

——— Országos Tudományos Diákköri Dolgozat ———

BOROS KRISZTINA

Nikkel-kadmium ötvözetek elektrokémiai leválasztása és vizsgálata

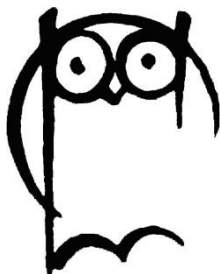
Témavezető: Dr. Péter László, Dr. Neuróhr Katalin

Belső konzulens: Dr. Láng Győző

Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Komplex Folyadékok Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2014. —

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Elméleti összefoglalás	4
2.1. A Ni-Cd ötvözetekről általában.....	4
2.2. Az elektrokémiai fémleválasztás.....	5
2.3. A Ni-Cd ötvözetek elektrokémiai leválasztásával kapcsolatos előzmények.....	9
2.4. Elektrokémiai és analitikai mérési technikák alapelve és a felhasznált összefüggések ismertetése.....	12
2.4.1. Ciklikus voltammetria	12
2.4.2. Mikroelektrodok.....	14
2.4.3. Elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN).....	15
2.4.4. Szekunder semleges tömegspektrométer (SNMS).....	17
2.4.5. A porlasztási irány szerepe a roncsolásos mélységprofil-analízisben.....	18
2.4.6. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM).....	19
2.4.7. Röntgendiffrakció (XRD)	21
3. Mintakészítés, kísérleti körülmények	23
3.1. Elektrokémiai vizsgálatok	23
3.2. Analitikai vizsgálatok.....	25
4. Eredmények és értékelésük	27
4.1. A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességei	27
4.2. A Ni-Cd rendszer vizsgálata elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel.....	30
4.3. A Ni-Cd ötvözetek mélységprofil-analitikai vizsgálata	34
4.4. Az összetétel és a morfológia vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal	38
4.5. A Ni-Cd ötvözetek tanulmányozása röntgendiffrakcióval	39
5. Összefoglalás	42
6. Köszönetnyilvánítás	44
7. Irodalomjegyzék.....	45

1. Bevezetés

Az elektrokémiai úton történő fémleválasztás módszerét már évszázadok óta alkalmazza az emberiség. Népszerűsége és elterjedtsége annak is köszönhető, hogy megannyi kutatási területnek képezheti az alapját, valamint olcsóbb eljárás, mint a fizikai módszerekkel történő fémbevonat készítés. A különböző anyagok fémekkel való borítása fontos technológia mind a gépiparban, mind az elektrotechnikai iparban. A fémbevonatok alkalmasak lehetnek felületek díszítésére, különböző fizikai jellemzők javítására, illetve a korrózió elleni védelemben is jelentős szerepet kapnak.

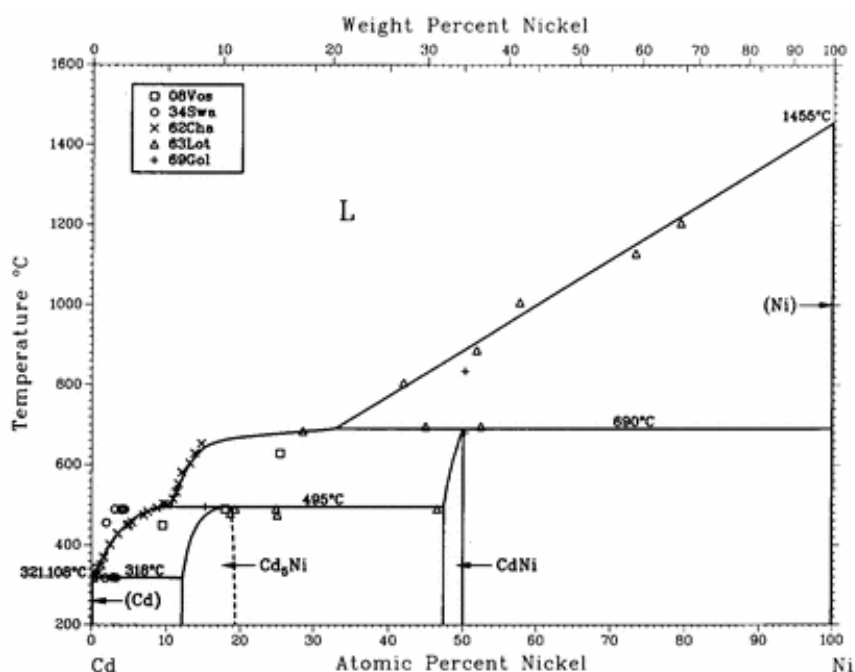
A nanotechnológia fejlődésének köszönhetően napjainkban már egyre inkább előtérbe kerülnek a nanoszerkezetű anyagok, valamint a nanométeres nagyságrendben történő vizsgálatok. A nanostruktúrák előállítása és elemzése nem egyszerű feladat, hiszen a különböző fizikai-kémiai folyamatok eltérő módon játszódnak le egy makroszkopikus méretű rendszerben és egy nanoszerkezetű anyagban. A nanotechnológia területén belül a nanoskálájú tartományban történő elektrokémiai fémleválasztások esetében az egyes leválasztott fémrétegek vastagságát ebben a nagyságrendben is szabályozni tudjuk, hiszen a Faraday-törvényből számolt névleges rétegvastagság jól egyezik a különböző szerkezetvizsgálati módszerek által nyújtott eredményekkel.

Az MTA Wigner SZFI Komplex Folyadékok Osztályán már több mint húsz éve foglalkoznak elektrokémiai úton történő ötvözetek előállításával, valamint fémes multirétegek szerkezetének és egyéb tulajdonságainak vizsgálatával. Többek között előállítottak már Ni-P amorf ötvözeteket [1], nanokristályos nikkelt [2] és kobaltot [3], illetve különböző rétegpárokból felépített multirétegeket is [4-11]. A fémes nanoszerkezetek elektrokémiai úton történő leválasztása és vizsgálata témakörön belül dolgozatom a Ni-Cd ötvözetek tanulmányozására összpontosít. Céloom az egyes fémek polarizációs tulajdonságainak, valamint a két fém együttleválási jellegzetességeinek vizsgálata, továbbá a különböző publikációkban található ellentmondások feloldása. Ezek egyrészt az együttleváláskor érvényesülő preferenciára vonatkoztak, másrészt pedig arra, hogy a nikkel és a kadmium milyen ötvözetfázisok kialakítására képes. Munkám során törekedtem a rendelkezésemre álló kísérleti technikák minél szélesebb körű felhasználására, valamint a kapott eredmények feldolgozására.

2. Elméleti összefoglalás

2.1. A Ni-Cd ötvözetekről általában

A Ni-Cd ötvözetek vizsgálatához elengedhetetlen a rendszer fázisdiagramjának tanulmányozása, melyet az **1. ábra** szemléltet.



1. ábra: A Ni-Cd rendszer fázisdiagramja [12]

A Ni-Cd rendszer fázisdiagramja alapján két ötvözetfázis létezése feltételezhető. 495 °C alatti hőmérsékleten 10-20 at.% Ni tartalom esetén megvalósulhat egy Cd₅Ni ötvözet. 690 °C hőmérséklet alatt, 47-50 at.% Ni tartalom mellett kialakulhat egy CdNi ötvözet is. Ezen ötvözetfázisok homogenitásáról, a lehetséges szerkezetekről, továbbá ezen ötvözetek kialakulásának feltételeiről még nem született teljes átfogó tanulmány. Csupán néhány közlemény foglalkozik e két fém fázisdiagramjának vizsgálatával, ám ezek egymással részben ellentmondóak, illetve más és más ötvözet-összetétel kialakulásáról számolnak be [12,13].

2.2. Az elektrokémiai fémleválasztás

Az elektrokémiai fémleválasztás heterogén kémiai reakció. Egy redoxirendszer redukáló-, illetve oxidálóképességét a reakció standard elektródpotenciáljával jellemezhetjük. Az elektródreakció potenciálja, valamint a reaktánsok és a termékek aktivitása közötti összefüggést a *Nernst-egyenlet* (1) alapján határozhatjuk meg, melynek általános alakja standard hidrogénelektrod referenciaelektrod esetén a következő:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum v_i \ln a_i \quad , \quad (1)$$

ahol E az elektródpotenciál, E^0 az adott redoxirendszer standardpotenciálja, R a moláris gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z a töltésszám, F a Faraday-állandó, v_i az i -edik komponens sztöchiometriai száma, a_i pedig az adott speciesz aktivitása.

Elektrokémiai fémleválasztások esetében fontos szempont, hogy annak a fémnek a leválasztása kivitelezhető vizes közegben, melynek standardpotenciálja nem kisebb $-0,8$ V-nál. Ellenkező esetben a leválasztás nehézkes vagy nem megoldható. Természetesen egy reakció végbemenetelének még számos más feltétele lehet. A leválasztás sikerességét befolyásolhatják kinetikai okok, a komplexképződés, a pH, a hőmérséklet stb.

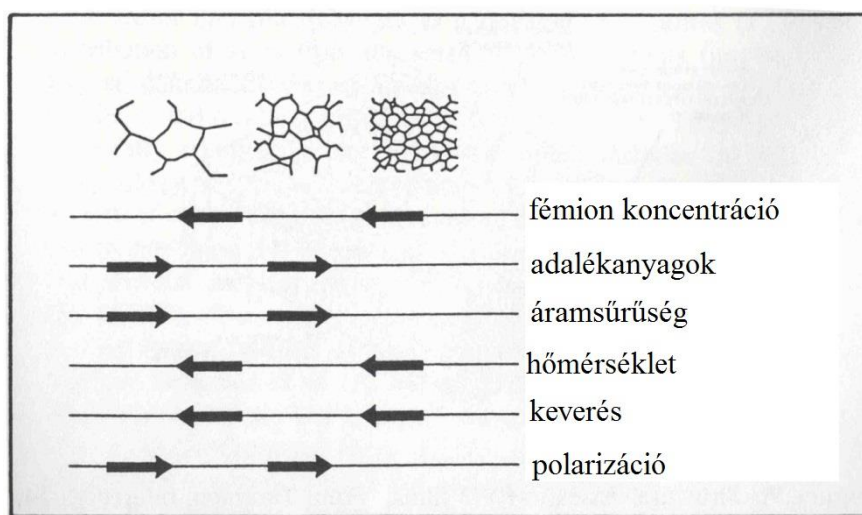
Elektrokémiai fémleválasztás esetén segítségünkre lehetnek az elektrokémiai potenciál–pH diagramok, melyek megmutatják, hogy az adott fázisok milyen potenciál–pH tartományban lehetnek stabilak. Ezek a diagramok csak vizes közegű leválasztás esetén alkalmazhatók, mivel elméleti számításuk csak erre az esetre készült el. Sok fém elemi módosulata olyan potenciál-tartományban stabil, ami kívül esik a víz stabilitási tartományán, így ezek leválasztásakor szinte mindig számolnunk kell az oldószer bomlásával, mely hidrogénfejlődéssel jár. Ennek ellenére számos fém leválasztása megvalósítható, többek között a dolgozatban tárgyalt Ni, Cd, illetve Ni-Cd ötvözetek is.

Elektrokémiai fémleválasztások során figyelembe kell vennünk, hogy az adott fémek milyen anyagi minőségű, valamint mennyire hibamentes hordozófelületre kívánjuk leválasztani. Abban az esetben, ha a fém és a hordozó anyagi minősége megegyezik, valamint a hordozó felülete hibátlan, a felületen levő kristályok növekedésnek indulhatnak. Másik eset,

ha a hordozó felülete nem hibamentes. Ekkor a növekedés egy, a felületet metsző csavardiszlokáció mentén valósul meg, továbbá lehetőség nyílik a gócképződésre.

Eltérő anyagú hordozóra történő fémleválasztás esetén a leválás feltétele az, hogy kiindulási fémkristály góccok alakuljanak ki, melyek biztosítani tudják a további stabil rétegnövekedést. Tapasztalat, hogy minél nagyobb a szerkezeti eltérés a két anyag között, annál kevesebb olyan pont van a felületen, ahol a növekedés könnyen megindulhat.

Az elektrokémiai fémleválasztások során a leválasztott anyag szerkezetét befolyásolni tudjuk. Ennek módja, hogy a különböző paramétereket megfelelő tartományokban kell megválasztanunk. A **2. ábra** a kísérleti körülmények változtatásának hatását szemlélteti a szemcseméretre vonatkozóan.



2. ábra: A leválasztás során alkalmazott kísérleti körülmények változásának hatása a leválasztott fém szemcseméretére [14].

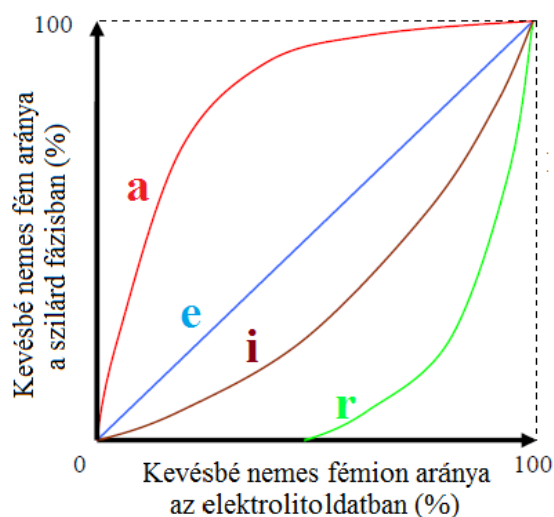
A fémion koncentrációjának növelése nagyobb kristályokat eredményez. Így belátható, hogy minden olyan folyamat, mely növeli a fémionok transzportsebességét és csökkenti a fémleválasztás által okozott koncentráció-változást a felület közeli oldatrétegben, szemcseméret növekedést eredményez. Abban az esetben, ha például az áramsűrűség, vagy a katódos polarizáció által növeljük a fémleválasztás sebességét, a felület közelében csökkenni fog a fémion koncentrációja, ezáltal pedig a szemcseméret is. A hőmérséklet és a kevertetés intenzitásának növelése ugyanazt a hatást fejt ki; nagyobb kristálméretet eredményez. Adalékanyagok használata esetén a leválás gátoltabb lesz, vagyis azonos polarizáció mellett

az áramsűrűség csökkenni fog. Abban az esetben, ha a felületen levő kristályok növekedése gátolt, a gócképződés sebessége növekszik, ami kisebb szemcseméretet eredményez.

Az elektrokémiai fémleválasztás fontos eljárás, hiszen nemcsak egyféle fémot tudunk leválasztani ugyanazon elektrolitoldatból, hanem akár ötvözeteket is. Ebben az esetben a rendszernek már több elemi komponenst is tartalmaznia kell.

Fontos, hogy különbséget tegyünk a fizikai, valamint az elektrokémiai úton történő fémleválasztások között. Két fém együttes párologtatása esetén nem játszódik le kémiai folyamat, ellentétben az elektrokémiai leválasztással, ahol egy reaktív elektrolitoldat veszi körül a leválasztott anyagot. Fémek egymás melletti leválasztásánál fizikai módszereket alkalmazva a fémek leválása egymástól függetlenül szabályozható. Elektrokémiai leválasztásnál ez nem tehető meg, mivel az egyes fémkationok ugyanazon közegben vannak jelen. Ebből kifolyólag mindig fontos megállapítani a fémek leválási preferenciáját.

Ismeretes, hogy az ötvözetképződésre való hajlam annál nagyobb, minél kisebb a fémek leválási potenciáljainak különbsége. *Brenner* definíciója szerint [15] két fém együttes leválását az összetételi viszonyok szempontjából a következő csoportokba sorolhatjuk: egyensúlyi, reguláris, irreguláris, anomális, illetve indukált. Az együttleválási típusok jellegzetes összetételi görbéit a **3. ábra** szemlélteti, az indukált együttleválás kivételével.



3. ábra: Együttleválási alaptípusra jellemző szilárd-elektrolit összetételi diagram. Rögzített paraméterek: hőmérséklet, áramsűrűség, teljes fémion koncentráció, keverési sebesség. Az egyes görbék: **egyensúlyi**, **reguláris**, **irreguláris**, **anomális**. Relatív ionarány: $r_i = \frac{c_1}{c_1 + c_2}$, ahol c_1 a kevésbé reaktív fémion koncentrációja, c_2 pedig a reaktívabb fémion koncentrációja az elektrolitoldatban.

Az *egyensúlyi együttleválás* abban az esetben valósulhat meg, ha a fémek oldatbeli relatív ionaránya megegyezik a leváló anyag atomkoncentrációjával, ez azonban csak kivételes esetekben fordul elő. *Reguláris együttleválás* esetén kizárólag a nemesebb fém válik le mindaddig, amíg az adott fémion transzportja elegendő a teljes áramsűrűség kihasználásához. *Irreguláris* esetben a kevésbé nemes fém ionja minden oldatösszetétel esetén leválik a nemesebb fém ionjával együtt még olyan elektródpotenciálokon is, ahol az anyafémre még nem volna képes leválni, de a kevésbé nemes fém szilárd fázisbeli móltörtje nem éri el az oldatbeli relatív fémion arányt. *Anomális együttleválás* esetén a kevésbé nemes fém olyan mértékben preferáltan válik le, hogy a szilárd fázisbeli móltörtje minden oldatkoncentráció mellett meghaladja az oldatbeli relatív fémion arányt. *Indukált együttleváláskor* az egyik fém kizárólag a másik fémmel együtt választható le, önmagában nem.

Az összetétel és a szemcseméret tanulmányozása mellett az elektrokémiai fémleválasztásokat más nézőpontból is megközelíthetjük. A vezérelt elektromos paraméterek alapján különböző technikákat alkalmazhatunk. A módszer helyes megválasztása fontos a mintakészítés szempontjából.

Az *egyenáramú leválasztás* elve az, hogy az áram nagyságát állandó értéken tartjuk a leválasztás egész időtartama alatt. Ebben az esetben a katód környezete egy idő után részlegesen kiürül a leválasztandó fémionra nézve, így a leválás pillanatnyi sebességének határt szab a fémion transzportsebessége. Ebből kifolyólag a módszer hátránya lehet, hogy a levált fém nem egyenletesen fog eloszlani a munkafelületen, így keletkezhetnek vastagabb, illetve vékonyabb rétegek is, mint a tervezett rétegvastagság.

A galvanosztikus módszerrel ellentétben, *potenciosztatikus* módban történő leválasztáskor nem az áramot, hanem a potenciált tartjuk állandó értéken.

Az *impulzusos fémleválasztás* bizonyos mértékben megoldást jelenthet az egyenáramú leválasztás hátrányaival szemben. A módszer lényege az, hogy rövid idejű, általában néhány ms hosszúságú áramimpulzusokat alkalmazunk, melyeket valamivel hosszabb árammentes időszakokkal választunk el egymástól. Az impulzus rövid idejének köszönhetően a katód környezete csak egy szűk oldatrétegben tud kiürülni, így az impulzus során alkalmazott áram lényegesen nagyobb lehet, mint egyenáramú leválasztások esetén. A szünetek biztosítják, hogy a fémionok koncentrációja visszaálljon az eredeti érték közelébe.

Impulzusos fémleválasztással javíthatjuk a leválasztott réteg sajátságait, ugyanis a kiemelkedő és üreges felületekre történő leválás sebessége jóval kisebb különbséget mutat,

mint egyenáramú leválasztás során. A rövid idejű nagy sebességű leválás kedvez a gócképződésnek, így ez lesz a rendszerben domináló folyamat a kristálynövekedés helyett. Ezáltal finomabb szemcséket kaphatunk eredményül.

2.3. A Ni-Cd ötvözetek elektrokémiai leválasztásával kapcsolatos előzmények

A nikkell elektrokémiai úton történő leválasztása az egyik legszéleskörűbben tanulmányozott elektrokémiai folyamat. Mind só, mind fém formájában nagy mennyiségeket használnak fel elektrokémiai célokra, mely mára már megközelíti a 100 000 tonnát [16]. Széleskörű alkalmazhatóságának köszönhetően a gépiparban, az elektrotechnikai iparban, illetve számos más területen alkalmazzák, többek között védőbevonatként, mágneses anyagok alkotóelemeiként, illetve dekorációs elemekként. A nikkell különböző fémekkel való ötvözetképzése, illetve a Ni-tartalmú multirétegek kialakítása is jelentős.

Bottger 1843-ban fejlesztette ki elsőként a nikkellelválasztás gyakorlati megvalósítását vizes oldatból és ammónium-szulfátból. 1837-ben *Bird*, valamint 1840-ben *Shore* már végzett sikeres leválasztást platina elektródon különböző nikkell fürdőkből. Mivel *Bottger* megoldását legalább 70 éven át alkalmazták kereskedelmi felhasználási célokra, a nikkell elektrokémiai leválasztásának ő lett az elismert megvalósítója [16].

Weston elsőként alkalmazott bórsavas fürdőt erre a célra, *Bancroft* pedig az első között tanulmányozta a kloridion jelenlétének fontos szerepét, mely biztosítja a nikkell anód anyagának oldódását [16].

Napjainkban a legelterjedtebben használt elektrolitoldat Ni elektrokémiai úton történő leválasztására a Watts-féle fürdő, melyet 1916-ban *Oliver P. Watts* fejlesztett ki *Weston* és *Bancroft* munkássága nyomán. A nikkell leválasztás elektrolitoldatának összetételét nikkell-szulfát, nikkell-klorid, valamint bórsav használatával optimalizálta [14].

Különböző fürdőkből történő leválasztással lehetséges a kívánt minőségű és morfológiájú, egyenletes Ni felületek létrehozása. Számos közlemény foglalkozik a kloridos, szulfátos, illetve szulfamátos fürdők alkalmazásával, melyekben megmutatják, hogy ezen anionok mennyire eltérő hatással lehetnek a fizikai tulajdonságokra, így a rugalmasságra, keménységre, szemcseméretre stb. [17-20]. Az egyes tulajdonságok javításának érdekében elterjedt a szerves adalékanyagok használata is [21].

A nikkelt elektrokémiai leválasztására számos előzményt találhatunk a szakirodalomban az áramhatásfok, a polarizációs viselkedés, valamint a levált felületek szerkezetének vizsgálatával kapcsolatban is [22-31].

Kadmiummal bevont felületeket széles körben alkalmazzák az ipar különböző területein korrózióval szembeni nagy ellenállásuknak köszönhetően [32]. A kadmium leválasztását általában cianidos fürdőben végzik, mely szigorú előírások szerint történik a fürdő nagy toxicitása miatt [33]. Más fürdők alkalmazása sem jelent teljesen jó megoldást, mivel a fémkadmium és sói is mérgezőek [34]. További hátrányt jelent a nagy mennyiségű hidrogén beépülése a leválasztott fémrétegbe, ami növeli a szerkezetbeli hibák kockázatát a hidrogén okozta ridegség miatt [35]. Ezen problémákból kifolyólag a kutatók fontos feladata, hogy valamilyen alternatív megoldást találjanak a különböző kadmium felületek kialakítására [36].

Mint láthatjuk, az általam vizsgált két fém elektrokémiai leválasztásával számos tanulmány foglalkozik. Ezzel ellentétben ötvözeik leválasztásáról, valamint ezek különböző vizsgálatáról már kevesebb információt találunk a szakirodalomban. A legtöbb forrás ezen két fémeket valamilyen harmadik fémmel együtt említi mint hármas ötvözetet (Zn-Ni-Cd) [37,38].

A Ni-Cd ötvözetek elektrokémiai leválasztásával foglalkozó tanulmányokban többféle fürdőösszetételt is találhatunk, egyszerű szulfát [39-41], kombinált szulfát-klorid [42], fluoborát [42], szulfamát [43], sósav és pirofoszfát [45] fürdők kerültek alkalmazásra. A legtöbb esetben a leválasztott réteg nikkeltartalma alacsony volt, azonban a fürdő nikkeltartalmának növelésével, a hőmérséklettel, a pH-val, továbbá az áramsűrűséggel ez módosítható, így elérhető a leválasztott anyag Ni-tartalmának növekedése is.

Raub és Wittum [39] eredményei alapján a Ni-Cd ötvözetek szulfát fürdőből történő elektrokémiai előállításánál a két fém anomális módon válik le egymás mellett, azaz a kevésbé nemes fém, vagyis jelen esetben a kadmium válik le preferáltan. *McGraw* [42] fluoborátos fürdő alkalmazásával hasonló eredményt kapott. Kísérletei során a leválasztott anyag kadmiumtartalma nagyobb volt, mint a nikkeltartalma.

Ezzel ellentétben, *Zosimovich és Nechayeva* [41] kutatási eredményei azt mutatták, hogy nagy áramsűrűség és megemelt hőmérséklet mellett a két fém leválása közül a nikkelt leválás lesz a preferált folyamat. Ez megegyezik az ötvözetek normális, azaz reguláris együttleválási módjával.

A Ni-Cd ötvözetek szerkezetvizsgálati eredményei azt mutatták, hogy $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$ és $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cd}^{2+}$ koncentráció mellett az áramsűrűség értékét nagyobbak választva, mint 1 A/dm^2 , a Cd diffrakciós csúcsainak intenzitása jelentősen csökken. Ezzel ellentétben a Cd (200) és a Ni-Cd (862) csúcsok fokozatosan változnak az áramsűrűség növelésével. Az ötvözetre jellemző diffrakciós csúcsok azonban csak elvértve jelennek meg [45].

Azzal kapcsolatosan, hogy a Cd^{2+} jelenléte milyen hatással van a nikkelt elektrokémiai leválasztására, a leválasztás áramkihasználására, illetve a leválasztott réteg tulajdonságaira (kristályszerkezet, felületmorfológia) még nem készült teljes tanulmány, mely minden kérdésre választ adna. Többek között e probléma megoldásának érdekében készült *Mohanty* és munkatársainak publikációja [46]. Eredményeik szerint a Cd^{2+} jelenléte nem befolyásolja jelentősen az áramhatásfokot 500 mg/dm^3 -es ($4,5 \text{ mmol/dm}^3$) koncentrációjú Cd^{2+} tartalomig. Bórsav adalékanyag használata esetén több hatást is megfigyeltek. Egyrészt növekedett a nikkelt nukleációs túlfeszültsége, ezáltal a leválási potenciál negatív irányba tolódott el, másrészt sokkal fényesebb felületet kaptak eredményül. Megállapították, hogy a bórsav képes adszorbeálódni a felületen és ezáltal korlátozza a Cd^{2+} adszorpciót. A leválasztott felület kristálytani szempontból történő vizsgálata azt a feltételezést támasztja alá, miszerint (100) irányultságú szerkezet jön létre preferáltan, függetlenül az oldatban jelenlevő Cd^{2+} -ok hatásától.

Kutatócsoportunk feladatai között szintén szerepet kapott a Ni-Cd ötvözetek tanulmányozása [47]. Ezek az eredmények összhangban vannak más forrásokból származó adatokkal [48]. A két fém együttleválási tulajdonságainak vizsgálatát nikkelt és kadmiumot egyaránt tartalmazó elektrolitoldatból végezték. A szakirodalomban leginkább olyan megoldásokkal találkozhatunk, ahol a kis koncentrációban jelenlevő komponens a Ni^{2+} volt, ellentétben az általuk készített elektrolitoldattal, ahol a Cd^{2+} koncentráció volt a kisebb. A polarizációs tulajdonságok vizsgálata ciklikus voltammetriával történt, ahol a voltammogramok felvételekor négy oldódási csúcs vált megfigyelhetővé. Ez az eredmény arra a feltételezésre enged következtetni, hogy a nikkelt és a kadmium leválási potenciálja közötti kis különbség miatt a két fém hajlamos ötvözetek képzésére, azonban szerkezetvizsgálati mérésekre még nem került sor.

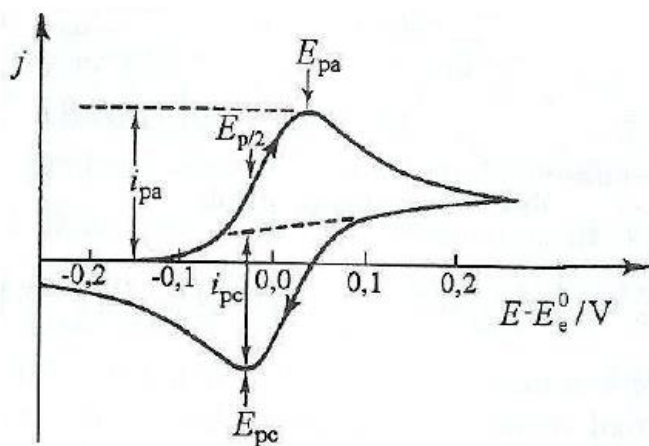
2.4. Elektrokémiai és analitikai mérési technikák alapelve és a felhasznált összefüggések ismertetése

2.4.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria lehetővé teszi elektrokémiaileg aktív anyagok vizsgálatát, redoxitulajdonságaik megállapítását és kinetikai paramétereik meghatározását [49].

A módszer alkalmazásakor egy adott potenciálról indulva, lineárisan változtatva a potenciált, meghatározott polarizációsebesség mellett elérhető a kívánt végpotenciál, ahol megfordítva a polarizáció irányát a potenciál visszajut a beállított értékre. Mindeközben mérjük az áram nagyságát. A kiindulási és a végpotenciál értékei általában szabályozhatók a ciklikus voltammogramok felvétele során.

Abban az esetben, amikor az elektrolitoldat elektrokémiaileg aktív komponenszt tartalmaz, a potenciálváltozás hatására elektrokémiai reakció indulhat el. Elektronátlépési folyamat lejátszódásakor a rendszeren áram folyik át. Az így felvehető ciklikus voltammogramot a **4. ábra** szemlélteti.

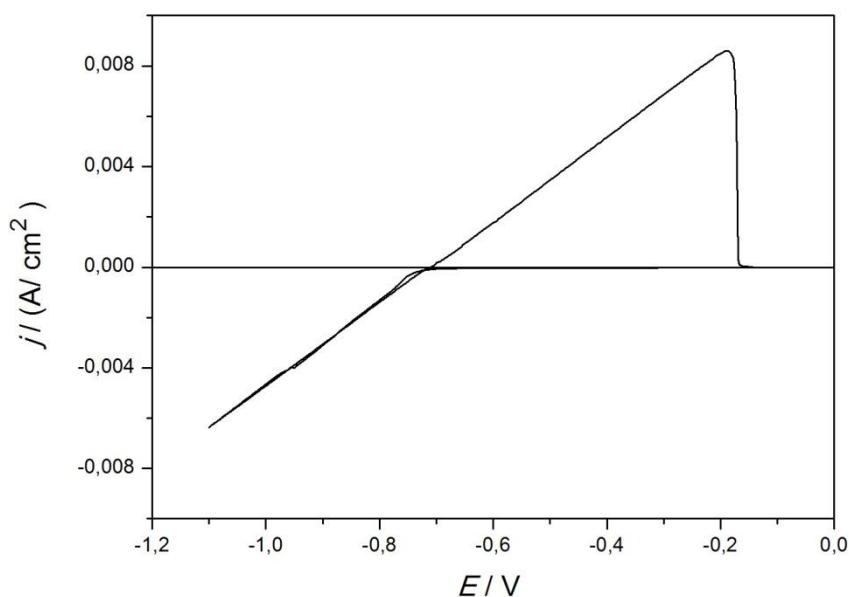


4. ábra: Egy reverzibilis redoxirendszer ciklikus voltammogramja inert elektródon, ahol az oldat kezdetben csak a redukált komponenszt tartalmazza. A reakció egy lépéses, adszorpció és kapcsolt kémiai reakció nélkül [50]. Az ábrán látható jelölések a következők: i_{pa} és i_{pc} az anódos ill. a katódos csúcsáram, E_{pa} , E_{pc} az anódos, illetve a katódos csúcspotenciálok, $E_{p/2}$ pedig a csúcsmagasság feléhez tartozó potenciálérték.

Elektrokémiai fémleválasztások esetében a ciklikus voltammogramok eltérnek az előzőekben bemutatott példától. Ezekben az esetekben a munkaelektrod felülete nem tekinthető állandónak, hiszen a folyamat során egyre több fémkristály válik le. A ciklikus

voltammogram felvétele során eltekintünk a felület folyamatos változásától, valamint a munkaelektrod inhomogenitásától. Mivel a munkaelektrod valós felületét nem minden esetben ismerhetjük pontosan, ezért célszerű a geometriai felületre vonatkoztatva meghatározni az áramsűrűséget.

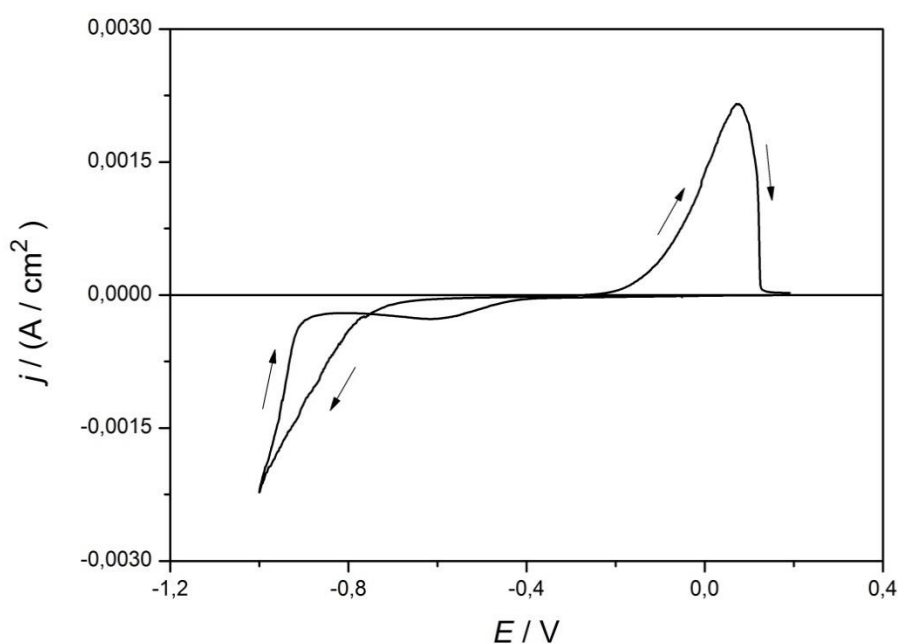
Abban az esetben, ha az elektrokémiai fémleválasztás és oldódás azonos potenciálon indul meg, reverzibilis folyamatról beszélhetünk. Ebben az esetben nagy a csereáram értéke. Egy ilyen folyamatra jellemző ciklikus voltammogramot mutat be az **5. ábra**.



5. ábra: Pt elektródon, 5 mV/s pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbe 50 mmol/dm³ koncentrációjú Cd²⁺ jelenlétében.

Az **5. ábrán** látható, hogy nagy negatív potenciáloknál az áramsűrűség értéke monoton növekszik, majd a polarizációs irány megfordításával, amikor a potenciál pozitív irányban meghaladja a leválási potenciál értékét, a levált komponensek elkezdenek oldódni. Abban az esetben, ha a teljes leválasztott felületréteg visszaoldódik, éles stripping (oldódási) csúcs figyelhető meg és ekkor az áram értéke a leválasztott anyag feloldódásakor hirtelen nullára csökken.

Az elektrokémiai leválasztások esetében gyakori, hogy a folyamatok irreverzibilisen játszódnak le, melyet az **6. ábra** szemléltet. Ebben az esetben a csereáramsűrűség kicsi.



6. ábra: Pt elektródon, 5 mV/s pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbe 0,6 mol/dm³ Ni²⁺ jelenlétében, ahol a pásztázás irányát nyilak jelölik.

Az **6. ábrán** látható -0,4 V és -0,8 V közötti tartományban a hidrogénfejlődés hatását figyelhetjük meg. A fémleválás kb. -0,9 V körüli értéken kezdődik és a pásztázási irány megfordulása után -0,6 V-nál ér véget. A levált fém oldódása -0,25 V-nál kezdődik.

Az elektrokémiai fémleválasztások esetében fémek oldódásakor számolnunk kell olyan jelenségekkel, melyek passziválhatják a leválasztott anyagot, mint például kémiai reakciók lejátszódása (sóképzés), vagy passzív filmbevonat képződése.

2.4.2. Mikroelektródok

Napjainkban a mikroelektródok alkalmazása már széles körben elterjedt a különböző kutatási területeken. Méretüknek köszönhetően számos kísérlet elvégezhető velük, melyet hagyományos elektródok segítségével eddig nem lehetett megvalósítani.

A mikroelektródok különböző mérés technikai előnyöket biztosítanak. Nagy felületű elektród alkalmazása esetén az elektrolitoldat koncentrációját jellemző, az elektród felületre irányuló diffúziós anyagtranszport nyugvó oldat esetén mindig planáris jellegű és elhanyagolható a szférikus diffúzió által szállított anyagmennyiség, mely a felület szélein

jelentkezik. Az elektród felületét csökkentve a nemplanáris, félgömbi diffúzió és az élhatás fogja megszabni az elektród felületéhez irányuló anyagtranszportot.

A mikroelektród véges, kis mérete miatt tehát sugárirányú diffúzióval kell számolnunk, továbbá belátható, hogy a méretcsökkenésnek köszönhetően a felületegységre jutó szállított anyagmennyiség növekszik.

Abban az esetben, ha a ciklikus voltammetriás méréseket mikroelektród segítségével végezzük, azt tapasztalhatjuk, hogy kis polarizációsebesség mellett stacionárius, a polarizációsebességtől független voltammogramot kapunk eredményül, míg nagy polarizációsebesség esetén a megszokott ciklikus voltammogramokat láthatjuk viszont [49]. A leválási és oldódási folyamatok kezdőpotenciál értékei, valamint a ciklikus voltammogramon megnyilvánuló folyamatok száma nem függhet attól, hogy hagyományos elektródot, vagy mikroelektródot alkalmazunk.

2.4.3. Elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN)

Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg lehetővé teszi a felületi tömegváltozással járó elektrokémiai folyamatok követését, akár nanogramm nagyságrendben is. Az eszköz alapja egy kvarclapka, melynek mindkét lapjára valamilyen vékony fémbevonatot párologtatnak. A lapka AT-vágású, ami azt jelenti, hogy a kristályt krisztallográfiai x tengelyéhez képest 35°-os szögben szeletelik. A párologtatott fémbevonat első rétege Cr, Ti vagy Ta, mely a megfelelő tapadást biztosítja. A végső bevonat ennél jóval vastagabb, mely valamilyen nemesfém párologtatásával készül. Az AT-vágásnak köszönhetően a lapka hőmérsékleti együtthatója szobahőmérsékleten kicsi, míg tömegérzékenysége nagy [49].

A műszer a fordított piezoelektromosság elvén működik. Ez azt jelenti, hogy ha az elektromos tér hatására potenciálkülönbség jön létre, akkor a piezoelektromos kristály deformációt szenved. A lapka magas frekvenciájú rezgésbe hozható váltóáram segítségével, majd ennek az oszcillációnak a felületre lerakódó anyag által okozott tömegváltozás miatt bekövetkező megváltozása detektálható.

A kristálylapka vastagsága határozza meg az alaprezgés sajátfrekvenciáját:

$$f_0 = \frac{v_l}{2L_K}, \quad (2)$$

ahol f_0 az alapfrekvencia, v_l a térfogati longitudinális hangsebesség a kvarcban, L_K pedig a lapka vastagsága. (Vékony fémrétegek esetén jó közelítéssel feltételezhetjük, hogy azonos a hullámok sebessége a kvarcban és a fémrétegben.)

A kvarckristály-nanomérleggel történő mérések alapegyenlete a *Sauerbrey*-féle egyenlet:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_K \rho_K}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

mely megmutatja, hogy a vastagság változása arányos a kvarclapka frekvenciájának változásával. Az egyenletben szereplő Δf a frekvenciaváltozás, μ_K a kristály nyírási rugalmassági modulusza, ρ_K a kristály sűrűsége, Δm a tömegváltozás, A pedig a piezoelektromosan aktív felület.

A készülék folyadékfázisban való alkalmazásakor figyelembe kell vennünk, hogy a folyadék csillapítja a rezgést, viszont ez a hatás AT-vágású kvarc esetén minimális, mivel a rezgés hullámai párhuzamosak a folyadék/ kristály határfelülettel.

A folyadékba merülő kristály frekvenciacsökkenésének meghatározására szolgáló egyenlet:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho_F \eta_F}{\pi \rho_K \mu_K} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

ahol ρ_F a folyadék sűrűsége, η_F a folyadék viszkozitása.

A módszerben rejlő fontos lehetőség, hogy összekapcsolhatjuk elektrokémiai mérésekkel is, így a lejátszódó leválási, oldódási, illetve ioncsere folyamatokhoz frekvenciaváltozást rendelhetünk, mely alapján meghatározhatjuk az egyes folyamatokhoz tartozó felületi tömegváltozást, illetve töltést.

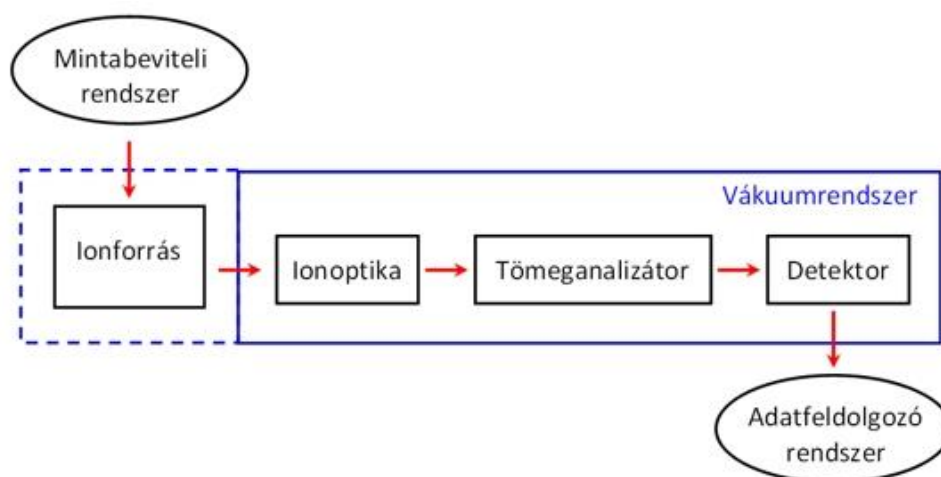
A következő egyenlet szerint számolhatjuk ki a leválasztott anyag moláris tömegét, mely alapján következtethetünk a lejátszódó reakciókra.

$$M = \frac{\Delta f}{Q} \cdot \frac{nFA}{C_f} \quad (5)$$

ahol Q a töltés, n a töltésszám, F a Faraday-állandó, C_f pedig az integrális érzékenység. Utóbbi értéke egy 5 MHz-es kristály esetén $5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.4.4. Szekunder semleges tömegspektrométer (SNMS)

A szekunder semleges tömegspektrometria remek módszer a mélységi összetétel meghatározásához. A készülék vázlatos felépítését a következő ábra szemlélteti.



7. ábra: SNMS készülék vázlatos felépítése

A módszer alkalmazásakor a vizsgálni kívánt szilárd mintánkat közvetlenül juttatjuk be a mintatartó egységbe, ahonnan az argonplazma ionforrásba kerül. Az argon alacsony ionizációs energiájának köszönhetően viszonylag könnyen ionizálható és ha mindezt egy tekercs segítségével valósítjuk meg – mely esetünkben egymenetes volt – beszélhetünk induktív csatolású plazmáról. A porlasztást negatív feszültség biztosítja, melyet már a mérés kezdetén a mintára kapcsolunk. Ennek köszönhetően az argonionok felgyorsulnak és a mintatartó felett található földelt blende és a minta felülete közötti potenciál-különbségtől függően 100eV – 20keV energiával bombázzák a felületet, melynek következtében különböző – töltéssel rendelkező, illetve töltés nélküli – részecskék lépnek ki a felületből [51].

A teljes mérés időtartama alatt egységes porlasztási áramsűrűségnek, valamint az elsődleges ionok alacsony energiájának köszönhetően az 1 nm-es felbontás is megvalósítható. A porlasztás során keletkező részecskék kb. 99%-a nem rendelkezik töltéssel, azonban a készülék lehetővé teszi azt is, hogy ezeket a részecskéket egy utólagos ionizációnak vessük

alá, hiszen a porlasztás során keletkező részecskék visszajutnak a plazmába, ahol argonionokkal és elektronokkal ütközve ionizálódnak. A módszer nagy előnye az ismertebb szekunder ion tömegspektrometriával (SIMS) szemben, hogy a porlasztás során keletkező részecskék szinte teljes mennyiségét elemezni lehet és nem szükséges csak a nagyon kis mennyiségben keletkező ionokra támaszkodni.

A plazmához ionoptika kapcsolódik, melynek első lencséje meghatározó szerepet tölt be, ugyanis megfelelő feszültséget kapcsolva erre a lencsére a vizsgálandó utólagosan ionizált részecskéket ki tudjuk vonni a plazmából. Ezután ezek a részecskék eljutnak egy kvadrupol típusú tömegspektrométerbe, mely ionszűrőként funkcionál, vagyis csak a vizsgálni kívánt tömeg/töltés hányadosnak megfelelő ionokat engedi át.

A kiválasztott ionok ezután a detektorba kerülnek, mely elektronsokszorozó elven működik. Az ionok becsapódnak a felfogó elektródba, mellyel elektronemissziót váltanak ki. Ezek az elektronok a szemben elhelyezkedő elektródba ütközve szekunder elektronemissziót hoznak létre, így akár 10^6 - 10^8 nagyságrendű jelerősítést érhetünk el.

Végül az adatfeldolgozó rendszerben – az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérve – kapjuk az ionáram intenzitás-fajlagos tömeg függvénykapcsolatot, mely maga a tömegspektrum.

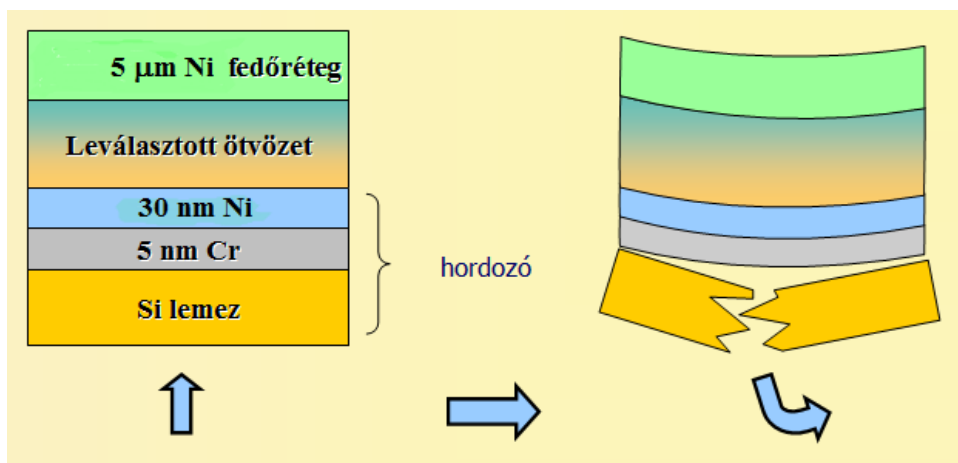
2.4.5. A porlasztási irány szerepe a roncsolásos mélységprofil-analízisben

A porlasztáson alapuló hagyományos mélységprofil-analitikai módszerek esetében a vizsgált minta felületi rétegeinek porlasztásakor az egyes atomi rétegek összekeveredhetnek az ütköző ionok miatt, ezáltal pedig a kapott jel élessége a felszíntől távolodva egyre inkább csökken. Ennek következtében a hordozóhoz közeli zónáról már kevésbé pontos eredményt kaphatunk, mint a porlasztás kezdetekor vizsgált felületről.

A hagyományos irányú porlasztásos módszerrel szemben kifejlesztésre került a fordított porlasztásos módszer [52-55], melynek előnye, hogy a hordozó megfelelő eltávolításával immár az elektrokémiai leválasztás kezdetekor létrejött anyag összetételi változása is nagy pontossággal tanulmányozható lesz. Ekkor a kiindulási felületi érdekesség kicsi, lényegében sík. Azonban abban az esetben, ha a végső, durvább felület felől történne a porlasztás, akkor kiszámíthatatlan módon változna az érdekesség, és a porlasztási front nem

lenne sem sík, sem pedig a leválasztás idejének megfelelő, így a mélységi összetételi adatok összemosódnak a valódi rétegszerkezethez képest.

A mintakészítés vázlatát és a rétegek sematikus rajzát a **8. ábra** szemlélteti, melyen az általam alkalmazott rétegek vannak feltüntetve.



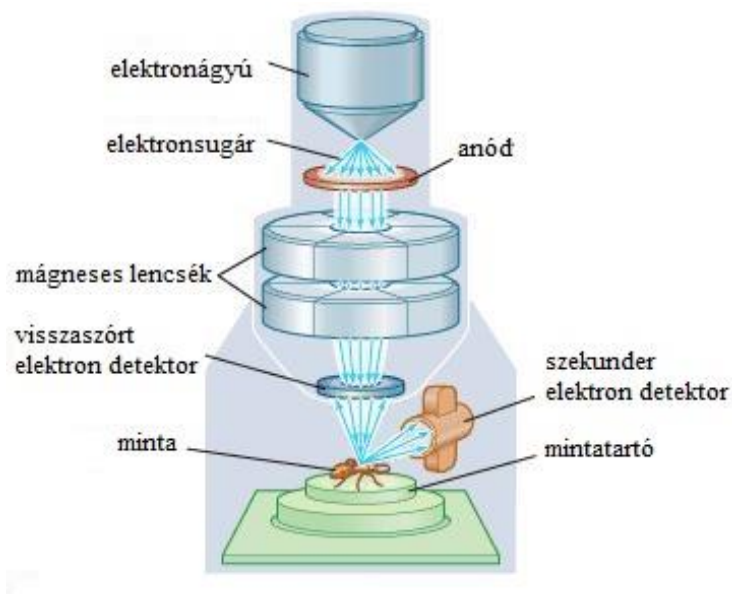
8. ábra: A fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz készített minta szerkezetének és elkészítésének vázlatos ábrája.

Fordított irányú porlasztás esetén is figyelembe kell vennünk azonban azt, hogy a keletkező kráter ideális alakú legyen. Abban az esetben, ha ez nem teljesül, a mélységi felbontás romlani fog.

2.4.6. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp napjainkban igen elterjedt eszköznek számít a különböző analitikai vizsgálatok terén. Ezen módszer segítségével lehetőség nyílik a felületek morfológiájának vizsgálatára és akár összetételük meghatározására, bár hasznos információt leginkább csak a minta felületének közeléből kaphatunk. A módszer előnyének számít, hogy a mintakészítés viszonylag egyszerűen kivitelezhető.

A pásztázó elektronmikroszkóppal történő analízis a minta felülete és az elektronsugár közötti kölcsönhatás vizsgálatán alapszik. A készülék vázlatos felépítését a **9. ábra** szemlélteti.



9. ábra: A SEM készülék vázlatos felépítése [56]

A készülék elektronforrása egy elektronágyú, mely LaB_6 -ból készült izzókatóddal rendelkezik. Ez az elektronforrás 10^{-3} - 10^{-5} Pa vákuumot igényel. A katód felületéből kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges energiára, mely szabályozható. Az elektronnyalábot elektromágneses elven működő lencsék fókuszálják, továbbá a készülék része egy pásztázó tekercs, melynek segítségével az elektronnyaláb végigpásztázza mintánk felületét.

Az elektronsugár és a minta felülete közötti kölcsönhatás következtében szekunder elektronok, visszaszórt elektronok, valamint röntgenfotonok is keletkeznek. A keletkező elektronok detektálásával meghatározható a felület topográfiája.

A kilépő elektronok detektálásának alapja az, hogy néhány kV-os pozitív töltéssel összegyűjtik őket, majd felgyorsítják és így egy szcintillátor anyagba csapódva fotonok keletkezését idézik elő. A fotonokat fényvezető szál segítségével egy fotoelektron sokszorozóra vezetik, ahol ezek mennyiségével arányos és felerősített jelet kaphatnak, mely alkalmas lesz a további elektronikus feldolgozásra. A röntgenfotonok detektálására általában speciális félvezető detektorokat használnak. A minta elemi összetételének meghatározása a

kiváltott röntgensugárzás spektrális elemzésén alapszik, melyet energiadiszperzív röntgenanalízisnek (EDX) nevezünk.

2.4.7. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgensugárzás és az anyag kölcsönhatását tanulmányozva információt kaphatunk a vizsgált anyag rács típusáról, valamint a rácsparaméterekre jellemző adatokról.

A röntgensugárzás olyan elektromágneses sugárzás, melynek hullámhossza néhányszor 10^{-10} nm nagyságrendű. Előállítására egy speciális légritkított csőben történik, ahol az alacsony feszültséggel fűtött katódon termikus elektron emisszió következik be. A keletkező elektronokat nagy potenciálkülönbséggel (20-100 kV) gyorsítják, majd az elektronnyaláb egy kiválasztott fémből készült target anódra csapódik. A lefékeződő elektronok energiájának nagy része hővé alakul, kisebb része pedig az elektronnyaláb irányára merőlegesen kilépő, nagy áthatolóképességű sugárzás formájában jelenik meg, melyet sugárforrásként alkalmazhatunk.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok esetében két módszer különböztethető meg: egykristály diffrakció és pordiffrakció. Előbbi esetében egykristály minták szükségesek az analízishez. Ezt a módszert általában ismeretlen szerkezetek tanulmányozásakor alkalmazzák. Abban az esetben, ha a vizsgált anyag szerkezete már ismert, a pordiffrakciós analízis segítségével polikristályos anyagot alkotó különféle krisztallitok azonosítása és a textúra meghatározására válik lehetővé.

A röntgendiffrakciós analízis egyik alapegyenlete a *Bragg*-féle egyenlet:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (6)$$

melyben λ az alkalmazott röntgensugárzás ismert hullámhossza, d a vizsgálandó anyag kristályrácsára jellemző rácstávolság, θ az a szög, amely alatt a röntgennyalábok visszaverődnek a rácsról. A mérhető effektus a reflektált sugarak interferenciája. A jól mérhető erősített interferencia kialakulásának feltétele, hogy a párhuzamos sugárnyalábok közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse legyen, melyet az előbbi (6) egyenlet ír le.

Az egyes reflexiók iránya kizárólag a rácsállandóktól, azaz a rács geometriai jellemzőitől függ. Ezt az összefüggést írja le a (7) egyenlet, melyet a diffraktogramok kiértékelésekor alkalmazhatunk.

$$\sin^2\Theta = \frac{n^2\lambda^2}{4} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (7)$$

Az egyenletben szereplő (h, k, l) a Miller-indexek, (a, b, c) pedig a rácsállandók.

Tehát a röntgendiffrakciós analízis lényege, hogy a mintát alkotó fázisokon mérve az interferenciák nagyságát és irányát, a *Bragg*-egyenlet alapján meghatározva a rácstávolságokat egy rácstávolság (d) -intenzitás függvény adódik. Ezt összehasonlítva egy adatbázissal, mely ismert standard anyagokból készült, a vizsgált fázis meghatározható.

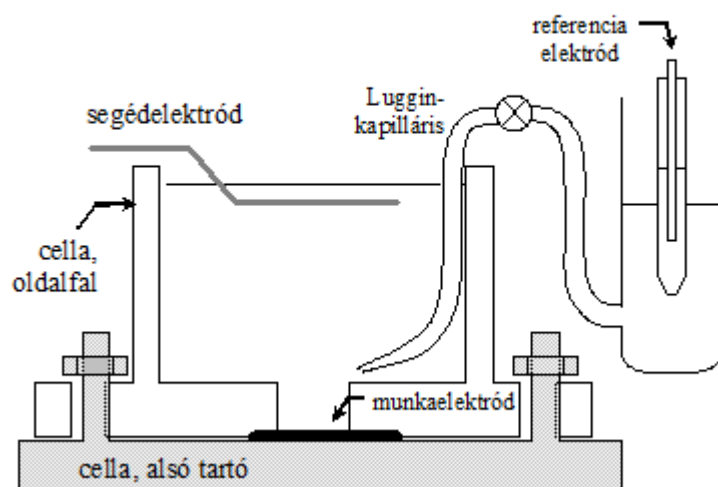
3. Mintakészítés, kísérleti körülmények

3.1. Elektrokémiai vizsgálatok

A Ni-Cd ötvözetek elektrokémiai leválasztásához, valamint a különböző vizsgálatok céljára készített minták előállításához analitikai tisztaságú vegyszerekből készített elektrolitoldatokat használtam. Méréseim alapadata a következő összetételű Watts-féle nikkelfürdőre alapuló elektrolitoldat volt: $0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiSO}_4$; $0,025 \text{ mol/dm}^3 \text{ CdSO}_4$; $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2$; $0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$. A bórsav pufferáló hatásának köszönhetően megakadályozza a fém-hidroxid csapadékok képződését. Az oldat ezen összetevők mellett még tartalmazott szacharint (orto-oxi-benzoészav-szulfimid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2$) ($0,2 \text{ g/l}$), valamint nátrium-dodecilszulfátot (SDS) ($0,03 \text{ g/l}$) is. Ezen két adalékanyag megakadályozza az esetlegesen keletkező hidrogénbuborékok megtapadását a felületen, ez pedig lehetővé teszi az egyenletesebb, simább felület kialakulását. A mintakészítéshez szükséges optimális feltételek biztosításához a pH-t minden oldat esetén 2,5-re állítottam be H_2SO_4 segítségével.

A ciklikus voltammogramok felvételét elvégeztem az említett alapoldatból, valamint egy olyan vak oldatból is, mely nem tartalmazott sem kadmiumiont, sem nikkeliót. Ennek az oldatnak az összetétele a következő volt: $0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ MgSO}_4$; $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ MgCl}_2$; $0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$; $0,2 \text{ g/l}$ szacharin; $0,03 \text{ g/l}$ SDS. Mindemellett vizsgáltam olyan elektrolitoldat ciklikus voltammogramját is, mely a vizsgált két fém közül egyszerre csak az egyiket tartalmazta. Ebben az esetben a hiányzó ion helyettesítése azonos koncentrációban MgSO_4 -tal történt, ezzel biztosítva a megfelelő ionerősséget. A voltammogramok felvételét minden esetben a nyugalmi potenciálról kezdtem.

A ciklikus voltammetriás méréseket IviumStat gyártmányú potenciosztáttal végeztem. Ehhez egy háromelektrodos cellát állítottam össze, melynek vázlatos rajzát az **10. ábra** szemlélteti.



10. ábra: A háromelektrodos cella elrendezése [47]

Mint azt a 10. ábra is mutatja, a téglalap keresztmetszetű cellám munkaelektrod (working, W) feletti része kisebb volt, mint a cella többi része, így ez az elrendezés arányos az $1,5 \text{ cm}^2$ -es munkaelektrod felületével, továbbá biztosítja az egyenletes árameloszlást is. Ciklikus voltammetriás méréseim során munkaelektrodként platina lemezt alkalmaztam. A segédelektrod (counter, C) a cella nyitott része felől merült az elektrolitoldatba, melynek anyaga szintén platina volt. A munkaelektrod potenciáljának beállításához KCl-dal telített kalomel referenciaelektrodot (Saturated Calomel Electrode, SCE; $\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}|\text{KCl(sat)}$) használtam, mely egy Luggin-kapillárison keresztül került kontaktusba az elektrolitoldattal. Mivel a cellaelrendezés meghatározott volt, ennek következtében az ohmikus potenciálkülönbséget állandó értéken tudtam tartani, ez pedig a reprodukálhatóság feltétele.

Ciklikus voltammetriás méréseimet mikroelektrod alkalmazásával is elvégeztem. Ebben az esetben munkaelektrodként platina mikroelektrodot használtam, melynek átmérője $150 \text{ }\mu\text{m}$ volt. A referencia és a segédelektrod változatlan maradt kísérleteim során.

Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel történő mérésekhez SRS-200 típusú műszert, valamint platinával bevont kvarckristályt használtam, melynek aktív felülete $1,37 \text{ cm}^2$, a kristály alapfrekvenciája 5 MHz volt.

EQCN méréseim során a referencia elektrod kalomel elektrod volt, míg segédelektrodként platinalemezt használtam. A cella összeállításakor figyelembe vettem, hogy a kristály és a segédelektrod egymással szemben helyezkedjen el annak érdekében, hogy

az egyenletes árameloszlás biztosított legyen a mérés során. A referencia elektródot úgy helyeztem el, hogy érintse a kvarckristály elektródtartóját a reprodukálhatóság érdekében, valamint ezáltal a referencia elektród nem befolyásolja a munka- és a segédelektrod között kialakuló áramot, továbbá az ohmos potenciálkülönbség állandó.

3.2. Analitikai vizsgálatok

A szekunder semleges tömegspektrométerrel történő mérések Debrecenben az MTA ATOMKI Elektron-spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályán az SNMS/SIMS Laboratóriumban történtek. A műszer egy INA-X (SPECS GmbH, Berlin) gyártmányú SNMS készülék – mellyel mintáim mélységprofil-analitikai vizsgálatait végezték – a **11. ábrán** látható.



11. ábra: SNMS készülék

Az SNMS mérésekhez háromféle elven készítettem a vizsgálandó mintákat. Hordozóként 0,26 mm vastagságú (100) orientációjú Si egykristályt használtam. A szilícium lapkára 5 nm krómot párologtattak a megfelelő tapadás biztosításának érdekében, valamint

30 nm nikkelt a megfelelő kísérleti körülmények létrehozásáért. Minden minta esetében azonos összetételű hordozót alkalmaztam.

Az összeállított cella megegyezik a ciklikus voltammetriás mérés esetén használt cellával. Munkaelektrodként az előbb említett Si/Cr/Ni hordozót használtam, a referencia elektród ebben az esetben is SCE elektród volt. Segédelektrodként a minták leválasztásához platinalemezt, a nikkelt fedőréteg készítéséhez nikkelt használtam.

A nominális rétegvastagság létrehozásához a Faraday-törvényt használtam fel:

$$\frac{I \cdot t}{z \cdot F} \cdot \frac{M}{\rho} = A \cdot d \quad , \quad (8)$$

ahol I az áramerősség, t az idő, A a felület, mely cellám esetében $1,5 \text{ cm}^2$, ρ a sűrűség szobahőmérsékleten, z a töltésszám, F a Faraday-állandó, M a moláris tömeg.

Az egyes rétegek leválasztását követően $5 \text{ }\mu\text{m}$ vastagságú Ni fedőréteget választottam le a mintámra galvanosztatisztikus módban a mechanikai stabilitás biztosításának érdekében. A fedőréteg elektrolitoldatának összetétele a következő volt: $0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiSO}_4$; $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $0,16 \text{ mol/dm}^3 \text{ MgSO}_4$; $0,12 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$; $0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$. Minden mintacsoport esetén ezt a fedőréteget alkalmaztam a fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz.

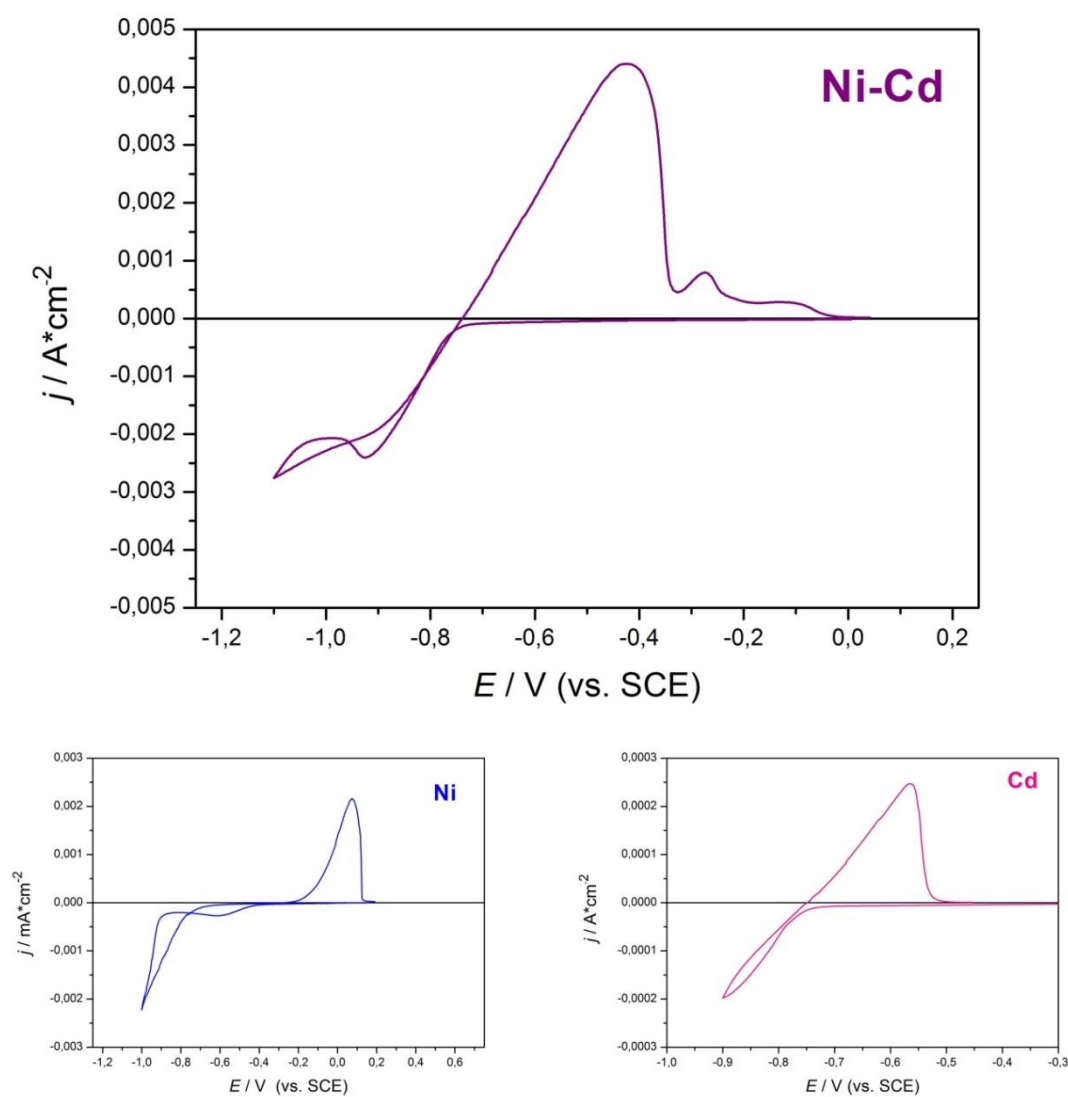
A fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz szükséges a hordozó megfelelő eltávolítása a sérülésmentes mintafelület érdekében. Ehhez először óvatosan eltörtem a Si lapkát, majd lehúztam a mintát a hordozóról, így egy önálló mintát kaptam az elektrokémiai úton leválasztott második, vastag Ni réteg megfelelő szakítószilárdságának köszönhetően.

A röntgendiffrakciós és a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz potenciosztatisztikus leválasztással az alapelektrolitoldatból egy olyan mintasorozatot készítettem, melyek leválasztásához alkalmazott potenciálok körülölelik egy bizonyos tartományt, ahol a nikkelt és a kadmium is biztosan leválik. A mintákat rézfóliára választottam le, mely munkaelektrodként szolgált. Céltom $2 \text{ }\mu\text{m}$ vastagságú réteg leválasztása volt, mely a Faraday-törvényből (8) számolható töltés ismeretében megvalósítható. Az elemzések során alkalmazott készülék: JEOL JSM 840 típusú pásztázó elektronmikroszkóp Röntec típusú EDX feltétellel és Bruker AXS D8 Discover típusú röntgendiffraktométer volt.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességei

A Ni-Cd ötvözetek polarizációs jellegzetességeit ciklikus voltammetriával vizsgáltam, a pásztázási sebesség minden esetben 5 mV/s volt. A leválasztásokhoz alkalmazott elektrolitoldat mellett olyan fürdőkből is felvettem a ciklikus voltammogramokat, melyek külön-külön csak az egyik fémiont tartalmazták. Az egyes voltammogramokat a **12. ábra** szemlélteti.



12. ábra: A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességei: Pt elektródon, 5 mV/s pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbék mindkét fémion, Ni^{2+} , valamint Cd^{2+} jelenlétében.

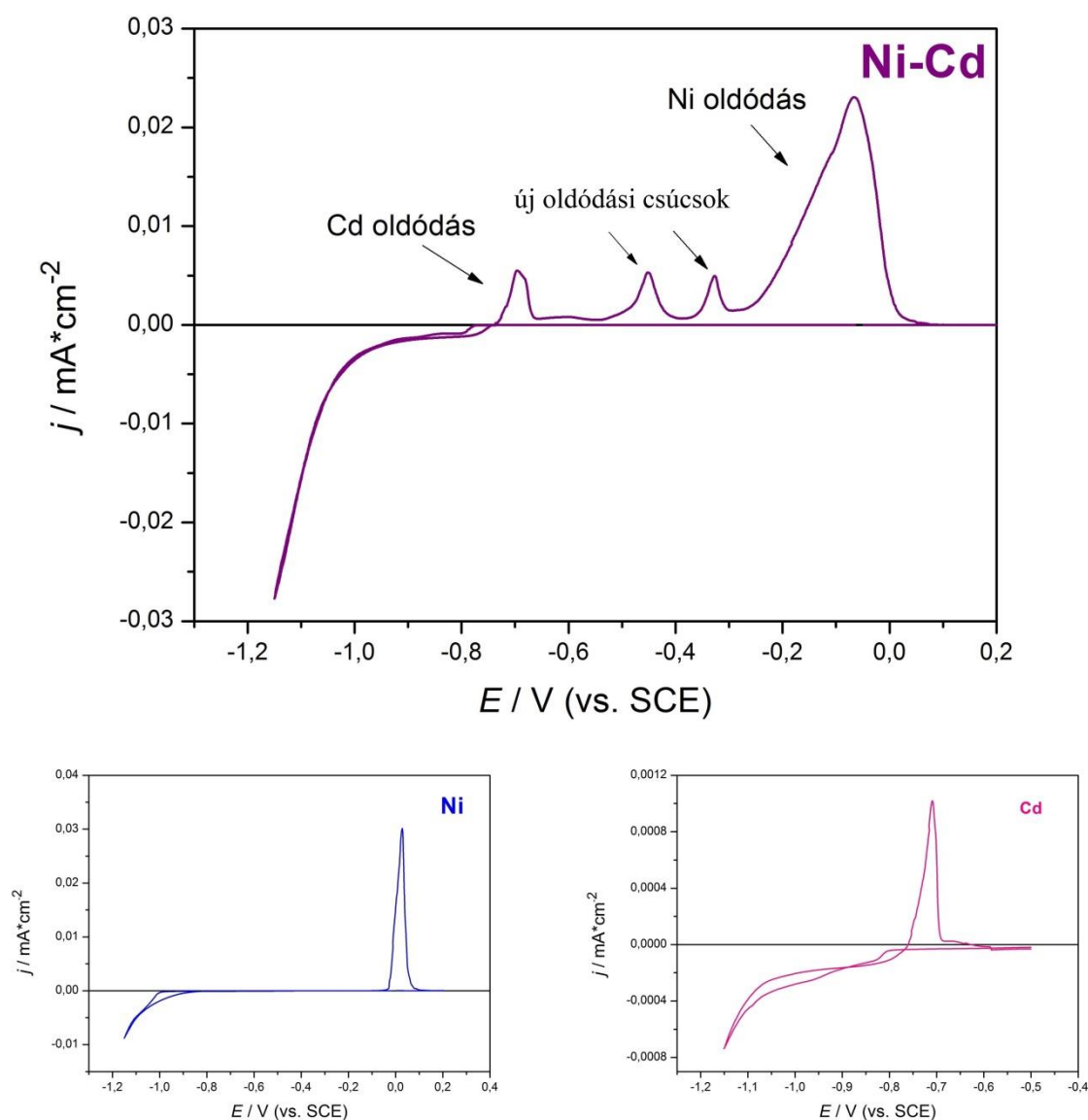
A fenti ábra alapján az egyes fémek polarizációs tulajdonságai összehasonlíthatóak a két fém együttleválásának jellegzetességével.

Megfigyelhető, hogy a nikkelt és a kadmium leválási potenciálja között igen csekély a különbség abban az esetben, ha azokat a rendszereket vizsgáljuk, ahol csak az egyik vizsgált fémion van jelen a fürdőben. Ezáltal feltételezhető, hogy a két fém hajlamos lehet ötvözetképzésre, abban az esetben, ha ezt a szerkezeti feltételek is engedik.

A nikkelt és kadmiumot egyaránt tartalmazó elektrolitoldatban a kadmiumion koncentrációja jelentősen kisebb ($0,025 \text{ mol/dm}^3$), mint a nikkeliion koncentráció ($0,6 \text{ mol/dm}^3$) [47]. A Cd^{2+} -t nem tartalmazó fürdő esetén a Ni leválás kb. $-0,9 \text{ V}$ -nál kezdődik, azonban a nikkelt leválásának folyamata a visszairányú pásztázáskor csak $-0,65 \text{ V}$ körüli értéken ér véget.

Ezen eredményeket összehasonlítva a Ni^{2+} -t és Cd^{2+} -t is egyaránt tartalmazó fürdővel láthatjuk, hogy a Ni leválásával kapcsolatba hozható áramsűrűség-növekedést csak $-1,05 \text{ V}$ -nál negatívabb potenciál-tartományban tapasztalhatjuk, ami alapján feltételezhető, hogy a Cd leválása gátolja a Ni leválását. Ennek következtében a nikkelt együttleválás szinte azonos potenciálon kezdődik el, mint ahol a kadmium leválása elérné a diffúziós határáram szakaszát. Azonban ebben az esetben is megfigyelhető, hogy a pozitív irányú pásztázás során a leváláshoz szükséges potenciálnál pozitívabb potenciálig tart a Ni leválás, mert a gócképződéshez már nem szükséges energiát befektetni.

Ciklikus voltammetriás méréseimet megismételtem mikroelektród használatával is, melyet a **13. ábra** szemléltet. Ezen méréseimmel sikerült a korábbi közleményekben szereplő ciklikus voltammogramok minden jellegzetességét reprodukálnom. Eredményeim okot adnak a további feltételezésre, miszerint lehetséges az ötvözetképződés a két fém között.



13. ábra: A Ni-Cd rendszer polarizációs jellegzetességei: Pt mikroelektrodon, 5 mV/s pásztázási sebességgel felvett polarizációs görbék mindkét fémion, Ni^{2+} , valamint Cd^{2+} jelenlétében.

Összehasonlítva a két módszerrel felvett ciklikus voltammogramokat látható, hogy számos paraméter – pl. leválási és oldódási potenciálok – azonos, attól függetlenül, hogy mikroelektrodot, vagy hagyományos elektrodot alkalmaztam. Azonban a nikkelt és kadmiumiont egyaránt tartalmazó elektrolitoldatból végezve a leválasztást, mikroelektrod használata esetén megjelenik két új oldódási csúcs $-0,45 \text{ V}$ -nál és $-0,32 \text{ V}$ -nál. Kutatócsoportunk egy korábbi tanulmányában [52], illetve még egy szakirodalmi publikációban [48] megfogalmazott elképzelés alapján ezek a csúcsok a kétféle stabil Ni-Cd ötvözet (Cd_5Ni és CdNi) képződésével és azok oldódásával hozhatók összefüggésbe.

Ugyanakkor ezt a feltételezést más független vizsgálattal nem igazolták, és nem végeztek hasonló vizsgálatokat makroszkopikus méretű elektródokon sem.

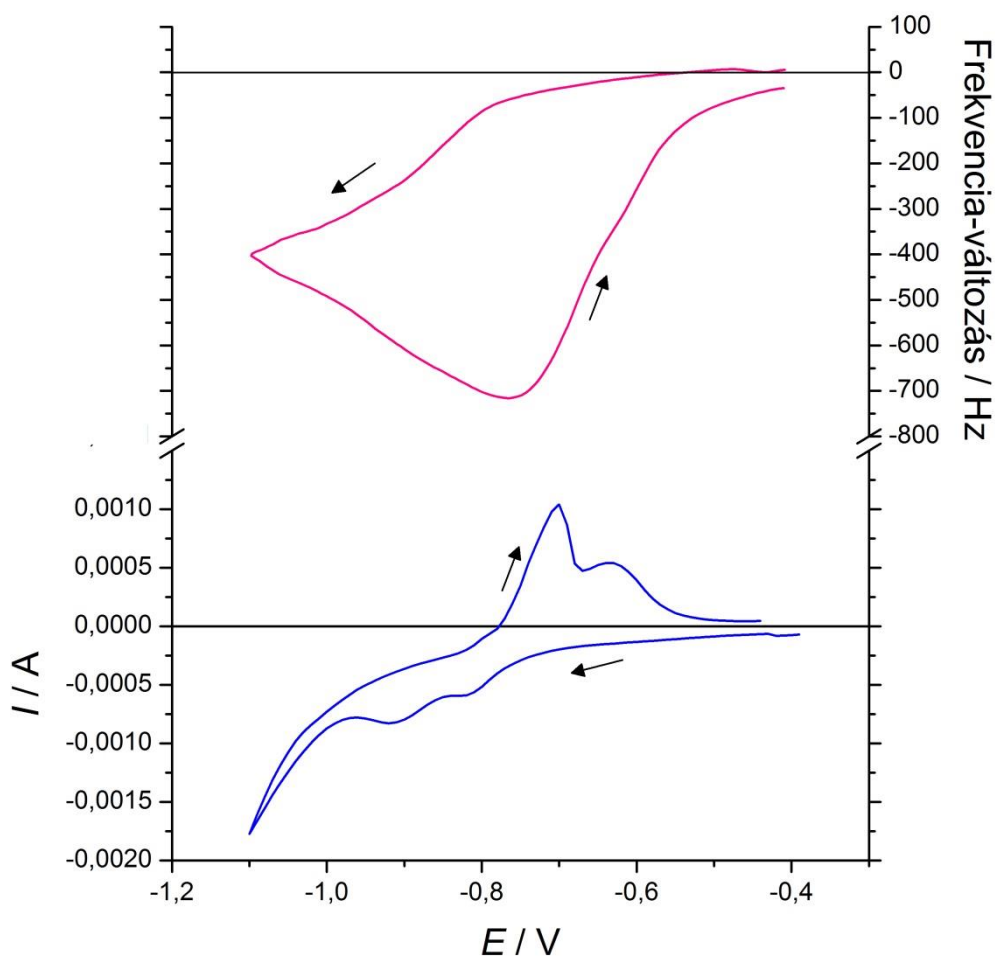
Tapasztalataim szerint ezek a csúcsok makroszkopikus méretű elektród használata esetén csak abban az esetben figyelhetők meg, ha a rendszerben a nikkel szilárd formában is jelen van (pl. együttleválás miatt), továbbá ha a levált kadmium mennyisége kicsi, így az oldódásakor kapott csúcs nem fedti el a további oldódási csúcsokat.

Látható, hogy a két mérés esetén nagyjából egyforma folyamatok lejátszódását tapasztalhatjuk. Az áramsűrűségek aránya azonban nagy eltéréseket mutat például a csak Cd^{2+} tartalmú oldatoknál a Cd leválási határáram és a hidrogénfejlődés arányát tekintve a pásztázás katódos határa közelében. Emellett további rendhagyó jelenség, hogy míg a $-0,45$ V-nál és $-0,32$ V-nál látható csúcsok a makroszkopikus elektródon csak speciális feltételek mellett (megfelelő katódos pásztázási határ és polarizációsebesség) észlelhetők, mikroelektrodon ezen csúcsok nagysága a Cd oldódási csúccsal összemérhető. Ezen jelenségek magyarázatát egyelőre nem ismerjük.

4.2. A Ni-Cd rendszer vizsgálata elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel

Ciklikus voltammetriás méréseim eredményei nem voltak egyértelműek az oldódási csúcsok számát tekintve, ezért a ciklikus voltammetriás méréseimet összekapcsoltam elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel.

A **14. ábra** egy EQCN mérés eredményeit szemlélteti, ahol a mérést Ni^{2+} -t nem tartalmazó, 25 mmol/dm^3 Cd^{2+} koncentrációjú elektrolitoldattal végeztem 5 mV/s pásztázási sebességgel, mialatt mértem a tömegváltozás hatására történő frekvenciaváltozást EQCN készülékkel. Az EQCN kvarclapka felületére előzetesen $5 \mu\text{m}$ nikkelt választottam le galvanosztatikus módban $22,73 \text{ mA/cm}^2$ áramsűrűséggel a Ni-Cd rendszer további vizsgálatához. Tehát ebben a kísérleti összeállításban az elektrolitoldat ugyan nem tartalmazott Ni^{2+} -kat, azonban a fém nikkel az előzetesen leválasztott bevonat miatt mégis jelen volt.



14. ábra: 25 mmol/dm³ koncentrációjú Cd²⁺ tartalmú elektrolitoldatból végzett EQCN mérés ciklikus voltammetriával összekötve 5 mV/s pásztázási sebesség mellett

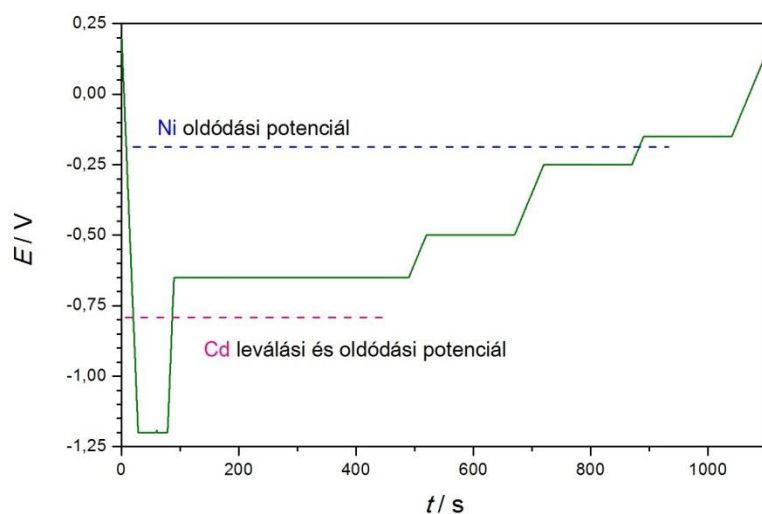
A ciklikus voltammetriás mérést kvarckristály-nanomérleggel összehangolva követhetővé válik a felületi tömegváltozás. A **14. ábra** alapján megállapíthatjuk, hogy míg a ciklikus voltammetriás mérés során elérjük a beállított negatív potenciált (–1,1 V), addig valóban fémleválás történik, mely a vártan megfelelően a frekvencia csökkenését eredményezi, így a frekvenciaváltozás ezen szakasza összhangban van a voltammogram negatív irányba történő pásztázási szakaszával. Ezt követően a pásztázási irány megfordítása után a frekvencia tovább csökken, mivel a fémleválás még nem fejeződött be. Amint az áram előjelet vált, megindulnak az oldódási folyamatok és ezáltal a frekvencia a vártan megfelelően növekszik.

Ciklikus voltammetriás méréseim eredménye szerint a négy oldódási csúcs Pt mikroelektrod használata esetén megjelenik, ám makroelektrod alkalmazása esetén nem. Továbbá egy érdekes jelenséget figyelhetünk meg, miszerint ha a Cd leválasztás és oldódás Ni felületen történik további oldódási csúcsok válnak megfigyelhetővé.

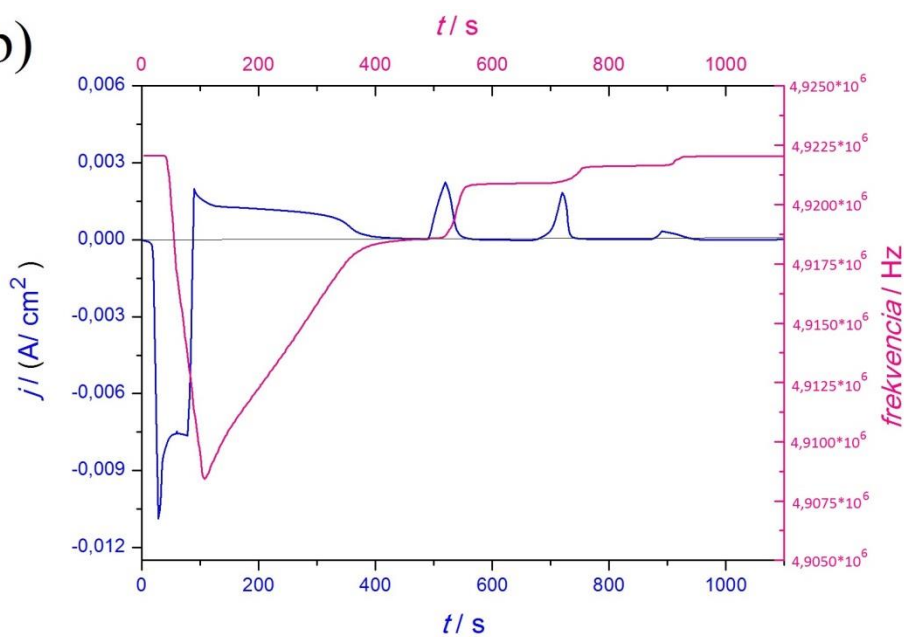
A **14. ábrán** a potenciál–frekvencia-változás függvény harmadik szakaszában, ahol az oldódási folyamatok hatására a frekvencia növekedésnek indul, látható egy inflexiós pont, mely a ciklikus voltammogramon megjelenő két oldódási csúcs közötti minimumnak feleltethető meg. A frekvencia növekedése nem éri el a kvarckristály alapfrekvencia értékét, ebből arra következtethetünk, hogy maradt fel nem oldott anyag a kvarclapka felületén, mivel a ciklikus voltammogram felvételekor nem pásztáztam kellően pozitív potenciálra. Ezzel magyarázható, hogy a **14. ábra** ciklikus voltammogramján két oldódási csúcs látható, ellentétben az előző fejezetben tárgyalt makro- és mikroelektrodokkal felvett voltammogramokkal. A **13. ábra** felső grafikonján látható harmadik oldódási csúcs túlságosan összeolvad az azt követő Ni oldódással, ezért a folyamatos pásztázással nem láttam esélyt a két folyamat pontos szétválasztására.

A 4.1. fejezetben ismertetett ciklikus voltammetriás méréseim alapján meghatároztam azokat a potenciál értékeket, ahol az oldódási csúcsok megjelentek. Ezek után többlépcsős méréseket végeztem. Olyan negatív potenciálon történt a leválasztás a kvarclapka felületére, ahol a Ni és a Cd is leválik. Ezután az oldódási folyamatokat úgy szabályoztam, hogy minden olyan potenciálon, ahol korábban oldódási csúcs megjelenését tapasztaltam a ciklikus voltammogramon, adott időtartamok beállításával folytattam a leválasztott anyag oldását. A **15. ábra** egy ilyen többlépcsős EQCN mérés eredményeit ábrázolja. Első lépésként a kezdeti potenciálról indulva $-1,2$ V-ig pásztáztam 50 mV/s-os sebességgel, majd ezen a potenciálon 50 s-ig folytattam a leválasztást. Ezt követően erről a potenciálról $-0,65$ V-ig pásztáztam 50 mV/s sebességgel, ahol 400 s-ig ezen potenciálon kivártam az adott oldódási folyamat lezajlását. A következő lépésben 5 mV/s sebességgel pásztáztam $-0,45$ V potenciálra, ahol 100 s-ig tartottam a beállított potenciálértéket. Ezután $-0,32$ V potenciálra pásztáztam 5 mV/s pásztázási sebességgel, ahol 100 s-ig folyt az oldódási folyamat. Utolsó lépésként – azért, hogy mindent fel tudjak oldani a kvarckristály lapkáról – az eddig alkalmazott $-0,32$ V potenciálról $0,20$ V-ig pásztáztam 10 mV/s pásztázási sebességgel.

a)



b)



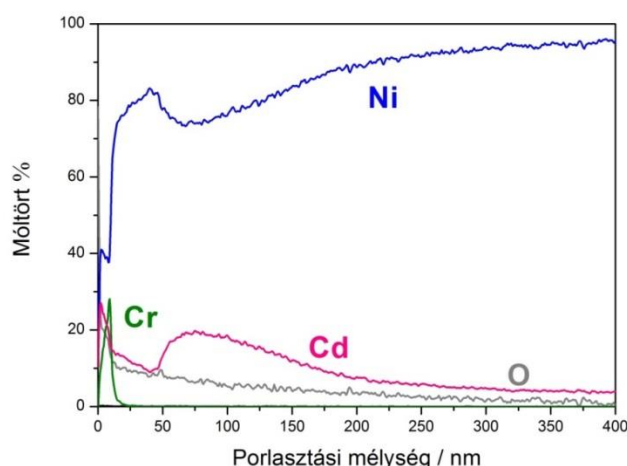
15. ábra: Többlépcsős folyamatot ábrázoló EQCN mérés eredményeit ábrázoló diagram.
a) a potenciálvezérlés programja; b) az áram és a frekvencia időfüggése

A vártak megfelelően a szabályozott potenciáloknak köszönhetően ismét megjelent a négy elkülönülő oldódási folyamat, mely összhangban van a korábban mikroelektrod használata esetén felvett ciklikus voltammogramok eredményeivel.

Az EQCN mérések eredményeit felhasználva lehetőség nyílik az egyes folyamatokhoz tartozó moláris tömegértékek meghatározására. Eredményeim kiértékelésekor azonban minden esetben egymástól teljesen eltérő értékeket kaptam az egyes oldódási csúcsokhoz tartozó moláris tömegek meghatározásakor. Az átlagos moláris tömegértékeket a két moláris tömeg, azaz kb. 112 g/mol és 58,9 g/mol között vártam. Ugyanakkor kaptam olyan adatot is, ami ennél a tartománynál kisebb moláris tömeget jelent. Az értékek 40-90 g/mol tartományban változtak. Ez azt jelenti, hogy más komponens is szerepet játszhatott a folyamatban. A $-0,45$ V és $-0,32$ V potenciálokon mért oldódási folyamatokkal kapcsolatos eltérő látszólagos moláris tömegek ellenére a mérések (kb. 15 különféle szakaszolás és időtartam beállítása mellett) egy közös jellegzetességet mégis mutattak. Ez pedig az volt, hogy az utolsó oldódási folyamat végére a kvarckristály frekvenciája pontosan a kiindulási értékre tért vissza. Ez jelzi, hogy az elektród felületén nem maradhatott idegen anyag. Ellenkező esetben a kiindulási frekvencia értéket nem kaphatnánk vissza. Mindez kérdésessé teszi azt is, hogy a két vizsgált oldódási jelenség kapcsolódhat-e egy ötvözet oldódásához.

4.3. A Ni-Cd ötvözetek mélységprofil-analitikai vizsgálata

A mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz három mintacsoportot készítettem különböző technikák alkalmazásával. Első mintacsoportom esetében kadmiumionot tartalmazó, nikkelfügetes oldatból végeztem a minták elektrokémiai úton történő leválasztását. Célom 500 nm nominális rétegvastagságú Cd létrehozása volt. Az szekunder semleges tömegspektrométerrel készült fordított mélységprofil-elemzés eredményét a **16. ábra** szemlélteti.



16. ábra: Potenciosztatikus módban $-1,0$ V potenciálon leválasztott 500 nm Cd, Ni mentes, Cd^{2+} tartalmú, elektrolitoldatból készített minta mélységprofil görbéje

Az SNMS analízis eredménye alapján megállapítható, hogy a kadmium leválasztása sikeres volt, hiszen a porlasztás egész ideje alatt látható a kadmiumjel az SNMS diagramon. Az is megállapítható, hogy sikerült a kívánt rétegvastagságot leválasztani (500 nm), mivel a 400 nm porlasztási mélység során a Cd jel végig jelentkezik, azonban a porlasztás nem folytatódott tovább. Feltételezhető, hogy a Cr/Ni határfelület tapadása megfelelő volt, hiszen a Cr csúcs megszűnésével egyidejűleg a Ni móltörtje ugrásszerűen növekszik, azaz ahogyan véget ért a krómréteg porlasztása, megjelent a következő réteg, a nikkel. A leválasztott Cd réteg és a Ni fedőréteg móltörtjeinek változása párhuzamosan fut a porlasztás végéig és ahol a Cd móltörtje növekszik, ott a Ni móltört csökken. Ugyanakkor a várakozással ellentétben a kadmium móltörtje nem éri el az egyet. Ebből arra lehet következtetni, hogy a növekedés szigetes és a Cd göcök közötti helyet a fedőréteggént leválasztott Ni tölti ki. (A szigetes növekedést más minták esetén a mikroszkópi felvételek igazolták, melyek a **19. ábrán** láthatók.)

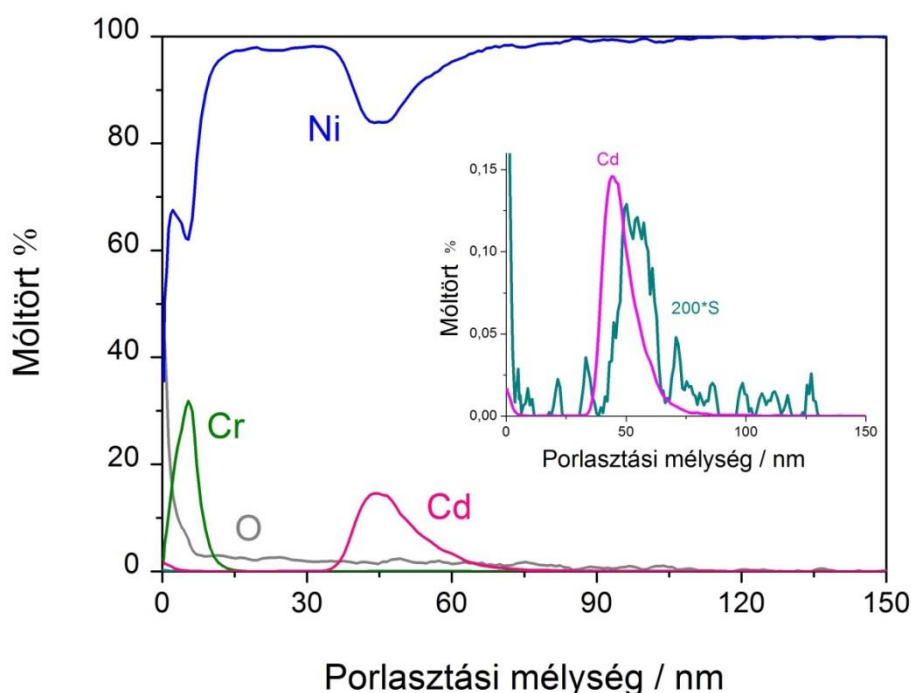
Második mintacsoportom esetén nikkelt és kadmiumiont is egyaránt tartalmazó alapelektrolit oldatot használtam a leválasztáshoz. Ebben az esetben egy többlépéses módszert alkalmaztam, melynek lényege, hogy első lépésben $-0,85$ V-ig pásztáztam 10 mV/s-os pásztázási sebességgel addig, amíg a nikkel még nem válik le. Ezután a teljes áthaladó töltésmennyiség ismeretében addig tartott a leválasztás, míg annyi töltés haladt át a rendszeren, amely a kívánt rétegvastagság létrehozásához szükséges volt. Ezt követően $-0,65$ V-ig pásztáztam 10 mV/s-os pásztázási sebességgel annak érdekében, hogy az elkülönülten leváló elemi kadmiumot visszaoldjam a levált rétegből. Végül az oldódási folyamatot addig folytattam, míg az áram értéke minimálisra csökkent ($20 \mu\text{A}$). Ezt követte a Ni fedőréteg leválasztása a már leírt módon, valamint a minta elválasztása a hordozótól.

Az SNMS mérések eredményei ezen mintacsoport esetében az mutatták, hogy – feltételezésem ellenére – nem maradt kadmium a felületen a visszaoldást követően. A kadmium teljes hiánya az SNMS spektrumon jelzi, hogy csak kadmiumot leválasztva az adott potenciálon nem jön létre olyan anyag, ami a kadmium oldódásánál pozitívabb tartományban oldódna.

Harmadik mintacsoportom esetében szintén a kadmiumot és nikkelt egyaránt tartalmazó elektrolitoldatból készítettem a mintákat. A Faraday-törvény segítségével meghatároztam, hogy a töltés ismeretében mennyi ciklusra van szükség a kívánt névleges rétegvastagság (500 nm) létrehozásához. A mérés első lépésében a potenciál értékét $-1,4$ V-ra

állítottam be és mindezt 4 s-ig tartva végeztem a leválasztást. A következő lépésben $-0,65$ V-ig pásztáztam 200 mV/s-os sebességgel, ezt követően pedig megvártam, míg az áram nagysága $20\text{ }\mu\text{A}$ alá csökken, így a levált réteg elemi kadmiumtartalmát visszaoldottam. Utolsó lépésben $-1,4$ V-ig végeztem a leválasztást szintén 200 mV/s pásztázási sebességgel. A folyamatot annyi cikluson keresztül végeztem, míg el nem értem a kívánt rétegvastagságot.

A harmadik mintacsoportom SNMS eredményeit a **17. ábra** szemlélteti.



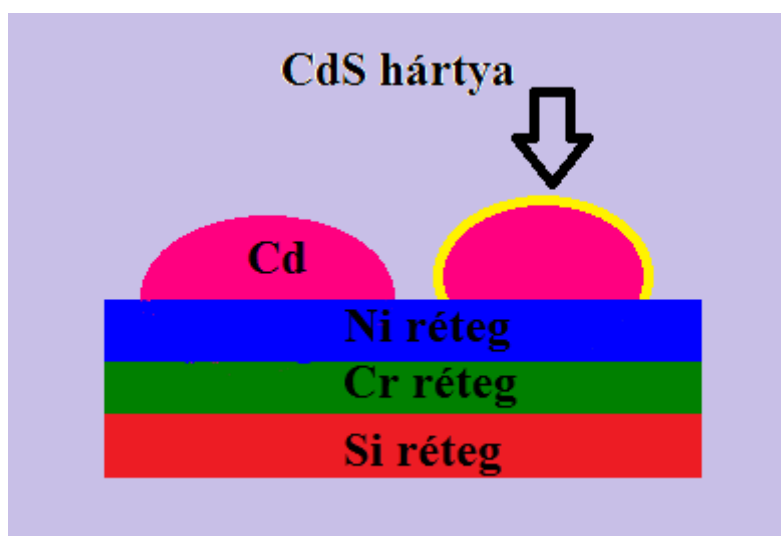
17. ábra: Többlépéses, többciklusos módban, $-1,4$ V potenciálon leválasztott, Ni^{2+} és Cd^{2+} tartalmú elektrolitoldatból készített 500 nm rétegvastagságú minta mélységprofil görbéje.

A többciklusos, illetve többlépéses leválasztási és visszaoldási lépéseken alapuló méréseim eredményei azt mutatják, hogy a Ni-Cd ötvözetek hordozóhoz közeli zónájában a kadmium jelen van, az elkülönülten leváló elemi kadmiumot pedig sikerült visszaoldanom. Azonban bizonyos mennyiségű Cd még mindig maradt a felületen. A beszűrt kisebb ábrán a rendszerben levő kén jelét látjuk, ahol a kén móltörtjét az eredeti 200-szorosára változtattam az összehasonlíthatóság érdekében. A **17. ábra** azt is szemlélteti, hogy a kadmium leválása nikkelt is tartalmazó oldatból az alkalmazott $-1,4$ V potenciál mellett szorosan összefügg a rendszerben jelenlevő kén jelenlétével, amely az adalékanyagként alkalmazott szacharinból származhat. Más Ni ötvözetekről szóló korábbi tanulmányokban [53] a kén maximális

koncentrációja 30 ppm, míg a **17. ábra** beillesztett képén látható, hogy esetemben ez eléri az 1000 ppm értéket is.

A mélységprofil-analitikai vizsgálataim eredményeit összehasonlítva arra a következtetésre jutottam, hogy a nikkeliont és kadmiumiont is tartalmazó elektrolitoldatból végezve a leválasztást, a kadmium biztosan leválik, azonban a részleges visszaoldást követően csak abban az esetben marad kadmium a felületen, ha a leválasztást olyan potenciálon végzem, ahol már a nikkel is biztosan leválik. A **17. ábra** alapján feltételezhetjük, hogy a kadmium leválása, valamint az a jelenség, miszerint a kadmium részleges visszaoldás után is a felületen marad, szoros összefüggésben van a leválasztott anyagban szokatlanul nagy koncentrációban megjelenő kénnel, mely a szacharin bomlásából származhat.

Az SNMS mérések azt a feltételezést támasztják alá, hogy a levált kadmium felületén képződhet egy réteg, mely hatással van a Cd oldódására, valamint magyarázatot kaphatunk a nagy kénkoncentráció megjelenésére is. A **18. ábra** ezt a jelenséget szemlélteti.



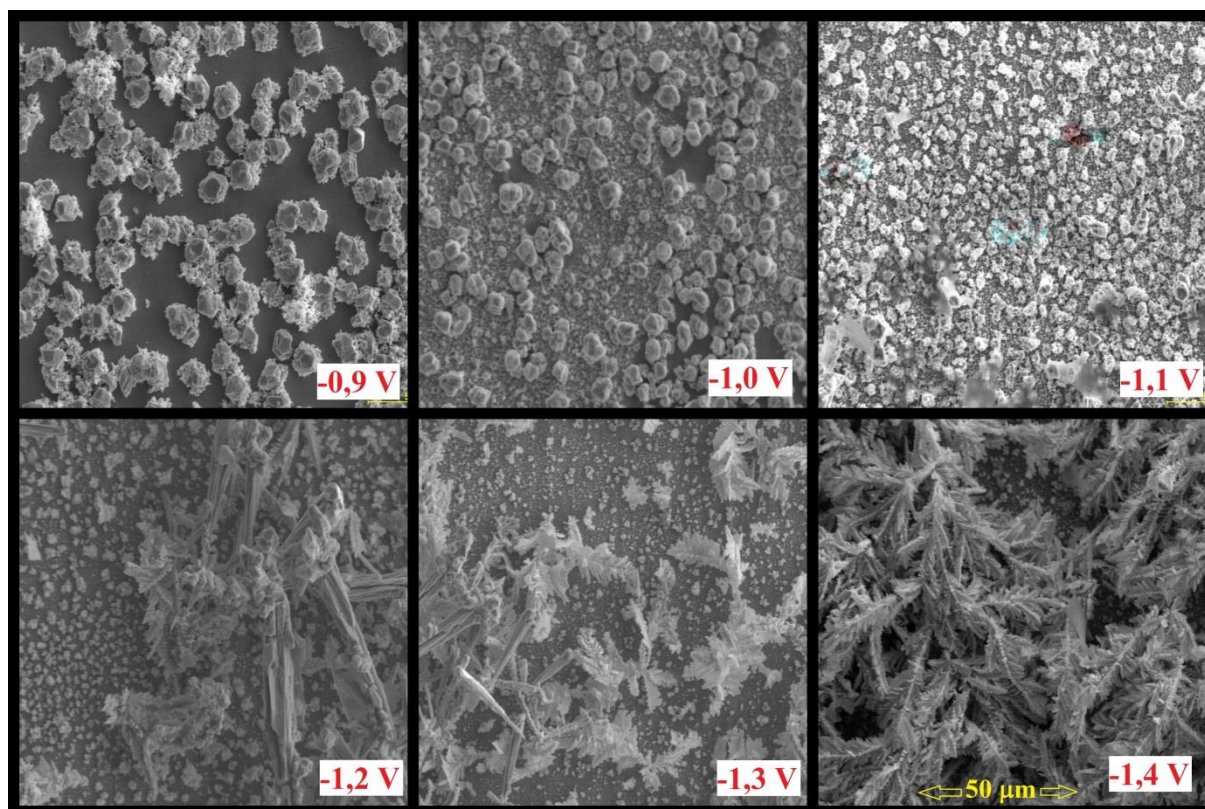
18. ábra: Az SNMS eredményekre magyarázatot adó modell vázlatos rajza

A mélységprofil-analitikai vizsgálatok eredményei arra a folyamatra engednek következtetni, miszerint a kadmium leválása során a hordozó feletti oldatréteg egy idő után kiürül az oldat Cd^{2+} tartalmára nézve. Amint ez bekövetkezik és már nem képes több kadmium leválni a felületre, a rendszerben jelenlevő szacharin lép reakcióba a kadmiummal. Ezt a feltételezést alátámasztja a **17. ábra** beillesztett grafikonja, ahol látható, hogy a kadmium és a kén csúcs részben fedik egymást, illetve egymáshoz képest eltolódva jelennek

meg, ami alapján feltételezhető, hogy a CdS réteg a leválasztott Cd felületén alakul ki. A szacharinban ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2$) levő kén reakcióba léphet a Cd^{2+} -nal, így egy vékony CdS réteget képezve. Ez a hártya gátolhatja a levált kadmium visszaoldódását és mindez magyarázatot adhat az SNMS analízis eredményeire.

4.4. Az összetétel és a morfológia vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal

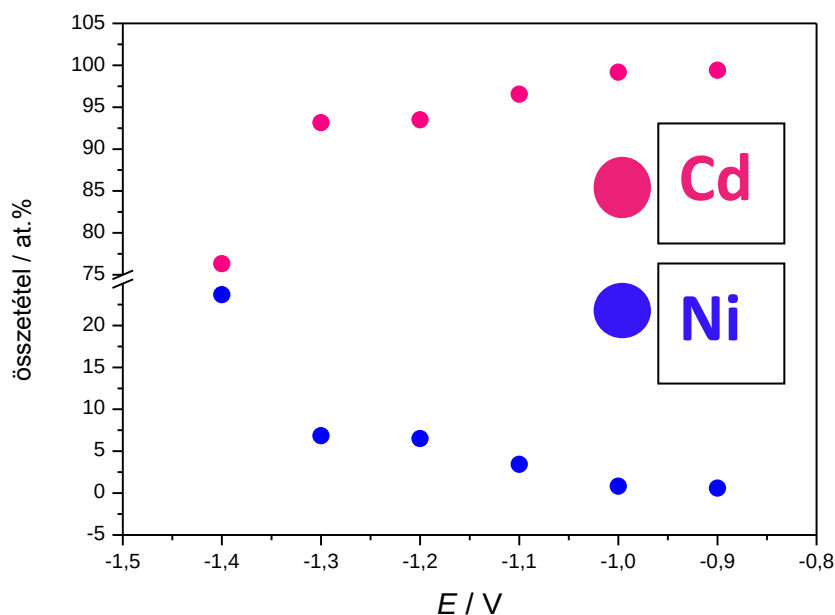
A Ni-Cd ötvözetek összetételi vizsgálatához a két fémiont egyaránt tartalmazó alapelektrolit oldatomból készítettem a mintákat potenciosztatikus módban. A leválasztás során $-1,4\text{ V}$ és $-0,9\text{ V}$ közötti potenciálértékeket választottam, ugyanis előkísérleteim alapján ebben a tartományban a nikkel és a kadmium is leválik. A **19. ábra** az egyes potenciálokon leválasztott minták pásztázó elektronmikroszkópos képeit ábrázolja.



18. ábra: $-0,9\text{ V}$; $-1,0\text{ V}$; $-1,1\text{ V}$; $-1,2\text{ V}$; $-1,3\text{ V}$; $-1,4\text{ V}$ potenciál értékeken készült Ni-Cd minták SEM felvételei.

Az elektronmikroszkóppal készült képeken jól látható, hogy minél negatívabb potenciálokon végeztem a leválasztást a keletkező kristályok egyre inkább dendrites

szerkezetet mutatnak, melyet először a $-1,2$ V potenciálon leválasztott mintám esetén lehet megfigyelni. Minden minta leválasztása után jól tapadó bevonatokat kaptam. A **20. ábra** az összetétel változását szemlélteti a potenciálértékek függvényében, melyet energiadiszperzív röntgenanalízissel határoztak meg.



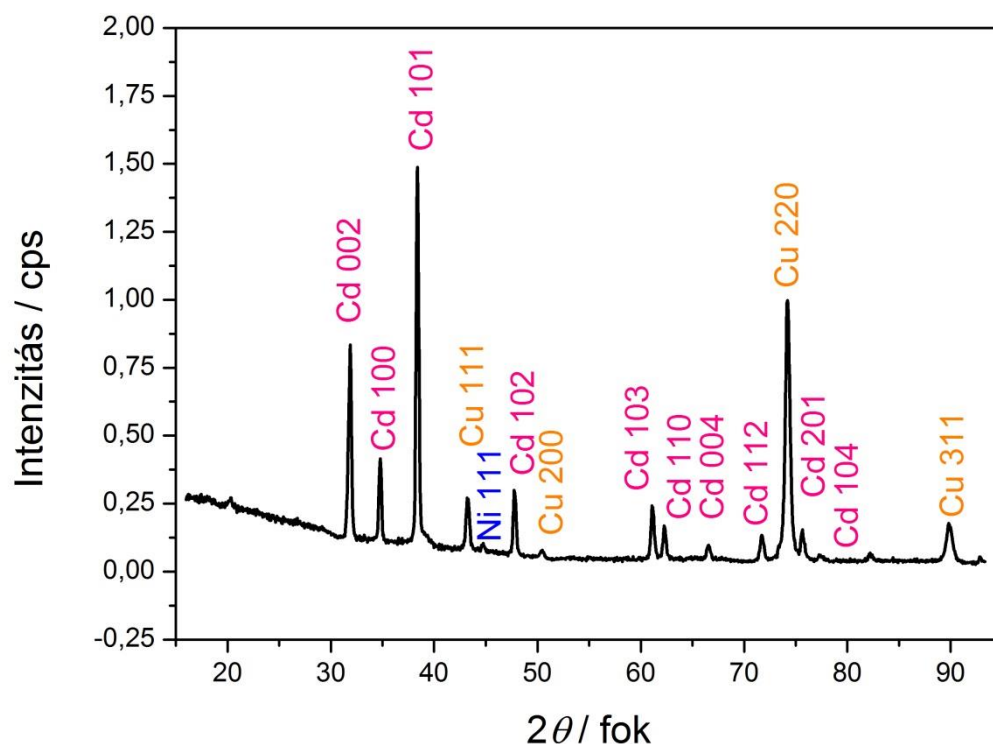
20. ábra: Ni-Cd minták összetételének ábrázolása a potenciál függvényében

A **20. ábrán** látható, hogy $-1,3$ V-nál negatívabb értékeknél a nikkeltartalom jelentős növekedésnek indul. Mindez összhangban van azokkal a korábbi tanulmányokkal [46], melyek szerint Cd^{2+} jelenlétében a nikkelleválás kezdete negatívabb potenciálon indul meg, mint abban az esetben, ha az elektrolitoldat csak Ni^{2+} -t tartalmazott. Az elkészült mintákat vizsgálva megfigyeltem, hogy nagy kadmiumtartalom esetén a minták sokkal fényesebbek voltak, mint a $-1,4$ V és $-1,3$ V potenciálokon leválasztott minták, amelyeknek már nagyobb volt a nikkeltartalma.

4.5. A Ni-Cd ötvözetek tanulmányozása röntgendiffrakcióval

A Ni-Cd ötvözetek szerkezeti vizsgálatához Ni^{2+} -t és Cd^{2+} -t egyaránt tartalmazó alapelektrolit oldatomból készítettem mintákat potenciosztatikus módon. A leválasztás során

–1,4 V és –0,9 V közötti potenciál értékeket választottam, valamint a leválasztás körülményei azonosak voltak a SEM mintákéval. A **21. ábra** egy –1,3 V-on potenciosztatikus módban leválasztott minta röntgendiffraktogramját ábrázolja



21. ábra: Potenciosztatikus módban, -1,3 V-on leválasztott 2 μ m nominális rétegvastagságú Ni-Cd minta röntgendiffraktogramja.

A röntgendiffrakciós analízis alapján megállapíthatjuk, hogy a Cd diffrakciós vonalai dominálnak minden egyes minta esetén. Jelen vannak a Cu vonalai is, mivel a leválasztást rézfólián végeztem. Abban az esetben, ha a minták rétegvastagsága nagyobb lenne, a Cu vonalak már nem lennének láthatóak. A kadmium rácsszerkezete szoros illeszkedésű hexagonális (hcp). A leválasztott rétegben a Cd különböző orientáltságú kristályai vannak jelen, amelyek átlagos szemcsemérete kb. 30 nm. A Ni fémnek csak egyetlen gyenge vonala látszódik, az (111) reflexió. A Cd rácsállandói méréseim alapján 0,56211 nm-nek és 0,29786 nm-nek adódnak, amelyek csak minimális eltérést mutatnak az irodalmi értékektől (0,56166 nm és 0,29787 nm) [57]. Ez alapján kijelenthető, hogy a Cd tiszta fázis formájában

van jelen a leválasztott rétegben, valamint a nagy mennyiségben levált Cd befedi az egész leválasztási felületet. A Cd és a Ni diffrakciós vonalak szélsőséges intenzitás-arányai összhangban vannak az összetételi adatokkal, hiszen a leválasztott anyag döntően kadmiumból áll, ráadásul ennek szórása erősebb a nikkelénél (nagyobb rendszámú elem).

Az XRD analízis eredményei összhangban vannak korábbi tanulmányokkal [39, 42], miszerint a Cd válik le preferáltan, azonban nem kaptam olyan eredményt, mely az ötvözetképzésre való hajlamra utalna. Ez azonban megegyezik az elektrokémiai oldódási folyamatokra kapott eredményeimmel.

5. Összefoglalás

Tudományos Diákköri dolgozatomban Ni-Cd ötvözeteket tanulmányoztam. Célom az egyes fémek polarizációs tulajdonságainak, valamint a két fém együttleválási jellegzetességeinek vizsgálata volt azért, hogy a különböző publikációkban található ellentmondásokat feloldjam.

A Ni-Cd ötvözetek elektrokémiai leválasztásának tanulmányozását előkísérletek előzték meg, melyeket ciklikus voltammetriával végeztem. Ezen méréseim alapján meghatároztam a Ni ($-0,9\text{ V}$) és a Cd ($-0,75\text{ V}$) leválási potenciálját, valamint abban az esetben is vizsgáltam a polarizációs jellegzetességeket, amikor az elektrolitoldat Ni^{2+} -t és Cd^{2+} -t egyaránt tartalmazott. A ciklikus voltammogramok alapján megállapítottam, hogy a Cd leválása inhibeálja a Ni leválását, hiszen a Ni leválás jóval negatívabb potenciálon kezdődik, mint abban az esetben, amikor az elektrolitoldat nem tartalmazott Cd^{2+} -t.

Ciklikus voltammetriás méréseimet megismételtem mikroelektród használatával. Ismeretes, hogy az oldódási és leválási folyamatok kezdőpotenciálja, valamint a lejátszódó folyamatok száma nem függhet attól, hogy hagyományos elektródot, vagy mikroelektrodot alkalmazunk. Ennek ellenére ciklikus voltammetriás eredményeim jelentős eltérést mutattak a két esetben. Mikroelektród használata esetén 4 oldódási csúcs vált megfigyelhetővé, mely összhangban van kutatócsoportunk korábbi megfigyeléseivel [47]. Célom többek között a jelenség tanulmányozása volt, ezért méréseket végeztem elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel is.

Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleggel történő mérések eredményei azt mutatják, hogy a ciklikus voltammetria során történő leválási és oldódási folyamatokhoz tartozó tömegváltozás jól követhető a frekvenciaváltozás alapján. Ezen méréseim esetében is megjelenik a négy oldódási csúcs, melyeket többlépcsős folyamattal, a potenciálok megfelelő szabályozásával vizsgáltam.

A Ni-Cd ötvözetek további tanulmányozásához különböző mintákat készítettem potenciosztatikus, valamint többlépéses, többciklusos módszerekkel, melyeket fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatoknak vettem alá. Az SNMS mérések célja az volt, hogy meghatározzam a Ni-Cd rendszer mélységi-összetételét.

Annak ellenére, hogy az SNMS vizsgálatok eredményei nem adnak információt arról, hogy a Ni és a Cd együttleválásakor történhet-e ötvözetképződés, egy új jelenség vált

megfigyelhetővé. A mélységprofil-analitikai vizsgálatok eredményei alapján a kadmium leválását követően, amikor már nem képes több kadmium leválni a felületre, az adalékanyagként jelenlevő szacharinban ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2$) megtalálható kén reakcióba léphet a Cd^{2+} -nal, így pedig egy vékony, stabil réteg képződhet. A porlasztási mélység-móltört diagram alapján a Cd és a S csúcs részben fedik egymást, illetve egymáshoz képest eltolódva jelennek meg, ami a leválasztott Cd felületén kialakuló CdS hártya megjelenésére utal. Ez a hártya gátolja a levált kadmium visszaoldódását és mindez magyarázatot adhat eddigi eredményeimre.

Pásztázó elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós méréseim célja a készített minták morfológiájának, összetételének, valamint szerkezeti paramétereinek tanulmányozása volt. EDX eredményeim szerint Cd^{2+} jelenlétében a nikkelleválás kezdete negatívabb potenciálon indul meg, mint abban az esetben, ha az elektrolitoldat csak Ni^{2+} -t tartalmazott, valamint megfigyeltem, hogy az elkészült minták nagy kadmiumtartalom esetén sokkal fényesebbek voltak. Az XRD mérések csak általános információt nyújtanak a minták szerkezeti paramétereiről, ezért ezen mérésekkel nem lehet kizárni a Cd fázisban kis mennyiségben megtalálható Ni jelenlétét, valamint az ötvözetképződésre való hajlamot. Az azonban biztosan állítható, hogy a Cd a preferáltan leváló komponens a Ni-Cd rendszerben.

További terveim között szerepel a Ni-Cd rendszer vizsgálata olyan elektrolitoldatból, mely nem tartalmaz szacharint, illetve olyan elektrolitoldatokból, melyek más kéntartalmú adalékanyagokat tartalmaznak.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek Dr. Neuróhr Katalinnak és Dr. Péter Lászlónak, akik bevezettek az elektrokémia világába. Segítségükkel számos eljárást elsajátíthattam, valamint megjegyzéseikkel, kritikai észrevételeikkel segítették munkámat.

Köszönettel tartozom Dr. Csík Attilának és Dr. Vad Kálmánnak, az MTA ATOMKI tudományos főmunkatársainak az SNMS mérésekért, Dr. Pogány Lajosnak, az MTA Wigner SZFI SEM-laboratórium tudományos főmunkatársának az összetételi elemzésekért, Dr. Horváth Zsolt Endrének az MFA tudományos főmunkatársának az XRD mérésekért, valamint Láng Győzőnek, aki konzulensemként sokat segített észrevételeivel és megjegyzéseivel.

Végül pedig szeretnék köszönetet mondani szüleimnek, akik mindig mindenben támogatnak.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Á. Révész, L. Péter, P. J. Szabó, P. Szommer, I. Bakonyi; *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 109.
- [2] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, Á. Cziráki, I. Gerőcs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, K. Wetzig, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 124.
- [3] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, J. Tóth, L. F. Kiss, L. Pogány, Á. Cziráki, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes, A. Dinia, B. Arnold, K. Wetzig, *Europhys. Lett.* 58 (2002) 408.
- [4] M. Alper, M. C. Baykul, L. Péter, J. Tóth, I. Bakonyi; *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 841.
- [5] I. Bakonyi, J. Tóth, L. F. Kiss, E. Tóth-Kádár, L. Péter, A. Dinia; *J. Magn. Magn. Mater.* 269 (2004) 156.
- [6] D. Rafaja, C. Schimpf, T. Schucknecht, V. Klemm, L. Péter, I. Bakonyi; *Acta. Mater.* 59 (2011) 2992.
- [7] I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter, B. G. Tóth, L. F. Kiss; *Phys. Rev. B* 79 (2009) 174421.
- [8] Á. Cziráki, L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, E. Simon, J. Pádár, L. Pogány, C. M. Schneider, T. Gemming, K. Wetzig, G. Tichy, I. Bakonyi; *J. Nanosci and Nanotechnol.* 6 (2006) 2000.
- [9] L. Péter, Q. Liu, Zs. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1513.
- [10] L. Péter, G. L. Katona, Z. Berényi, K. Vad, G. A. Langer, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, L. Pogány, I. Bakonyi; *Electrochim. Acta* 53 (2007) 837.
- [11] L. Péter, J. Pádár, E. Tóth-Kádár, Á. Cziráki, P. Sóki, L. Pogány, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3813.
- [12] F.A. Shunk, P. Nash, *Journal of Phase Equilibria* April 1987, Volume 8, Issue 2, pp 122-124
- [13] H.J. Goldschmidt and M.J. Walker, *J. Appl. Cryst.* (1969) 2, 273-281
- [14] J. W. Dini, *Electrodeposition*, Noyes Publications, New Jersey, USA (1992)
- [15] Abner Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York and London, 1963.
- [16] G. A. Di Bari: Electrodeposition of Nickel, in: M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Fifth edition, Chapter 3., pp.79-114. John Wiley and Sons, 2010.
- [17] R. Orináková, A. Turonová, D. Kladeková, M. Gálová, R. M. Smith, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 957.
- [18] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallez, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 11.
- [19] R. Orináková, M. Strecková, L. Trnková, R. Rozik, M. Gálová, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 152.
- [20] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1895.
- [21] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2011.

- [22] O. Essin, E. Alfimova, Trans. *Electrochem. Soc.* 68 (1935) 417.
- [23] V. Yuza, L. Kopyl, *J. Phys. Chem. USSR* 14 (1940) 1071.
- [24] F. Salt, Discuss. *Faraday Soc.* 1 (1947) 169.
- [25] H. Fischer, M. Seipt, G. Morolock, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 440.
- [26] L. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 241.
- [27] G. Clark, S. Simonson, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 110.
- [28] M.R.F. Wyllie, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 52.
- [29] D.J. Evans, Trans. *Faraday Soc.* 54 (1958) 1086.
- [30] A. Gorbachev, Y. Yurkevich, *J. Chem. Phys. USSR* 28 (1954) 1120.
- [31] D.R. Cliffe, J.P.G. Farr, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 299.
- [32] K.R. Baldwin, C.J.E. Smith, Trans. Inst. Met. Finish. 74 (1996) 202.
- [33] W.H. Safranek, *Plat. Surf. Finish.* 84 (1997) 45.
- [34] J.A. Bates, *Plat. Surf. Finish.* 8 (1994) 36.
- [35] A. Ashur, J. Sharon, I. E. Klein, *Plat. Surf. Finish.* 83 (1996) 58.
- [36] A.J. Boehm, *Plat. Surf. Finish.* 80 (1993) 52.
- [37] Ganesan, P., Kumaraguru, S. P. & Popov, B. N., *Surf. Coat. Technol.* 201, (2006) 3658-3669
- [38] Durairajan, A., Haran, B. S., White, R. E. & Popov, B. N., *Journal of The Electrochemical Society* 147, (2000) 1781- 1786
- [39] E. Raub and M. Wittum, *Korros. Metallschutz*, 15 (1939) 127.
- [40] D. P. Zosimovich and N. E. Nechayeva, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. R.S.R.*, (1958) 1075-1078
- [41] R. Dambel and T. Rama Char, *Plating* (East Orange, NJ), 59 (1972) 1145.
- [42] D. McGraw, J. P. Spenard and C. L. Faust, *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, 43 (1956) 209.
- [43] N. T. Kudryavtsev, K. M. Tyntina, N. Chyong, N. Lien and V. Bogdanovskaya, *Zashch. Met.*, 4 (1968) 707.
- [44] N. T. Kudryavtsev, Proc. 9th Int. Colloq., Technische Hochschule Ilmenau, in *Galvanotechnik*, 9 (1964) 10.
- [45] A. C. Hegde and V. R. Rao, *Journal for Electrochemistry and Plating Technology* DOI:10.12850/ISSN2196-0267.JEPT3300
- [46] U.S. Mohanty, B. C. Tripathy, P. Singh, S.C. Das, *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 63-68
- [47] Neuróhr Katalin, *Fémes nanoszerkezetek elektrokémiai leválasztása és vizsgálata* (Ph.D. értekezés, ELTE, 2013)
- [48] V.D. Jovic, N. Tomic, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998) 69-76
- [49] Inzelt Gy., *Az elektrokémiai korszerű elmélete és módszerei I.-II. kötet*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999
- [50] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc. (1976) 244-265

- [51] Kálmán Vad, Attila Csík and Gábor A. Langer, *Spectroscopy Europe* 21 (2009) 4.
- [52] K. Neuróhr, A. Csík, K. Vad, A. Bartók, G. Molnár, L. Péter; *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 2523–2544. [IF(2011): 2,131]
- [53] L. Péter, A. Csík, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker, Gy. Molnár; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4734.
- [54] A. Csík, K. Vad, E. Tóth-Kádár, L. Péter, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1289.
- [55] A. Csík, K. Vad, G. A. Langer, G. L. Katona, E. Tóth-Kádár, L. Péter *Vacuum* 84 (2010) 141.
- [56] [http:// www.britannica.com/EBchecked/topic/526571/scanning-electron-microscope-SEM](http://www.britannica.com/EBchecked/topic/526571/scanning-electron-microscope-SEM)
- [57] P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1985)

A pályamunka lezárásának dátuma: 2014.12.02.