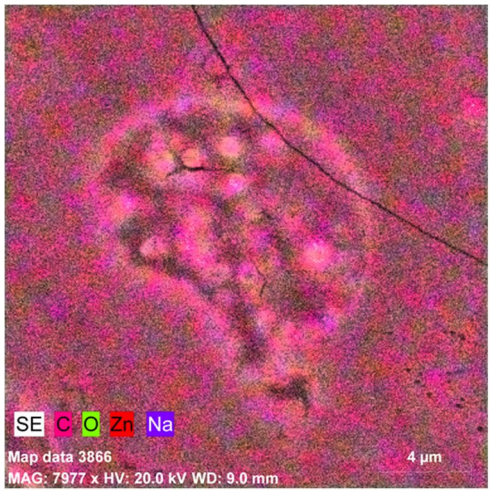
1.3.3.5.1. Характеризиране на слоя с помощта на енергийно дисперсна рентгенова спектроскопия

Има четири възможни обяснения за промяната на наклона на кинетичните криви в точката на прегъване: промяна на химичния състав на филма, появата на пукнатини в слоя вследствие на натрупани напрежения, частично разтваряне на филма или флуктуации на температурата. От направените изследвания за характеризиране на слоя следва, че първата възможност трябва да бъде изключена. Изследванията на повърхността на слоевете направено с помощта на SEM и по-долу чрез AFM изключват втората от тези четири възможности, а измерването на количеството на разтворения цинк в процеса на анодиране изключва третата възможност. Детайлното изследване на повърхността с помощта на сканиращ електронен микроскоп показа наличието на пета възможна причина, а тя е появата по повърхността на филма на образувания от типа на показаното на фиг. 41.



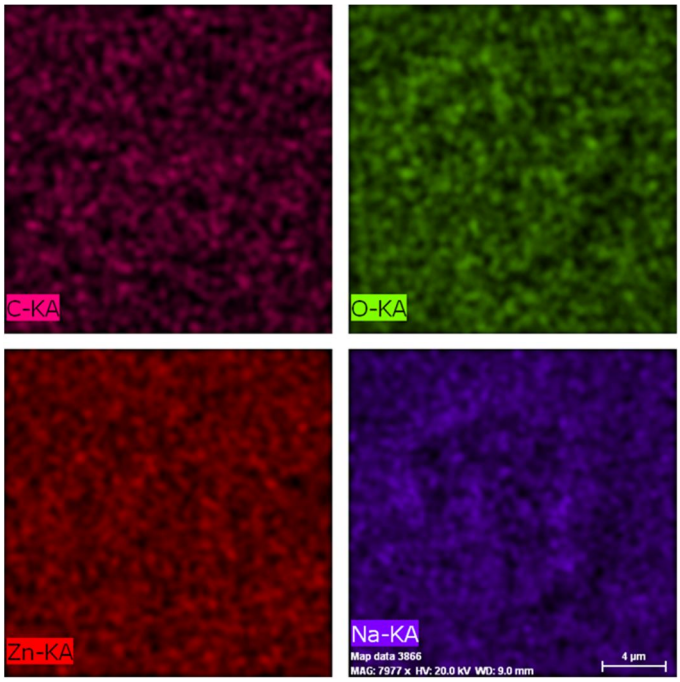
Фиг. 41. Електрод от цинково фолио анодиран в 0.05M разтвор на натриева основа с плътност на тока 35mAcm^{-2} спрян на 1920s при около 31V.

Беше интересно да се провери дали освен промяна на морфологията на слоя в тази област има някаква промяна на химическия състав. За целта е направена EDX карта на разпределението на елементите, представена на фиг. 42.



Фиг. 42. EDX карта на разпределението на елементите в областта на промяна на морфологията на филм анодиран в 0.05M разтвор на натриева основа с плътност на тока 35mAcm^{-2} спрян на 1920s при около 31V.

На пръв поглед изглежда, че в областта на промяна на морфологията на филма има промяна на химическия състав на слоя. За да бъде проверено това са направени карти на разпределението на четирите елемента с най-голяма концентрация (фиг. 43).

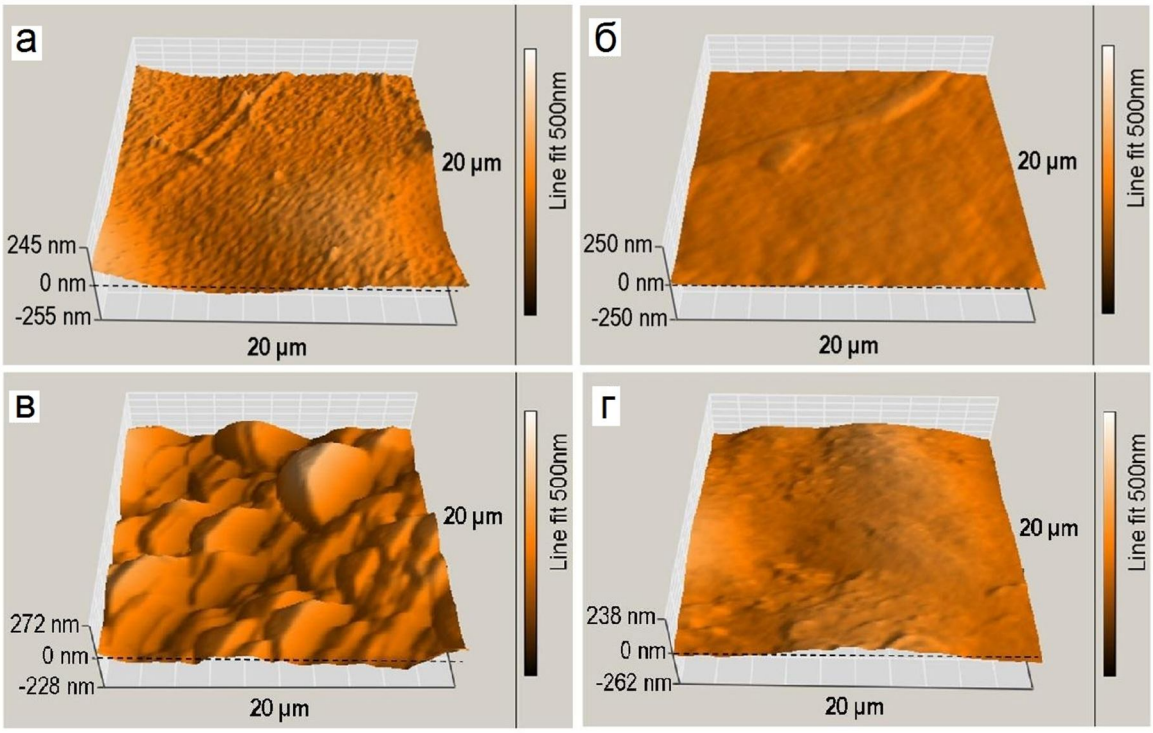


Фиг. 43. Разпределение на елементите с най-голяма концентрация по повърхността на слоя за образец анодиран в 0.05M разтвор на натриева основа с плътност на тока 35mAcm^{-2} спрян на 1920s при около 31V.

От фигурата се вижда, че въпреки че от фиг. 42 изглежда че има голяма разлика в химическия състав в различните области на образеца, четирите елемента с най-голяма концентрация са сравнително равномерно разпределени по повърхността му. Това, както и фактът, че областите с променена морфология като показаната на фиг. 41 заемат твърде малка част от площта на образеца ни дава възможност да изключим и появата на тези области като възможна причина за промяната на кинетиката на образуване на филма.

1.3.3.6. Характеризиране на слоя с помощта на атомно силова микроскопия

AFM изображенията, показани на фиг. 44, напълно потвърждават изводите, направени на базата на SEM наблюденията. В началото на процеса, преди точката на прегъване повърхността на образеца става по-гладка, отколкото след процеса на електрополирането (фиг. 44 а и б). Около точката на промяната на кинетиката, повърхността се покрива от частици, подобни на плочки с хексагонална форма (очевидно кристали ZnO) (фиг. 44в). Тези плочки не са легнали върху повърхността на електрода, а са израстнали под ъгъл спрямо нея. Този извод се потвърждава от факта, че пикът (101) на рентгенограмата (фиг. 33) е по-висок от (002). До края на процеса повърхността става по-гладка, вероятно поради процес на нарастване на кристалите.



Фиг. 44. AFM изображения на слоевете: а – повърхността след електрополиране; б – след 360s; в – след 540s; г – след 1920s.

Изводи и приноси

1. Изучено е анодното поведение на цинк във водно боратни електролити и във водни разтвори на натриева основа. Анодната поляризация е извършена в галваностатичен режим. Условията на експеримента (концентрация и състав на електролита, плътност на тока, pH и температура) са варирани във възможно най-широки граници.
2. Водно боратните електролити са изготвени от водни разтвори на H_3BO_3 с концентрации от 0.1 до 3 тегловни %. Тяхното pH е нагласено чрез добавяне на NaOH или NH_4OH до 5.8, 7 или 8.2. В началото на кинетичните криви се наблюдават ясно изразени индукционни периоди в целия използван диапазон от плътности на тока, концентрации, pH и температури. Установено е, че продължителността на тези периоди зависи от всички тези параметри. Индукционните периоди се съкращават с увеличаване на плътността на тока, но не достигат нулева стойност. Те са най-кратки при неутрално pH, вероятно заради по-слабо разтваряне. Установено е, че видът на използваната основа (NaOH аили NH_4OH) не оказва съществено влияние върху кинетиката.
3. Увеличаването на концентрацията на H_3BO_3 за електролити с pH 7 над 1 тегловен % увеличава продължителността на индукционните периоди, докато за концентрации под тази стойност те рязко нарастват и при 0.1 тегловен % клонят към безкрайност. При тази концентрация се получава изравняване на скоростите на нарастване и на разтваряне на филма. Увеличаването на температурата в изучавания температурен диапазон между 283 и 303K също води до удължаване на индукционните периоди.
4. Пробивното напрежение намалява с увеличаване на плътността на тока, като тази зависимост е доста по-силна от наблюдаваната за други вентилни метали. Установено е, че за всички електролити то се подчинява на закона на Бюргер и Ву.
5. Наблюдават се периодични осцилации на напрежението за ВБЕ, получен от 3% борна киселина чрез добавяне на натриева основа (pH 7), при високи плътности на тока. Те имат голяма амплитуда (над 100V) и се дължат на разрушаване на анодния слой, последвано от израстване на нов слой.
6. Съставът на получените анодни слоеве е изучен с помощта на рентгенодифракционен анализ, раманова спектроскопия, отражателна инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация и рентгеновата фотоелектронна спектроскопия. Резултатите показват, че те са аморфни и са изградени от $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$. Изследванията водят до извода, че съставът на слоевете не зависи от концентрацията на формиращия електролит, както и от това с какво е регулирано тяхното pH.

7. Направени са наблюдения чрез сканираща електронна микроскопия и атомно силова микроскопия на повърхността на електродите на различни етапи от процеса на формиране на покритието. На базата на тези изображения е създаден модел, описващ процеса на нарастване на филма. Според него по време на индукционния период протичат два процеса. Първият от тях е разтваряне на металната повърхност и формиране на питинги. Броят и размерът им нараства с времето. Вторият процес е формиране на сферични гранули по повърхността на електрода. Техният брой също нараства, но размерът им – не. Когато гранулите покрият цялата повърхност на метала, разстоянията между тях се запълват и се получава плътен филм. Това покритие прекъсва електрическия контакт между електрода и електролита, вследствие на което индукционният период приключва. С нарастване на дебелината на слоя расте и съпротивлението му, а това води до увеличение на формиращото напрежение. Колкото по-голяма е плътността на тока, толкова по-бързо нараства броят на гранулите, а оттам е толкова по-кратък и индукционният период. Увеличаването на концентрацията на формиращия електролит води до увеличаване на разтварянето на филма, което увеличава продължителността на индукционния период. За концентрации на борната киселина във формиращия електролит, по-ниски от 1%, нарастването на слоя се затруднява от недостиг на боратни йони и продължителността на индукционните периоди започва да нараства отново.
8. След образуването на непрекъснат слой в него започват да се трупат механични напрежения. С нарастване на дебелината на покритието нарастват и напреженията в него, което води до появата на пукнатини в него. Пропукването е толкова по-силно, колкото по-бързо расте дебелината на слоя. Поради тази причина при най-високите стойности на плътността на тока във ВБЕ с 3% H_3BO_3 + NaOH слоят напълно се отделя от повърхността на метала и процесът се повтаря отначало. Това води до повтарящи се осцилации на формиращото напрежение, като амплитудата им надхвърля 100V, а периодът им е над 20s.
9. Направените наблюдения чрез сканираща електронна микроскопия потвърждават появата на пукнатини в слоя, които са толкова по-големи, колкото е по-голяма плътността на формиращия ток. Измерванията чрез индуктивно свързана плазмена оптическа емисионна спектроскопия на разтвореното диференциално количество електроден материал също могат да потвърдят ролята на натрупаните механични напрежения в кинетиката на образуване на слоя. Диференциалното количество разтворен цинк остава практически непроменено по време на индукционния период, а

след края му нараства рязко поради увеличаването на разтворимостта на филма, като резултат от натрупаните механични напрежения.

10. Кинетиката на анодното поведение на цинка във водни разтвори на натриева основа зависи много силно от концентрацията на формиращия електролит. При концентрации, по-високи от 0.08M до 1M, се появяват индукционни периоди, които предхождат нарастването на напрежението, а при концентрации, по-високи от 1M, формиращият потенциал практически изобщо не нараства. При концентрации между 0.001M и 0.08M се появява точка на прегъване, при която скоростта на процеса намалява. Наклонът на кинетичната крива преди точката на прегъване е по-голям, отколкото след нея. И двата наклона намаляват с нарастването на концентрацията на формиращия електролит. Нарастването на концентрацията води до намаляване на напрежението, при което става промяна на наклона на кинетичната крива (U_{bend}). В същото време плътността на количеството електричество, протекло до промяната на кинетиката (Q_{bend}), се увеличава.
11. Пробивното напрежение намалява слабо с увеличаването на плътността на тока. За зависимостта на пробивното напрежение (U_b) от концентрацията на формиращия електролит е в сила законът на Бюргер и Ву. Стойностите на пробивното напрежение достигат почти до 350V в случаи на ниска концентрация на формиращия електролит и ниски температури.
12. Параметрите U_{bend} и Q_{bend} намаляват линейно с повишаването на температурата, при която се провежда процесът. Вероятното обяснение за промяната на наклона на кинетичната крива в точката на прегъване е промяна на съпротивлението на слоя, което става при около 305K.
13. Скоростта на разтварянето на цинка намалява в процеса на нарастване на слоя.
14. При големи стойности на тока при малка концентрация на формиращия електролит се наблюдават осцилации на напрежението около точката на прегъване, които са още едно потвърждение на хипотезата, че промяната на наклона на кинетичната крива се дължи на промяна на проводимостта на слоя вследствие на загряването му от джауловата топлина.
15. Рентгенодифракционните спектри показват, че анодният слой е съставен от кристален цинков оксид. Отражателната инфрачервена спектроскопия с фурие трансформация и рамановата спектроскопия потвърждават това заключение. Резултатите показват, че химическият състав на слоя не се променя в процеса на нарастването му. Отражателните инфрачервени спектри показват възможно образуване на малки

количества натриев цинкат Na_2ZnO_2 и/или хидроцинцит $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ в слоя. Няколко индиректни признака също показват, че слоят не се състои от чист ZnO.

16. Изследванията чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия потвърждават, че слоят се състои от ZnO с минимални количества онечиствания под формата на хидроксиди и/или карбонати или съединения от вида $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$.
17. Наблюденията чрез сканираща електронна микроскопия и атомно силова микроскопия показват, че в ранните етапи на анодната поляризация, преди точката на прегъване, се формира филм, който запълва неравностите по повърхността на електрода и тя става по-гладка, отколкото след електрополирането. Около точката на прегъване повърхността се покрива с плочковидни образувания с хексагонална форма. Дълго време след промяната на скоростта на кинетиката, грапавостта намалява отново, вероятно поради нарастването на размерите на кристалите.

Научни публикации по темата на дисертацията

1. E. Lilov, V. Lilova, C. Girginov, S. Kozhukharov, S. Nedev, A. Tsanev, D. Yancheva, **V. Velinova**, "Anodic Behavior of Zinc in Aqueous Borate Electrolytes", Materials Chemistry and Physics 239 (2020) 122081. IF 4.094 (Q2)
2. E. Lilov, V. Lilova, C. Girginov, S. Kozhukharov, S. Nedev, A. Tsanev, D. Yancheva, **V. Velinova**, D. Ilieva, "Kinetics of galvanostatic anodic polarization of Zn in NaOH solutions and characterization of the resulting layers", Materials Chemistry and Physics 263 (2021) 124298. IF 4.778 (Q2)
3. E. Lilov, V. Lilova, C. Girginov, **V. Garova**, "Anodic behaviour of zinc. Layers obtained by anodic polarization of zinc", in "Electrochemical Methods for the Synthesis and Analysis of Advanced Functional Layers and Coatings", Ed. S. Kozhukharov, Chapter VI, pp. 220-282, Cambridge Scholars Publishing, 2024.

Участия в научни форуми с постери

1. **В. Велинова**, Е. Лилов, Ю. Манга, Ш. Тахери, Е. Кожева, В. Николова, К. Дочев, „Изследване на кинетиката на анодното поведение на цинк във водно боратни електролити", XVII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, ХТМУ, София, 26 юни, 2020.
2. **V. Velinona**, E. Lilov, Y. Trifonova, V. Lilova, "Characterization of the morphology of the films prepared by anodic polarization of zinc in aqueous borate electrolytes", Materials, Methods & Technologies 2021, 23rd International Conference, 19-22 August 2021, Burgas, Bulgaria.

3. **V. Velinona**, E. Lilov, V. Lilova, „ Kinetics of Zn Anodic Polarization in NaOH Solutions", Sofia Electrochemical Days SED'22, 11-14 May 2022, Sofia, Bulgaria.
4. **V. Velinona**, E. Lilov, V. Lilova, Y. Trifonova, "Comparison of the anodic behavior of a bulk zinc electrode and zinc foil in oxalic acid solutions", 24th International Conference Materials, Methods & Technologies, 19-22 August 2022, Burgas, Bulgaria.
5. В. Лилова, **В. Гарова**, А. Стоянова-Иванова, Т. Долчинкова, С. Василева, С. Болгурова, „Изследване на структурата на слоеве, получени чрез анодна поляризация на цинк в разтвори на натриева основа", XX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 23 юни, 2023.

Забелязани цитати

E. Lilov, V. Lilova, C. Girginov, S. Kozhukharov, S. Nedev, A. Tsanev, D. Yancheva, V. Velinova, "*Anodic behavior of zinc in aqueous borate electrolytes*", Materials Chemistry and Physics 239 (2020) 122081.

1. F. Moulai, B. Messaoudi, L. Zerroual, T. Hadjersi, A. Manseri, J.J. Pireaux, A. Achour, "Corrosion attenuation of zinc electrode in Zn−MnO_2 battery by shielding effect in an aqueous ammonium chloride electrolyte", European Physical Journal Plus 136 (4) (2021) 360.
2. K. Engelkemeier, A. Sun, D. Voswinkel, O. Grydin, M. Schaper, W. Bremser, "Zinc anodizing: Structural diversity of anodic zinc oxide controlled by the type of electrolyte", ChemElectroChem 8 (12) (2021) 2155-2168.
3. B. Ivanova, M. Spiteller, "Electrospray ionization stochastic dynamic mass spectrometric 3D structural analysis of ZnII–ion containing complexes in solution", Inorganic and Nano-Metal Chemistry 52 (12) (2022) 1407-1429.

E. Lilov, V. Lilova, C. Girginov, S. Kozhukharov, S. Nedev, A. Tsanev, D. Yancheva, V. Velinova, D. Ilieva, "*Kinetics of galvanostatic anodic polarization of Zn in NaOH solutions and characterization of the resulting layers*", Materials Chemistry and Physics 263 (2021) 124298.

1. Y. Zhu, H. Liu, D. Zhang, J. Wang, F. Yan, "Effect of polarization potentials on tribocorrosion behavior of Monel 400 alloy in seawater environment", Tribology International 168 (2022) 107445.