



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Мануела Любомирова Петрова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНОТО ФОРМИРАНЕ НА МОЛИБДЕНОВИ ОКСИДИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Технология на електрохимичните производства”

Научни ръководители: доц. д-р Илия Гаджов
проф. дхн Мартин Божинов

Научно жури:

1. доц. д-р Людмил Фачиков - председател
2. проф. дхн Димитър Стойчев - рецензент
3. доц. д-р Радостина Стоянова - рецензент
4. проф. дхн Мартин Божинов
5. проф. дхн Дария Владикова

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 104 страници и съдържа 37 фигури и 4 таблици. Цитирани са 100 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични и електрохимични производства”, състояло се на 18.07.2011 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 23.01.2012 г. от 15 часа в зала 424 сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

1. Въведение

Молибденът е един от най-важните легиращи елементи в неръждаемите стомани и термоустойчивите никелови сплави. Той подобрява тяхната устойчивост към питингова корозия чрез образуването на тънък пасивен оксиден филм върху повърхността във водни електролити. Важен конструктивен материал е и за производство на електронни крушки и електровакуумни прибори, където от молибденови жици, ленти и пръти се изработват различни детайли: аноди, мрежи, катоди, държатели, както и нагреватели за високотемпературни пещи. Намира приложение и при изработването на ракетни детайли и самолетни части. Катализатор е при рафинирането на петрола. Въпреки широката област на приложение на този метал, в литературата са налице сравнително малък брой публикации относно електрохимичното му поведение и анодно окисление в неутрални и алкални разтвори. Условиата, при които експериментално е характеризирано и моделирано анодното му окисление в тези среди, са ограничени.

Електричните, фотоелектрични и електрохимични свойства на молибденовите оксиди, предопределят важните им технически приложения като катализатори, слънчеви селективни абсорбери и газови сензори. По различни методи, включващи вакуумно изпарение, разпрашаване и термично окисление могат да бъдат получени покрития със специфичен състав, структура, химични и електрични свойства, но съществуват някои ограничения в приложението им, дължащи се на високата им енергия и капиталови разходи, както и невъзможността да бъдат отложени филми върху материали със сложна геометрия. Електрохимичното отлагане от своя страна е метод за получаването на молибденови филми, който предлага няколко предимства пред традиционните подходи на отлагане, а именно способност за нарастване на еднородни покрития върху структури с произволна форма, възможност за кинетичен контрол на процеса чрез протеклото количество електричество и термодинамичен контрол посредством изменение на електродния потенциал. Чрез електрохимично синтезиране на смесени оксиди на молибдена се получават покрития с луминисцентни свойства, които представляват перспективни носители за различни типове лазерни устройства. Електроотлагането на молибденови оксиди от слабокисели електролити е сравнително широко изследвано, докато данните, отнасящи се до формирането на този тип оксиди от алкални разтвори са оскъдни, независимо че този тип електролити предлагат възможности за стабилизиране на оксидни слоеве на молибдена с различно валентно състояние.

В настоящия дисертационен труд експериментално са характеризирани и моделирани процесите на анодно окисление на Мо в слабокисели, неутрални и слабоалкални електролити, както и катодното електроотлагане на молибденови оксиди със смесена валентност от слабоалкални разтвори. Чрез комбинация от електрохимични техники и физични методи за анализ на тънки филми е направен опит за систематизиране на взаимната връзка между експериментални условия, състав, електрични и електрохимични свойства на електролитно получени молибденови оксиди.

2. Литературен обзор

2.1 Химични свойства и приложение на молибден и оксидните му филми

Интересът на редица автори се фокусира върху възможността за използване на молибдена и неговите сплави в областта на индустрията, за електрични и електронни устройства, както и например като буфер между слаборазширяващи се материали, използвани в интегрални схеми и медта, използвана да доставя електричество и да отвежда топлината от такива устройства [1].

Мо е важен преходен метал и неговата роля като легиращ елемент в неръждаемите стомани и сплави е добре известна [2-4]. Той подобрява тяхното съпротивление към питингова корозия чрез образуването на тънък пасивен оксиден филм върху повърхността, във водни електролити [5].

Електричните, фотоелектрични и електрохимични свойства на молибденовите оксиди предопределят важните им технически приложения като селективни слънчеви абсорбери и газови сензори [6-14]. Най-трайните оксиди на Мо - MoO_3 и MoO_2 се използват и като катализатори: MoO_3 е компонент на катализатори, използвани в индустриалното производство на акрилонитрил при окисление на пропен и амоняк, а по-ниско валентният оксид катализира дехидрогенирането на алкохоли и преобразуването на въглеводороди.

Налице са данни за изследвания на тънки, термично получени молибденови оксиди при процесите на внедряване на Li в кристалните решетки на подобни филми [15]. За получаването на тънки молибденови оксидни филми със специфичен състав, структура, химични и електрични свойства се прилагат различни методи - вакуумно изпарение [16], разпръскване [17] и термично окисление [18], като ограниченията в приложението им се дължат на високата им енергия и капиталови разходи, както и невъзможността да бъдат отложени филми върху материали със сложна геометрия. Ето защо, един от перспективните методи за получаване на молибденови оксиди с предварително зададени свойства е катодното им отлагане.

2.2 Механизъм на анодно окисление и анодно разтваряне на молибден

Анодното разтваряне на Мо от кисели разтвори е широко изследвано [1,19-25], като са предложени количествени кинетични модели на процесите, които са успешно сравнени с експериментални данни [22-24]. Разгледано е окислителното разтваряне на пасивния филм, което следва два паралелни реакционни пътя с няколко междинни продукта на Мо с различни окислителни състояния [23]. Нарастването на плътни бариерни анодни филми върху Мо е осъществено в квазиневодни електролити, като концентрирана фосфорна киселина и фосфатни естери [26]. От друга страна, експерименталните данни, свързани с процесите на анодно окисление в електролити с рН, близко до неутралното са осъществени [1,27,28].

2.3 Катодно отлагане на молибденови оксиди

Получаването на функционални покрития от метални оксиди по електрохимичен път е сравнително нова технология, която се основава на натрупания опит в областта на

корозията и електроотлагането на металите [29]. Съобщава се за електрохимичния синтез на смесени оксиди на молибдена върху метален субстрат, като тези филми проявяват луминисцентни свойства и представляват перспективни носители за различни типове лазерни устройства [30-32]. Електрохимичното отлагане е обещаващ метод за производството на молибденови оксиди, които предлагат няколко предимства: способност за нарастване на еднородни покрития върху структури със сложна геометрия, кинетичен контрол на процеса чрез протеклото количество електричество, както и термодинамичен контрол чрез промяна на електродния потенциал. Електроотлагането на молибденови оксиди от кисели електролити е изследвано от редица автори [18,33-41], докато данните свързани с отлагането от неутрални и алкални разтвори са доста по-малко [42-46]. В литературата е описано отлагането на молибденови оксиди върху различни субстрати, като стъкловъглерод [47,48], флуор- или индий – дотиран калаен оксид [15,49,50,51], Zn [52], неръждаема стомана [12,48], Cu и Pt [11,53], Mo [10,54] и Ti [55]. Изследванията на електроотложени молибденови (VI, V) оксидни филми върху различни субстрати показват, че pH играе важна роля при получаването на определен състав и структура, като по-хомогенни филми се формират в неутрални и слабо алкални разтвори.

2.4 Изводи от литературния обзор

Въз основа на литературния обзор могат да бъдат направени следните основни изводи:

- Чрез използването на различни електрохимични методи, XPS, елипсометрия и др. е изследвано анодното поведение на Mo, както в кисели, така и в алкални електролити, като преобладават тези в кисели разтвори. И в двете среди механизъмът на анодно разтваряне преминава през формирането на Mo (III) при ниски и Mo (IV) при по-високи стойности на потенциала.
- Чрез електрохимични методи е характеризирана корозионната устойчивост на Mo и са изследвани анодните му отнасяния. Този метал се самопасивира в кисели и алкални електролити, като пасивната област е тясна, докато основен процес, протичащ в широк интервал от потенциали, е транспасивното му разтваряне с образуване на разтворими продукти на корозия.
- Описано е пасивното и транспасивно поведение на Mo в кисели среди. При ниски потенциали в областта на транспасивно разтваряне се формира Mo_2O_5 , а при по-високи стойности в същата област филмът съдържа три-, четири-, пет- и шествалентни видове.
- За установяване на реакционния механизъм на нарастване на молибденови оксидни филми, формирани при различни потенциали на отлагане, се прилагат различни методи – хронокулонометрия, XPS, спектроелектрохимични и електрохимична кварцово-кристална микрогравиметрия. Електроотлагането от кисели изополимолибдатни разтвори преминава през междинен продукт молибденова(V) киселина, докато отлагането от водни пероксидни разтвори включва последователна редукция на няколко компонента от електролита.
- Изследваните тънки MoO_3 филми, получени чрез електроотлагане от пероксиполимолибдатни разтвори имат кристален строеж, който се подобрява чрез подходяща термична обработка. Тези филми проявяват добри електрични свойства, дължащи се на дехидратацията и реструктурирането на орторомбичната им структура.

- Редукцията на Mo(VI) при термообработка се описва с различни кинетични модели. Редукционният механизъм преминава през редица стадии в зависимост от изменението на температурата (под 600K, в интервала 600÷700K и над 700K), в резултат на което се формират двойни или тройни фази. Тези реакции биха могли да бъдат интерпретирани на базата на редокс процеси. Обратимите електродни реакции се наблюдават в твърди вещества с електронна проводимост, съдържащи двуизмерни структурни единици.
- Характеризирани са молибденовоксидни покрития, получени чрез електроотлагане от различни електролити с цел сравняването им с аналогични по състав оксидни филми, синтезирани по други методи. Посочено е, че електроотлагането дава възможност за получаването на по-хомогенни оксидни филми.

3. Цели на дисертационния труд

Целта на дисертацията е да се изследва механизмът на процесите при анодно формиране и катодно отлагане на молибденови оксиди, както и да бъдат характеризирани техните електрохимични свойства. Във връзка с реализацията на основната цел бяха поставени за решаване следните задачи:

1. Изследване на процесите при анодното формиране на молибденови оксиди в слабокисели, неутрални и слабоалкални среди.
2. Разработване на количествен физичен модел на процесите на анодното окисление на молибдена и оценка на кинетичните му параметри чрез сравняване с експерименталните данни.
3. Изследване влиянието на различни фактори, както върху кинетиката на катодното отлагане на молибденови оксиди от слабоалкални амонячни електролити, така и върху токовата ефективност, химичния състав и дебелината на покритията.
4. Въз основа на електрохимични измервания и характеризирани на филмите с физични методи, предлагане на механизъм на проводимостта на катодно отложени молибденови оксиди и съответстваща на този механизъм предавателна функция.
5. Изследване влиянието на режима на катодно отлагане на молибденовите оксиди, както и на pH на работните разтвори върху стойностите на параметрите на предавателната функция при различни анодни потенциали в боратен електролит.

4. Експериментални методи

4.1 Електроди и електролити

Опитните образци за изследване процесите на анодно окисление на Mo бяха изработени от чист Mo (99.9%, Goodfellow) с работна площ 0.4 – 1.5 cm². Повърхността им предварително бе обработвана чрез механично водно полиране с абразивна хартия и промиване с бидестилирана вода. Катодното отлагане на молибденови оксиди бе осъществявано върху работни електроди от чист Al (99.95 %, работна площ 8 cm²) след тяхното покриване с т.нар. имерсионно отлаган Zn. Използвана беше класическа триелектродна клетка с противоелектрод Pt мрежа, разположена симетрично около работния електрод и 3 M KCl/AgCl/Ag сравнителен електрод (E=0.201 V спрямо стандартен водороден електрод). За изследване на влиянието на pH (4-11) върху анодното окисление на Mo бяха използвани цитратни и боратни буферни разтвори. pH на разтворите

(8-10) за катодно отлагане на молибденови оксиди бе регулирано чрез използването на $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{COONH}_4$ буферни разтвори, а електроактивно вещество бе $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Електрохимичното поведение на оксидите бе харacterизирано в боратен буферен разтвор ($\text{pH}=7$). Всички експерименти бяха проведени при температура $20\pm 2^\circ\text{C}$ в естествено аерирани разтвори.

4.2 Апаратура и експериментална процедура

Зависимостите ток-потенциал и електрохимичните импедансни спектри бяха регистрирани с апаратура Autolab PGSTAT 30/FRA2 (Eco Chemie, Холандия). След достигане на стационарна стойност на плътността на тока при даден потенциал (изменение $\leq 2\%$) бяха измервани импедансни спектри в честотния интервал от 20 mHz до 51 kHz и амплитуда на променливотоковия сигнал 10 mV (rms). Възпроизводимостта на импедансните спектри бе $\pm 2\%$ (по големина на импеданса) и $\pm 3^\circ$ (по фазово отместване). Линейността на импедансните измервания бе проверявана чрез снемане на спектри с амплитуди на сигнала между 5 и 20 mV, а стационарността на системата бе проверявана чрез трансформация на Kramers-Kronig.

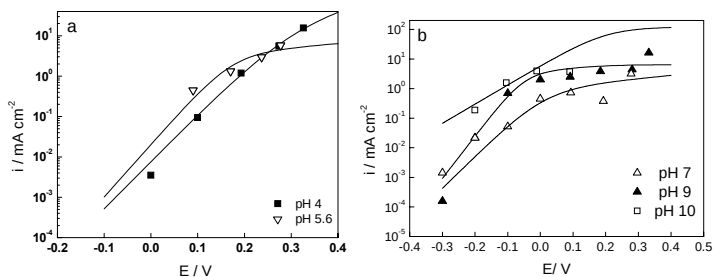
За количествено сравняване на експерименталните данни с предавателната функция, изведена на основа на физичен модел, беше използвана платформа Origin 7.5 (OriginLab).

Анализите на оксидните филми чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) бяха извършвани със спектрометър ESCALAB II MKVG SCIENTIFIC. Фотоелектроните бяха възбуждани с Al K α (1486.6 eV) рентгенов източник, а разделителната енергия на анализатора бе 100 eV за широкозоновите спектри и 20 eV за тези с висока разрешителна способност. Обработването на спектрите беше осъществявано чрез софтуерния продукт XPSPeak 4.1. За пиковите на Mo 3d and O1s бяха използвани смесени Гаусово/Лоренцови функции след корекция на фона по метода на Шърли.

5. Изследване на процесите на анодно разтваряне на молибден

5.1 Влияние на pH върху стационарните волтамперометрични зависимости

На Фиг. 1 са представени стационарни волтамперометрични зависимости на молибден в разтвори, съответно с (a) $\text{pH}=4$ и $\text{pH}=5.6$ и (b) $\text{pH}=7$, $\text{pH}=9$ и $\text{pH}=10$.. Стойностите на плътността на тока при постоянен потенциал нарастват с pH , като в кисели среди такова нарастване се наблюдава при потенциали до 0.2 V, а в неутрални и алкални разтвори– в целия изследван интервал от потенциали. Налице са два наклона на волтамперометричните зависимости при $\text{pH}=5.6$, 7 и 9, като промяна на механизма на процеса се наблюдава при толкова по-отрицателни потенциали, колкото е по-високо pH на разтвора.

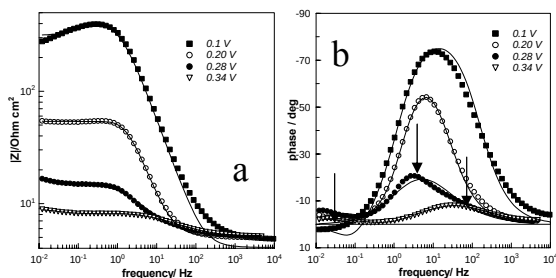


Фиг. 1. Стационарни волтамперометрични зависимости на Мо в кисели (а) и неутрални и алкални електролити (б). Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложения модел.

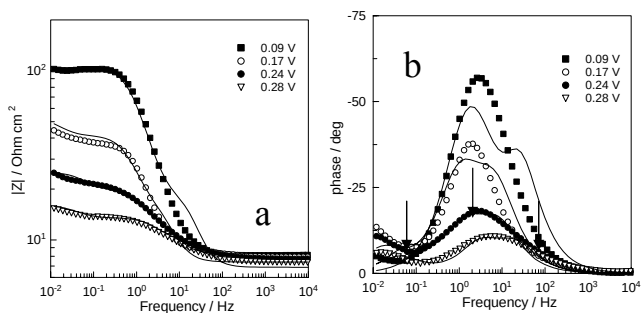
Наклонът на волтамперометричните зависимости при по-високи потенциали намалява с повишаване на pH за електролити с $\text{pH}=4-9$. Стойностите на плътността на тока във всички изследвани разтвори не зависят от разбъркването в целия интервал от потенциали, което е указание, че транспортът в електролита не е скоростоопределящ.

5.2 Влияние на потенциала и pH върху електрохимичните импедансни спектри

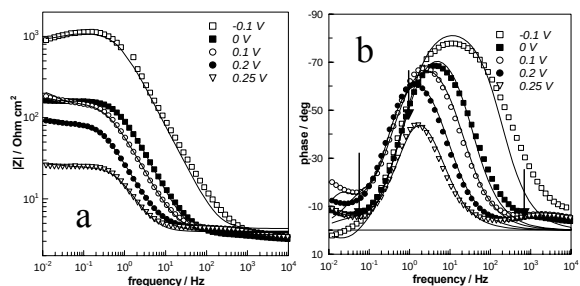
На Фиг. 2 – Фиг. 6 са представени импедансни спектри в изследваната област от потенциали ($-0.2/0.3$ V) за електролити с $\text{pH}=4, 5.6, 7, 9$ и 11 . Големината на импеданса при ниски честоти (около 0.01 Hz), която може да се приеме за обратно пропорционална на общата скорост на процеса в стационарно състояние, намалява квазиэкспоненциално с потенциала (Фиг. 2 и Фиг. 3, (а)), в съгласие с нарастването на токовата плътност с потенциала (Фиг. 1). При постоянен потенциал големината на импедансните спектри при 0.01 Hz намалява с повишаване на pH, а в областта от потенциали между 0 и 0.3 V това влияние е толкова по-слабо, колкото е по-висока стойността на pH на разтвор. Този факт е в съгласие с по-слабото влияние на потенциала върху плътността на тока в същата област.



Фиг. 2. Импедансни спектри на молибден в електролит с $\text{pH}=4$ в зависимост от приложения потенциал. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

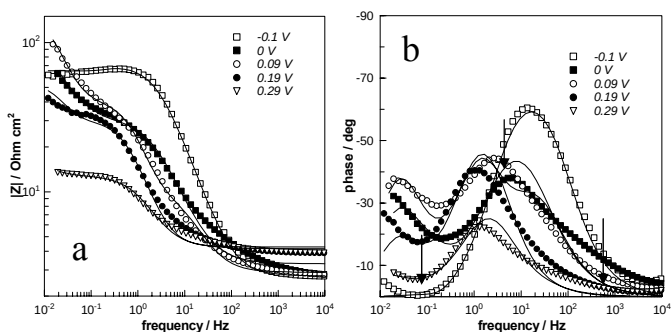


Фиг. 3. Импедансни спектри на молибден в електролит с $\text{pH}=5.6$ в зависимост от приложения потенциал. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

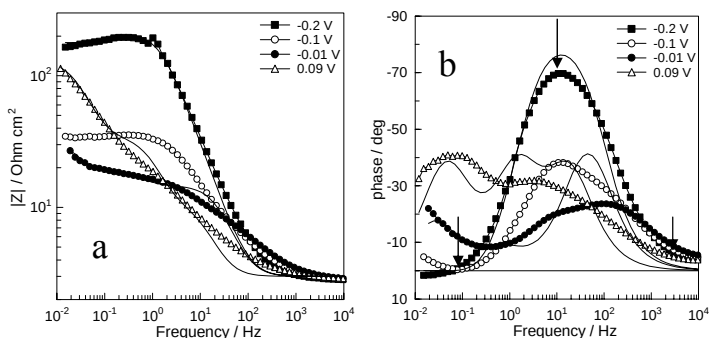


Фиг. 4. Импедансни спектри на молибден в електролит с $\text{pH}=7$ в зависимост от приложения потенциал. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

В кривите на фазовото отместване на импеданса като функция от честотата се наблюдават общо три времеконстанти (разположени при 20-100 Hz, около 1 Hz, и под 0.1 Hz) – Фиг. 2 – Фиг. 6, (b). Този факт е указание за наличие на поне два междинни продукта на процеса на анодно разтваряне. Грубата оценка на капацитета, свързан с най-високо честотния процес в кривите на фазовото отместване като функция от честотата, показва стойности, по-високи от типичните за капацитет на двойния слой (над $100 \mu\text{F cm}^{-2}$). Този факт е индикация, че формираният аноден филм е най-вероятно много тънък и/или проводим, т.е. само процесите на междофазовата граница доминират импедансните спектри в изследваните области от потенциали и pH . Това наблюдение е в съответствие с по-рано представените данни за анодното разтваряне на молибден от кисели среди [22,23].



Фиг. 5. Импедансни спектри на молибден в електролит с $\text{pH}=9$ в зависимост от приложения потенциал. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

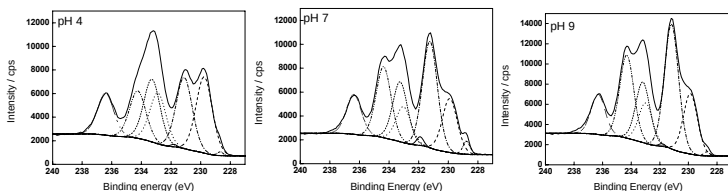


Фиг. 6. Импедансни спектри на молибден в електролит с pH=10 в зависимост от приложения потенциал. (а) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

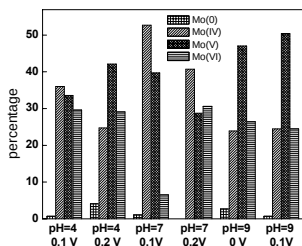
Въз основа на представените резултати може да се направи заключението, че закономерностите, получени при изследванията в кисели среди и съответно тези в алкалната област са качествено аналогични. Ето защо, по-нататъшните разглеждания ще бъдат фокусирани върху данните за електролити с pH=4, pH=7 и pH=9.

5.3 Химичен състав на анодните филми

Съставът и дебелината на получените филми бяха оценени чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Детайлни спектри на Mo3d, измерени за оксиди, формирани при 0.1 V в разтвори с pH=4, 7 и 9, са показани на Фиг. 7. Резултатите показват формирането на поливалентни оксиди, съдържащи Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI). Процентното им съдържание върху оксидната повърхност е обобщено на Фиг. 8. Съотношението между различните валентни състояния зависи от потенциала и pH на разтвора. Филмите, формирани в електролит с pH=4 при $E = 0.1$ V се състоят от сравнително еднакво процентно съдържание на Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI) (30-35%) и преобладаващо съдържание на Mo(V) за покритие, отложено в среда със същата киселинност при $E = 0.2$ V. В покритията получени в електролит с pH=7 преобладава количеството на Mo(IV), а с около 50 процентно съдържание на Mo(V) е филмът, получен в разтвор с pH=9.



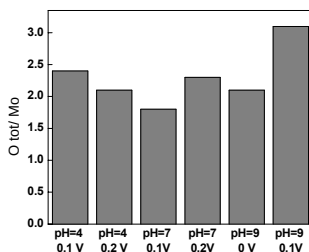
Фиг. 7. Детайлни Mo3d XР спектри за филм, формиран при 0.1 V в разтвори с pH=4, 7 и 9.



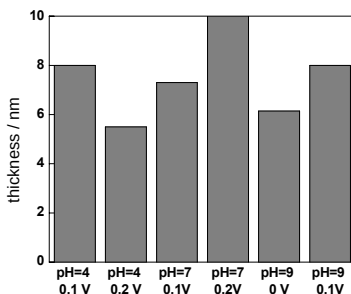
Фиг. 8. Разпределение на валентните състояния на Мо в зависимост от потенциала и pH.

На Фиг. 9 са представени атомните съотношения на сумарния кислород (определен от оксидната и хидроксидна форма в съответните O1s спектри) и окисления Мо. Стойностите на съотношението O/Мо варират между 1.8 и 3.1, което също показва, че повърхностният оксид има смесена валентност. Тези резултати са в добро съгласие с разпределението на различните валентни състояния на Мо от Mo3d спектрите (Фиг. 8).

Фактът, че се наблюдават пикове на Mo(0) със слаб интензитет показва, че оксидите са доста тънки (с дебелина по-малка от 10 nm) с изключение на филма, формиран при 0.2 V в pH=7 разтвор. Въз основа на оценката за дебелините на филмите би могло се заключи, че по време на окислението на Мо в изследваните електролити се образуват предимно разтворими продукти.



Фиг. 9. Атомно съотношение на сумарен кислород и окислен молибден в зависимост от приложения потенциал и pH.



Фиг. 10. Дебелина на филма, изчислена от XPS данните в зависимост от потенциала и pH.

Дебелината на анодните оксидни филми бе определена от Mo3d спектрите, чрез използване на опростен модел на хомогенен еднослоен филм върху безкраен метален субстрат. Получените стойности са представени на Фиг. 10 в зависимост от pH и приложения потенциал. Като цяло, измененията на дебелината на филма са сравнително малки и несистемни, т.е. може да се приеме, че тази характеристика не зависи значително от pH и приложения потенциал.

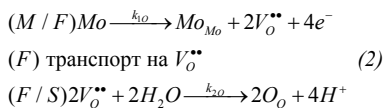
В заключение може да се отбележи, че анализите на електрохимичните и аналитични данни сочат формирането на тънки, вероятно проводими оксидни слоеве със смесена валентност, окислението на Mo през които води преимуществено образуване на разтворими крайни продукти.

5.4 Физичен модел - основни уравнения и оценка на кинетичните му параметри

За интерпретация на получените експериментални данни е предложен количествен физичен модел, показан на Фиг. 11. Изхождайки от XPS резултатите бе предположено, че в изследваната област от потенциали Mo е покрит от тънък оксиден филм на Mo (IV) (MoO₂). Той нараства на междуфазовата граница с металния молибден по общата реакция:



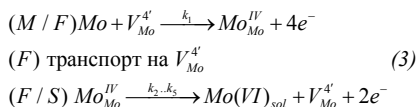
Нарастването на оксида може да бъде разделено на следните елементарни процеси:



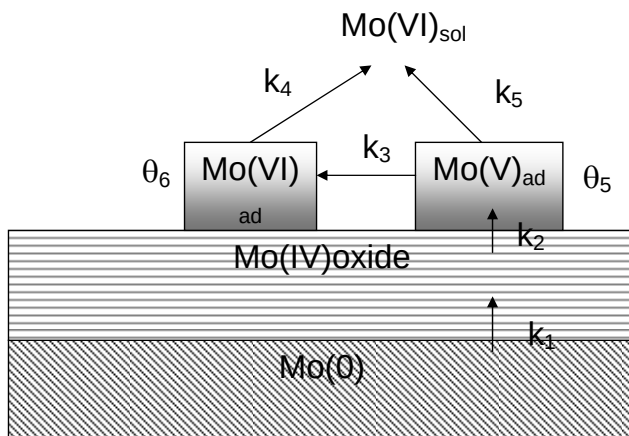
Тъй като при електрохимичните изследвания не бяха намерени доказателства за формирането на бариерен филм, бе прието, че йонният и електронен транспорт през MoO₂ слой не са скоростоопределящи. Следователно, приложеният потенциал е изцяло разпределен на междуфазовата граница филм/разтвор.

От друга страна, получените електрохимични и XPS резултати показват, че формираният оксид е много тънък и/или проводим, следователно сумарната скорост на

реакцията е най-вероятно лимитирана от скоростта на разтваряне на Мо през филма, осъществено от Мо катиони:

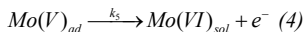


Окислителното разтваряне на Мо(IV) на междофазовата граница оксид/разтвор определя сумарната скорост на процеса в изследваната област от потенциали и pH стойности. Скоростта на транспорта на катионни ваканции и тази на окислителната реакция на междофазовата граница метал/оксид се определят от скоростта на окислително разтваряне, което е налице и при разтваряне на Мо, Сг и Ni [23,24,56,57] в кисели среди.



Фиг. 11. Физичен модел за анодно окисление на молибден в слабокисели, неутрални и слабоалкални електролити.

Процесът на окислителното разтваряне следва два паралелни пътя с образуването на междинните видове Мо(V) и Мо(VI), както е показано на Фиг. 11. Тази схема е в известна степен аналогична на предложената по-рано за транспасивното разтваряне на Мо в кисели разтвори (pH < 3) [22,23]. Основната разлика е, че изовалентното разтваряне на Мо (VI) ad, за формирането на Мо (VI) sol (стъпка k₄) се разглежда като химична реакция (не зависеща от потенциала), докато стадият k₅ е електрохимичен процес:



За разработване на системата уравнения, описваща математически предложения физичен модел, бяха направени следните допускания:

- Дебелината на слоя МоО₂ не нараства в изследваната област от потенциали, т.е. цялото количество електричество се консумира от реакцията на разтваряне на Мо

през филма. Това допускане е в съгласие с получените в настоящия труд XPS данни;

- Филмът от MoO_2 е много тънък и/или съдържа голям брой дефекти и поради това общият процес се лимитира от скоростите на реакциите на междофазовата граница оксид/електролит. В резултат на това падът на потенциала на тази междофазова граница е равен на приложения потенциал E ;
- Скоростите на реакции 2, 3 и 5 зависят експоненциално от приложения потенциал: $k_i = k_i^0 \exp(b_i E)$, $i = 2, 3$ и 5, където k_i^0 са скоростните константи при $E=0$,
 $b_i = \frac{\alpha_i F}{RT}$ - експоненциалните коефициенти на съответните индивидуални реакции, а α_i - съответните коефициенти на прехода;
- Адсорбцията на междинните продукти се подчинява на изотермата на Лангмюър.

Предвид тези допускания, балансът на товарите се изразява в следното уравнение за фарадеевата плътност на тока:

$$\frac{i_F}{F} = k_2(1 - \theta_5 - \theta_6) + (k_3 + k_5)\theta_5(5)$$

Степените на запълване на повърхността с Mo(V) и Mo(VI) могат да се пресметнат чрез материалните баланси:

$$\beta \frac{d\theta_5}{dt} = k_2(1 - \theta_5 - \theta_6) - k_3\theta_5 - k_5\theta_5, \quad \beta \frac{d\theta_6}{dt} = k_3\theta_5 - k_4\theta_6(6)$$

Параметърът β изразява максималната концентрация на активни позиции на междофазовата граница филм/разтвор, които са свободни за процесите на окислително разтваряне. При процеси, протичащи върху окислени метални електроди, физичният смисъл на параметрите β и θ_i може да бъде обобщен, т.е. съответният процес да протича в дълбочина, по-голяма от един монослой. Такова допускане е направено при моделиране процесите на разтваряне на Al [59, 61], а подобна концепция е използвана наскоро за математическо описание на пасивацията на стомана в алкална среда [62].

Решението при стационарно състояние ($\frac{d\theta_i}{dt} = 0$) води да уравнението на волтамперометричната зависимост:

$$\begin{aligned} \frac{i_F}{F} &= k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + (k_3 + k_5)\bar{\theta}_5 \\ \bar{\theta}_5 &= \frac{k_3 k_4 k_2}{k_2 k_4 + k_2 k_3 + k_4 k_3 + k_5 k_4}, \quad \bar{\theta}_6 = \frac{k_5 k_4 k_2}{k_2 k_4 + k_2 k_3 + k_4 k_3 + k_5 k_4} \end{aligned} \quad (7)$$

От друга страна, решението при приложен променливотоков сигнал с малка амплитуда около даден постоянен потенциал се изразява чрез следната система от уравнения:

$$\frac{di_F}{F dE} = b_2 k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + (b_3 k_3 + b_5 k_5)\bar{\theta}_5 - k_2 \left(\frac{d\theta_5}{dE} + \frac{d\theta_6}{dE} \right) + (k_3 + k_5) \frac{d\theta_5}{dE} \quad (8)$$

$$j\omega\beta \frac{d\theta_5}{dE} = b_2 k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) - (b_3 k_3 + b_5 k_5)\bar{\theta}_5 + k_2 \left(\frac{d\theta_5}{dE} + \frac{d\theta_6}{dE} \right) - (k_3 + k_5) \frac{d\theta_5}{dE} \quad (9)$$

$$j\omega\beta \frac{d\bar{\theta}_6}{dE} = b_3k_3\bar{\theta}_5 - b_4k_4\bar{\theta}_6 + k_3 \frac{d\bar{\theta}_5}{dE} - k_4 \frac{d\bar{\theta}_6}{dE} \quad (10)$$

Решавайки системата от уравнения, получаваме израза за фарадеевия адмитанс $\frac{di_F}{dE}$:

$$\begin{aligned} \frac{di_F}{dE} &= R_i^{-1} + F \frac{A + jB}{Z + jT} \\ R_i^{-1} &= F \left[b_2k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + (b_3k_3 + b_5k_5)\bar{\theta}_5 \right] \\ A &= (k_2 - k_3 - k_5)x_5 - k_3x_6, B = (k_2 - k_3 - k_5)y_5 - k_3y_6 \\ x_5 &= b_3(k_3 + k_4)k_5\bar{\theta}_5 - b_2k_2k_4(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + b_5k_4k_5\bar{\theta}_5, \quad (11) \\ y_5 &= \omega\beta \left[b_3k_3\bar{\theta}_5 - b_2k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + b_5k_5\bar{\theta}_5 \right], \\ x_6 &= k_3 \left[b_2k_2(1 - \bar{\theta}_5 - \bar{\theta}_6) + b_3k_2\bar{\theta}_5 - k_5(b_3 - b_5)\bar{\theta}_5 \right] \\ y_6 &= \omega\beta b_3k_5\bar{\theta}_5 \end{aligned}$$

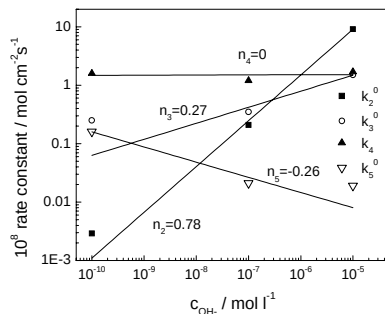
Общият израз за импеданс е получен чрез прибавяне на капацитета на междуфазовата граница, представен чрез постояннофазов елемент (CPE) като е взета предвид геометричната и/или енергетичната нееднородност на границата филм/разтвор и некомпенсираното съпротивление на разтвора:

$$Z = R_{el} + \frac{1}{(j\omega)^n C_d + \frac{di_F}{dE}} \quad (12)$$

За количествена оценка на кинетичните параметри на модела бе възприета двустадийна процедура. Най-напред стационарните волтамперометрични зависимости за съответния електролит се напасаха чрез нелинейна регресия по отношение на уравнение (7) за получаване на първоначалните оценки за скоростните константи k_i , $i = 2, 3$ и 5 и експоненциалните коефициенти b_i , $i = 2, 3$ и 5 . След това, използвайки тези първоначални оценки, импедансните спектри за най-малко пет потенциала във всеки разтвор бяха последователно напасвани чрез нелинейна регресия по уравнения (11)-(12). По този начин са изчислени оптималните стойности на кинетичните параметри, както и на максималния брой активни позиции на границата филм/разтвор β , капацитета на междуфазовата граница C_d и CPE експонентата n .

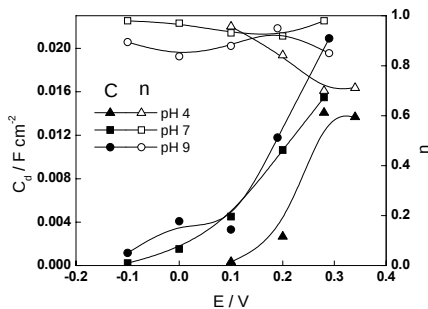
За оценка адекватността на модела беше използван статистически метод, като грешките на оценката на параметрите бяха умножени по корен квадратен от редуцираната χ^2 стойност, произлизаща от регресията. Регресионната процедура бе прилагана така, че кинетичните параметри, които показват взаимна зависимост по-висока от 0.7, не бяха оптимизирани заедно. Тъй като стойностите на χ^2 бяха винаги по-малки от 0.05 и R^2 факторът по-голям от 0.97, разработената процедура притежава достатъчен брой степени на свобода за получаване на статистически надеждни стойности на кинетичните константи.

Изчислените волтамперометрични зависимости са представени на Фиг. 1 (а) и (b), а изчислените импедансни спектри са показани на Фиг. 2-Фиг. 6 с пълтни линии. Може да се направи изводът, че както стационарните волтамперометрични зависимости, така и електрохимичните импедансни спектри са описани със задоволителна точност от предложения модел. Зависимостите на стандартните скоростни константи на индивидуалните стадии k_i^0 от концентрацията на хидроксилни йони в разтвора са показани на Фиг. 12.



Фиг. 12. Зависимост на скоростните константи при потенциал 0 V като функция от концентрацията на хидроксилните йони в разтвора

От своя страна, зависимостите на капацитета на междофазовата граница и CPE експонентата от потенциала и pH са представени на Фиг. 13.



Фиг. 13. Зависимост на капацитета на междофазовата граница и CPE експонентата n от потенциала и pH

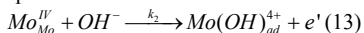
Оптималните стойности на коефициентите на прехода α и максималната концентрация на активни места β са представени в Табл. 1.

Табл. 1. Кинетични параметри на реакцията на анодно окисление в зависимост от pH.

Parameter	pH=4	pH=7	pH=9
α_2	0.68	0.63	0.87
α_3	0.23	0.22	0.15
α_5	0.37	0.37	0.37
$\beta / \mu\text{mol cm}^{-2}$	0.070	0.072	0.16

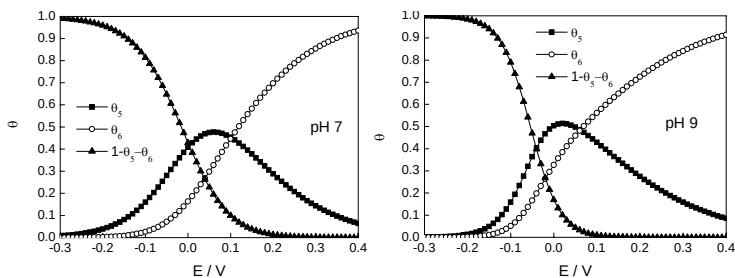
От оценените стойности на кинетичните константи биха могли да бъдат направени следните заключения:

- Експерименталните данни са описани с хомогенни стойности от кинетични параметри, което се отнася главно до коефициентите на прехода (α_i), които имат стойности, отговарящи на едноелектронна реакция ($\alpha_2=0.75\pm0.12$, $\alpha_3=0.185\pm0.035$, и $\alpha_5=0.37$). Следователно, общият механизъм не се променя качествено в изследваната област от pH.
- Порядъкът на индивидуалните кинетични стадии по отношение на концентрацията на OH⁻ е дробно число, което е наблюдавано и от други автори [58,63,64]. Друг резултат, който е в съгласие с намереното за други метали е, че порядъкът на реакционния стадий k_5 спрямо концентрацията на OH⁻ има отрицателна стойност [58]. От друга страна, порядъкът на k_2 реакцията като функция от c_{OH^-} е сравнително близък до единица, т.е. този процес може да бъде представен като реакция на хидроксилране:



- Порядъците на реакции k_3 и k_5 като функция от c_{OH^-} са почти противоположни една на друга (0.27 и -0.26), което би могло да обясни конкуренцията на тези стадии по време на процесите на анодно окисление на молибден.
- Капацитетът на междофазовата граница (Фиг. 13) нараства с потенциала и не зависи от pH. Стойностите на този капацитет са по-високи от типичните за капацитет на двойния слой (от порядъка на mF cm^{-2}), което предполага, че това е всъщност фарадеев псевдокапацитет на адсорбция на някой междинен продукт. На базата на получените резултати може да бъде прието, че са налице повече елементарни реакции, отколкото могат да се разграничат чрез електрохимични методи, в съгласие с изводите на други автори [57,58].
- Стойностите на параметъра β са от порядъка на $0.1 \mu\text{mol cm}^{-2}$, т.е. по-високи от очакваната за монослой върху гладък инертен електрод [59]. Подобна стойност обаче е логична, ако се допусне наличието на тънък хидроксиден слой или оксиден филм с голям брой дефекти, което води до възможността електрохимичното разтваряне на Mo да се разглежда като квази-триизмерна реакция. При такова разглеждане формалните степени на запълване θ_i , могат да бъдат третирани като еквивалентни „дебелини“ на филми от съответен междинен продукт и биха могли да се използват в кинетичните уравнения [59,61,62].

С цел да се сравнят данните от модела с химичния състав на филма, определен чрез XPS, стационарните стойности на степените на запълване на различните валентни видове на Mo бяха изчислени в зависимост от pH. Зависимостите за разтвори с pH=7 и 9 са показани на Фиг. 14.



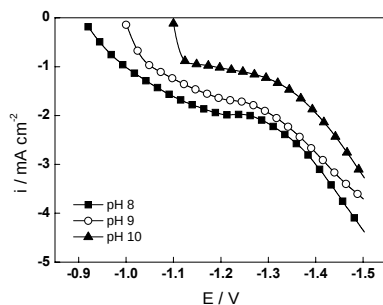
Фиг. 14. Изчислени степени на запълване на Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI) в зависимост от потенциала в разтвори с pH=7 pH=9.

Изчислените стойности са в разумно съответствие с експерименталните XPS данни, особено в областта от потенциали между -0.1..0.2 V, където повърхността е разделена между Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI) (Фиг. 8). Този факт е в подкрепа на предложениния модел. Пълно количествено съответствие не беше постигнато, което би могло да се дължи на редица причини, включващи например възможността на реакцията да се отнася като квази-триизмерна, а също така и факта, че XPS изследването на повърхностния състав е всъщност изследване на тънък 3D слой (или с други думи, чувствителността на XPS анализите е по-малка от един монослой).

6. Катодно отлагане на молибденови оксиди

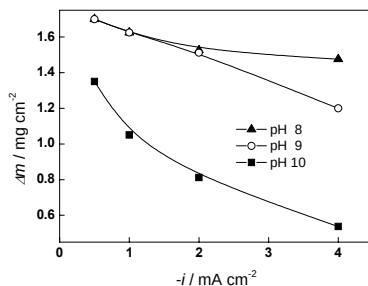
6.1 Влияние на pH и плътността на тока върху процеса на електроотлагане

На Фиг. 15 са представени катодни волтамперометрични зависимости с бавна скорост на разгъване на потенциала (0.5 mV s^{-1}) при отлагане на молибденови оксиди от амонячни разтвори с pH=8-10. Стойностите на плътността на тока при постоянен потенциал намаляват с увеличаване на pH, докато катодните волтамперометрични зависимости в областта от потенциали от -1.4 до -1.3 V за електролити с pH=8 и 9 не се различават съществено. При потенциали, по-малко отрицателни от -1.3 V, разликите в изменението на плътността на тока с потенциала между двата електролита стават по-значителни. На представените волтамперометрични зависимости се наблюдават два експоненциални участъка, разделени от недобре дефинирано плато на плътността на тока, описано и от други автори в слабокисели [13,33] и слабоалкални [44,45] разтвори. Следователно, в изследваната област от потенциали могат да бъдат регистрирани най-малко два процеса. При по-малко отрицателните потенциали протича процесът, свързан с отлагането на молибденови оксиди, докато при по-отрицателните за нарастването на тока допринася допълнителен процес на редукция на вода с отделяне на водород. Промяната в механизма се наблюдава при потенциал -1.25 V за електролити с pH=8 и 9, докато за електролит с pH=10 тя е при около -1.35 V.



Фиг. 15. Волтамперометрични зависимости при отлагане на молибденов оксид от електролити с различно рН. Скорост на разгъване 0.5 mV s^{-1} .

Зависимостите маса на покритието – катодна плътност на тока за филми, получени в галваностатичен режим от електролити с различно рН, са представени на Фиг. 16.

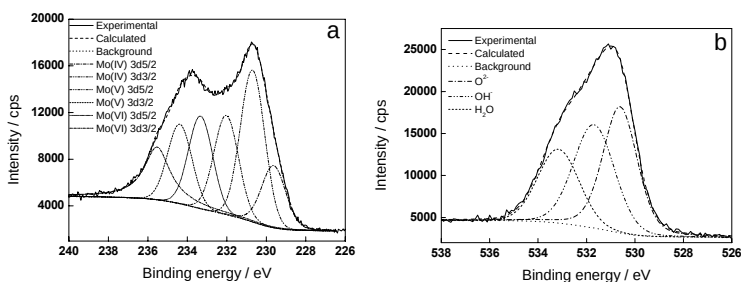


Фиг. 16. Зависимости на масата на отложения оксид от плътността на тока в електролити с различно рН.

Отлагането беше проведено при различни времена с едно и също количество електричество $Q = -2.4 \text{ C cm}^{-2}$. С повишаване плътността на тока масата на покритието за електролит с $\text{pH}=10$ намалява значително (около 3 пъти), докато съответното намаляване на масата е 50% за разтвор с $\text{pH}=9$ и около 15% за оксида, получен в електролит с $\text{pH}=8$. Влиянието на токовата плътност върху масата на покритието при катодно отлагане отново може да се обясни с появата на две паралелни реакции – образуване на молибденов оксид и отделяне на водород. От Фиг. 16 би могло да се обобщи, че най-висока токова ефективност се достига при отлагане от електролит с $\text{pH}=8$ при плътности на тока по-ниски от 2 mA cm^{-2} . За получаване на количествена оценка на тази ефективност са необходими данни за състава на отложените оксиди. Такива данни са представени в следващия раздел.

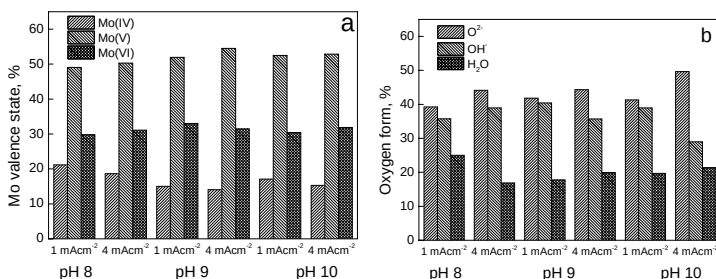
6.2 Състав на оксида, токова ефективност и дебелина на филмите

Химичният състав на получените молибденови оксиди бе характеризиран чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Детайлни Mo3d и O1s спектри за оксиди, формирани в електролит с pH=8 при плътност на тока 1 mA cm^{-2} са представени на Фиг. 17. Резултатите показват образуването на оксид, съдържащ Mo (IV), Mo (V) и Mo (VI). Процентното съдържание на различните валентни състояния на повърхността на оксидите, получени в съответните електролити, е обобщено на Фиг. 18a. Данните потвърждават, че филмите съдържат Mo(IV) (15-20%), Mo (V) (50%) и Mo (VI) (30%). Съотношенията между различните валентни състояния на Mo във филма не се различават в рамките на експерименталната грешка, т.е не зависят от pH на разтвора и плътността на тока на отлагане.



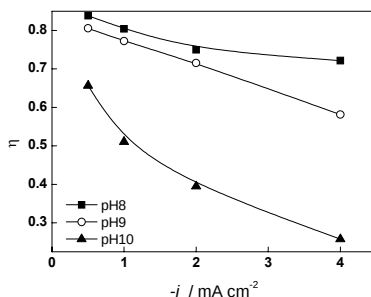
Фиг. 17. (a) Детайлни Mo3d и (b) O1s XPS спектри на повърхността на филма, получен при 1 mA cm^{-2} в електролит с pH=8.

На Фиг. 18b са представени процентните съдържания на кислорода, свързан като оксид, хидроксид и вода за трите електролита при изследваните плътности на тока. Наличието на значително процентно съдържание на хидроксид (30-40%) при отлагане и от трите разтвора показва, че повърхността е хидроксилирана. Филмите, формирани при по-високи плътности на тока, а до известна степен и при по-високо pH, са по-слабо хидроксилирани, като количеството на свързаната вода е приблизително постоянно, независимо от pH и плътността на тока. Получените стойности на съотношенията O (оксид)/Mo и OH/Mo варират съответно между 1.80-1.86 и 1.4-1.7, което е още едно потвърждение, че повърхностният филм има смесена валентност. Неговият състав може да бъде означен най-общо като $\text{MoO}_{1.8}(\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$, в съответствие с хипотезите на други автори, изучавали електроотлагането на молибденови оксиди от кисели разтвори [13, 41, 48].



Фиг. 18. (а) Разпределение на валентните състояния на Мо и (б) кислород, свързан като оксид, хидроксид и вода в зависимост от рН и плътността на тока на отлагане.

Използвайки средните стойности за стехиометрията на оксидите, бе оценена количествено зависимостта на токовата ефективност от плътността на тока за трите електролита. От данните, показани на Фиг. 19 следва, че токовата ефективност намалява с повишаване плътността на тока, като най-висока използваемост се наблюдава при отлагане от разтвор с рН=8 (Фиг. 19).

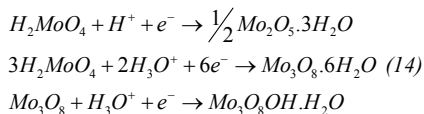


Фиг. 19. Зависимост на токовата ефективност на получения молибденов оксид от плътността на тока и рН на електролита.

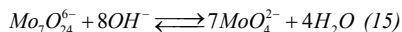
Влиянието на плътността на тока върху стойностите на токовата ефективност е най-слабо за електролит с рН=8, което е още едно основание за препоръчването му за практическото формиране на молибденови оксиди. Дебелините на покритията бяха оценени приблизително от данните на Фиг. 19. Резултатите показват дебелина, изменяща се в границите от 2.2 до 2.6 μm в електролит рН=8, което е в съответствие с публикувани данни на други автори за молибденови оксидни филми, отложени върху Zn от молибдатни разтвори с рН от 3 до 7 [65].

6.3 Механизъм на процесите при катодно отлагане на молибденови оксиди

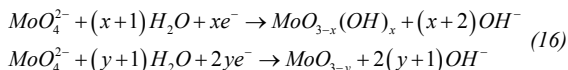
McEvoy и Stevenson [72] са провели детайлно изследване върху процесите на електроотлагане на молибденови оксиди от кисели водни разтвори на Mo(VI), използвайки комбинация между електрохимични, електрогравиметрични, спектроскопични и повърхностни аналитични методи. Въз основа на in-situ измервания с електрохимична кварцова микровезна, комбинирани с редица други методи, авторите предлагат следните три етапа на процеса електроотлагане:



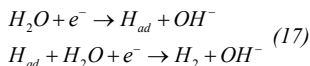
Резултатите от настоящото изследване, както и тези, публикувани от други автори, изследвали отлагането на молибденови оксиди от неутрални и алкални електролити [44,45,73] показват наличие на двустадийн процес. Освен това, според изчисленията на токовата ефективност за образуването на молибденов оксид, редукцията на вода трябва да бъде взета предвид като важна част от реакцията при ниски плътности на тока и основен компонент на тока при високите плътности. Известно е, че в изохептамолибдатен разтвор, алкализирани чрез прибавянето на амоняк, основният молибденов вид е молибдат (VI), съгласно химичното равновесие:



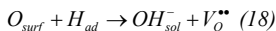
Следвайки данните, представени в [48], би могла да бъде предложена следната схема за двустадийн редукционен процес в електролити с pH=8-10:



с $(0 < x < 1.6)$ и $(0 < y < 1)$. Първата реакция представлява редукция на молибдат до молибденов бронз [74], а втората - редукция на Mo(VI) до по-ниско валентен Mo - между V и IV [48]. Полученият оксид е смес от двете фази, формирани от процеса, хипотетично представен по-горе, като съотношението между тях зависи от стойностите на съответните скоростни константи. При определени стойности на тези константи е възможно получаването на съединение със състав $MoO_{1.8}(OH)_{1.5}(H_2O)_{0.8}$, в съгласие с получените в настоящия труд експериментални резултати. Електронната проводимост на такава фаза би могла да се дължи на присъствието на кислородни ваканции, играещи ролята на електронни донори. Според скорошно теоретично изследване на окислително-редукционните процеси в молибденови оксиди [75], образуването на мобилни кислородни ваканции в слоевете, близки до повърхността е тясно свързано с присъствието на водород в тези слоеве. Действително, водородът би могъл да присъства в молибденовите оксиди, поради участието на реакцията на редукция на вода, записана например като реакция на Фолмер-Хейровски:



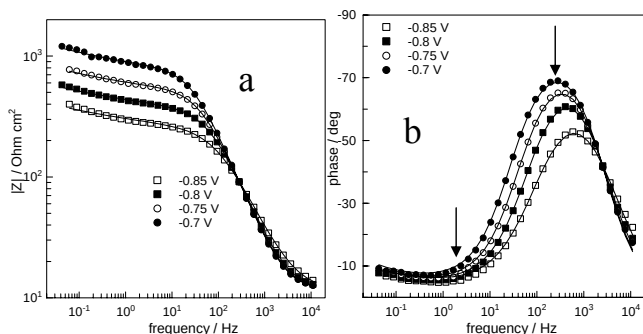
Ако скоростта на реакцията на Хейровски е доста по-бавна от тази на Фолмер, върху оксидната повърхност ще бъде поддържана значителна концентрация на адсорбиран водород. Тогава, образуването на кислородни ваканции с участие на водород, би могло да следва последователността, предложена в [75]:



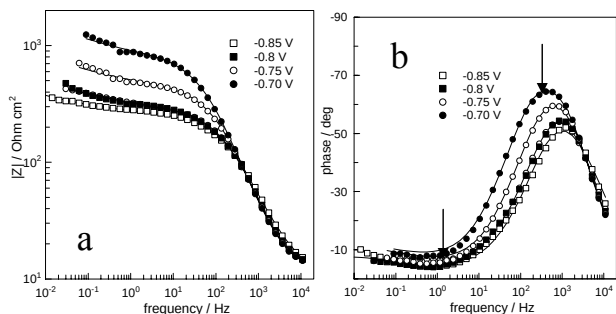
В настоящия труд бе показано, че по време на поляризацията на електроотложените молибденови оксиди при потенциали, по-малко отрицателни от стационарния потенциал в боратен буфер, те претърпяват преобразуване, свързано с хидроксилране на повърхността и образуване на n-тип полупроводникова фаза. Този процес на хидроксилране би могъл да се разглежда като обратен на реакция (18), т.е. като запълване на кислородните ваканции на повърхността с хидроксилни групи от електролита. Напредването на тази реакция в полупроводниковата фаза би изисквало пренос на хидроксилни йони и техния транспорт от повърхността към обема, т.е. би обяснило присъствието на съпротивление на пренасяне на заряд и импеданса на Варбург в импедансния отговор на филмите.

6.4 Анодно поведение на молибденови оксиди в неутрален електролит

Анодното поведение на електроотложените молибденови оксиди е характеризирано чрез измерване на електрохимичните импедансни спектри в боратен буферен разтвор с pH=7 при по-положителни потенциали от потенциала на отворена верига. На Фиг. 20 и Фиг. 21 са представени импедансните спектри на молибденови оксиди, измерени в боратен буфер с pH=7 при потенциали от -0.85 до -0.7 V. Филмите бяха формирани съответно при 0.5 и 2 mA cm⁻² в електролити с pH=8 и pH=9. Формата на импедансните спектри за формираните при плътност на тока между 0.5 и 4 mA cm⁻² оксиди в двата електролита остава непроменена. Импедансните диаграми за покрития, отложени в електролит с pH=10 са нестационарни и тяхната възпроизводимост е относително малка, което би могло да се дължи на по-нееднородната структура на покритието, поради по-ниската токова ефективност при неговото формиране. Поради тази причина, данните от импедансните измервания на филми, формирани в разтвор с pH=10, няма да бъдат дискутирани по-нататък.



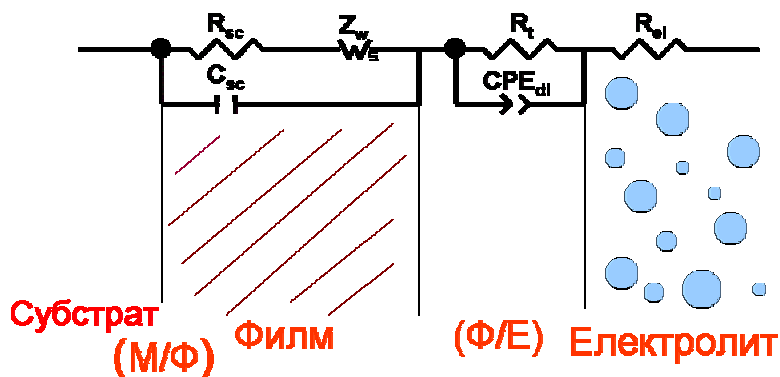
Фиг. 20. Импедансни спектри на молибденови оксиди, формирани в електролит с pH=8 при плътност на тока 0.5 mA cm⁻², измерени в боратен буфер с pH=7. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности.



Фиг. 21. Импедансни спектри на молибденови оксиди, формирани в електролит с $\text{pH}=9$ при 2 mA cm^{-2} , измерени в боратен буфер с $\text{pH}=7$. (a) – големината на импеданса като функция от честотата, (b) – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности.

Големината на импеданса при ниски честоти ($|Z|_{f \rightarrow 0}$), която би могла да се интерпретира като обратно пропорционална на общата проводимост на оксида в стационарно състояние, нараства с потенциала за изследваните филми, формирани в електролити с $\text{pH}=8$ и $\text{pH}=9$. Това е указание за полупроводниково поведение от n-тип, в съгласие с представените в литературата данни [51,66]. В кривите на фазовото отместване на импеданса като функция от честотата се забелязват две високо-честотни времеконстанти, разположени съответно при 200-500 Hz и 5-50 Hz, като е налице и дифузионен импеданс при честоти по-ниски от 1 Hz.

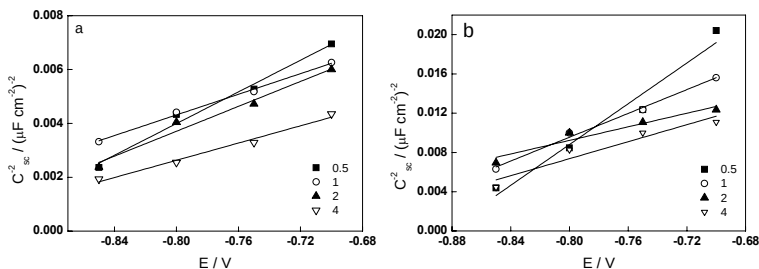
Електрохимичните импедансни спектри на молибденовите оксидни филми могат да бъдат описани чрез еквивалентната схема, показана на Фиг. 22. В тази схема CPE_{dl} играе ролята на неидеален капацитет на междуфазовата граница оксид/електролит, R_{el} е съпротивлението на електролита, R_t е съпротивлението на пренос на товар на междуфазовата граница филм/разтвор, а Z_w е дифузионен импеданс в слой с крайна дебелина. Капацитетът C_{sc} е интерпретиран като капацитет на изтощения слой, а съпротивлението R_{sc} , като съпротивление на слой с пространствен товар в полупроводниковата фаза. Разликата между тази верига и класическата схема, използвана за междуфазовата граница полупроводник/електролит, е във въвеждането на дифузионния импеданс. Тъй като смесената проводимост на нестехиометричните молибденови оксиди е известна от литературата [48,67-69], физичният смисъл на този транспортен процес би могъл да бъде свързан с йонна проводимост на оксида, определена от концентрационния градиент на точковите дефекти.



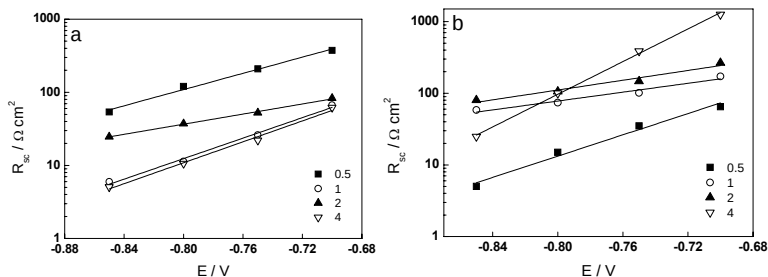
Фиг. 22. Еквивалентна електрическа схема на системата молибденов оксид и боратен буфер.

Промяната на параметрите на схемата C_{sc} , R_{sc} , R_t и R_w като функция от потенциала за филми, формирани от електролити с $pH=8$ и 9 при плътности на тока от 0.5 до 4.0 mA cm^{-2} са представени на Фиг. 23-Фиг. 26. Параметрите CPE_{dl} и R_{el} не са променят съществено с потенциала за изследваните оксиди. От друга страна, експерименталните точки при нискочестотния край на спектъра са обикновено пренебрегвани, поради несъвместимост с трансформациите на Крамерс-Крониг. Поради това, времеконстантата на дифузионния процес е изчислена със съществена грешка и няма да бъде коментирана по-нататък. Стойностите на тази времеконстанта (между 5 и 50 s) са в съответствие с данните, публикувани в литературата за електроотложени молибденови оксиди, измерени в H_2SO_4 [70,48,69].

Зависимостите $C_{sc}^{-2} - E$ са линейни (Фиг. 23), демонстрирайки валидността на модела на Мот-Шотки за полупроводникова фаза. Плътността на донорите, изчислена от наклоните (приемайки диелектричната константа на оксида за 29.4 , според данните за MoO_3 , достъпни в литературата [71]) се изменя в границите $0.5\text{-}3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и като цяло нараства с плътността на тока при постоянно pH . Това наблюдение може да бъде интерпретирано като нарастване на степента на дефектност на оксида, формиран при по-високите плътности на тока. От друга страна, потенциалът на нулев товар, изчислен от пресечните точки на правите с оста на потенциала е в границите от -1.0 до -0.9 V , т.е. има стойности, малко по-отрицателни от стационарния потенциал на молибденови оксиди в боратен буферен разтвор. По-високата дефектност на филмите, отложени от електролит с $pH=8$ при по-високите плътности на тока, се потвърждава от намаляването на съпротивлението на пространствения товар в полупроводника при постоянен потенциал (Фиг. 24a). При филмите, получени от електролит с $pH=9$, независимо че плътността на донорите е по-ниска, съпротивлението на пространствения товар на полупроводниковата фаза нараства с плътността на тока на отлагане при потенциали по-високи от -0.8 V (Фиг. 24b). Това би могло да бъде обяснено с промяна в микроструктурата на филмите, формирани със сравнително по-ниска токова ефективност.

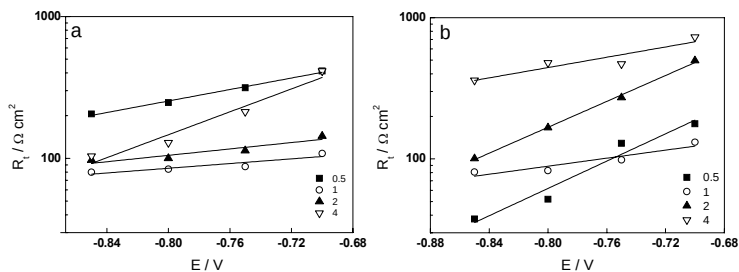


Фиг. 23. Влияние на анодния потенциал върху капацитета на полупроводникови покрития, отложени от електролити с pH=8 (a) и pH=9 (b) при различни катодни плътности на тока [mA cm⁻²].

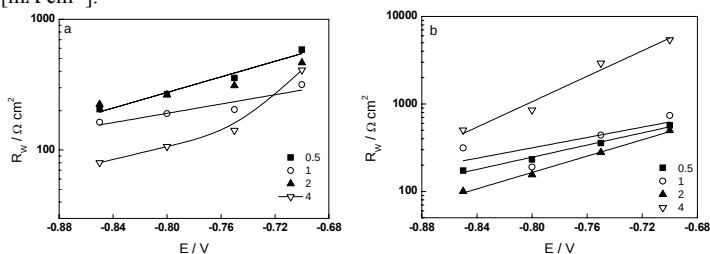


Фиг. 24. Влияние на анодния потенциал върху съпротивлението на полупроводникови покрития, отложени от електролити с pH=8 (a) и pH=9 (b) при различни катодни плътности на тока [mA cm⁻²].

Параметрите на електрохимичната реакция на междуфазовата граница оксид/разтвор, т.е. съпротивлението на пренасяне на заряд R_t и дифузионното съпротивление R_w (Фиг. 25, Фиг. 26), нарастват квазиэкспоненциално с потенциала в съответствие с публикуваните данни за молибденови оксиди в кисели среди [65,70,69]. Сравнявайки тези данни със зависимостта на R_{sc} от потенциала (Фиг. 24), би могло да се обобщи, че скоростоопределящ етап на анодния процес е преносът на електронни токови носители през изтощения слой, което е типична особеност за електрод с n-полупроводникови свойства.

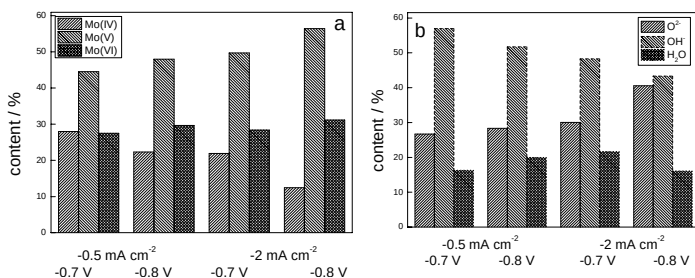


Фиг. 25. Влияние на анодния потенциал върху съпротивлението на пренасяне на заряд за порития, отложени от електролити с pH=8 (a) и pH=9 (b) при различни катодни плътности на тока [mA cm^{-2}].



Фиг. 26. Влияние на анодния потенциал върху съпротивлението на транспорт на йони за порития, отложени от електролити с pH=8 (a) и pH=9 (b) при различни катодни плътности на тока [mA cm^{-2}].

Направен бе опит да се свържат електричните и електрохимични свойства на оксидната повърхност по време на анодна поляризация с изменения в химичния състав на оксидите. За целта оксиди, формирани при 0.5 и 2 mA cm^{-2} в електролит с pH=8 при 2.4 C cm^{-2} количество електричество, бяха поляризирани при -0.8 и -0.7 V в боратен буферен разтвор и след това анализирани чрез XPS. Процентното съдържание на Mo и това на O, свързан като оксид, хидроксид и вода за тези модифицирани филми е обобщено на Фиг. 27. Основното заключение, което би могло да бъде направено от представените данни е, че има повишаване в количеството на кислорода, свързан като хидроксид за сметка на свързания като оксид. Така бариерата на Шотки, формирана на междофазовата граница оксид/разтвор, може да бъде обяснена с образуването на хидроксилиран повърхностен слой. В раздел 6.3. бе предложен предполагаем механизъм за реакцията на електроотлагане и модифициране на получените оксиди по време на анодна поляризация, който се основава на тези разглеждания.



Фиг. 27. (а) Разпределение на процентното съдържание на Мо и (b) кислород, свързан като оксид, хидроксид и вода след 1 час поляризиране при -0.7 и -0.8 V в боратен буфер с pH=7. Филми, отложени от електролит с pH=8 при 0.5 и 2 mA cm^{-2} .

В настоящия труд е показано, че в боратен буфер по време на анодна поляризация на електроотложените молибденови оксиди, те претърпяват преобразуване, свързано с хидроксилране на повърхността и образуване на *n*-тип полупроводникова фаза. Този процес на хидроксилране би могъл да се разглежда като обратен на реакция (18), т.е. като запълване на кислородните ваканции на повърхността с хидроксилни групи от електролита. Напредването на тази реакция в полупроводниковата фаза би изисквало пренос на хидроксилни йони и техния транспорт от повърхността към обема и това би обяснило присъствието на съпротивление на пренасяне на заряд и импеданса на Варбург в импедансното поведение на филмите.

7. Изводи

- Волтамперометричните зависимости на молибден в разтвори с $\text{pH}=4, 7$ и 9 се характеризират с два наклона в полулогаритмични координати, т.е. са налице два паралелни пътя на процеса на анодно разтваряне чрез образуването най-малко на два междинни продукта с различни валентни състояния. Големината на импеданса при ниски честоти (около 0.01 Hz) намалява квазиекспоненциално с потенциала в областта между $-0.1-0.35 \text{ V}$ за трите изследвани електролита в съгласие с волтамперометричните зависимости.
- В импедансните спектри на анодно разтваряне на молибден се наблюдават най-малко три времеконстанти, което показва, че в реакционния механизъм участват най-малко два междинни продукта. Оценката на капацитета, свързан с най-високо честотния процес показва, че формираният аноден филм е най-вероятно много тънък и/или проводим и по тази причина процесите на междупазовата граница доминират импеданса в цялата изследвана област от потенциали и pH .
- Резултатите от XPS анализите са указание за формирането на оксид, съдържащ Mo(IV) , Mo(V) и Mo(VI) . Съотношението между различните валентни състояния зависи от потенциала и pH на разтвора. Получените оксидни филми са много тънки (с дебелина по-малка от 10 nm), т.е. по време на окислението на Mo в изследваните електролити се формират предимно разтворими продукти.
- Разработен е физичен модел на процесите и са оценени стойностите на кинетичните параметри, свързани с индивидуалните реакционни етапи. Моделът успешно възпроизвежда волтамперометричните зависимости и импедансните спектри в цялата изследваната област от потенциали и pH и е в качествено съгласие с XPS резултатите за химичния състав на получените оксиди.
- При катодно отлагане на молибденови оксиди от изохептамолибдатни електролити с $\text{pH}=8-10$ се наблюдават най-малко два процеса. При по-малко отрицателните потенциали основният процес е свързан с отлагането на молибденови оксиди, докато при по-отрицателните потенциали за повишаването на общия ток допринася процесът на редукция на вода с отделяне на водород. Предложен е качествен механизъм на процеса на електроотлагане, включващ формирането на смес от молибденови бронзи и частично редуциран молибден (IV, V) оксид.
- Токовата ефективност на формиране филмите в галваностатични условия намалява с нарастване на pH и увеличаване плътността на тока при отлагане. Намаляването на токовата ефективност с повишаване плътността на тока е по-голямо при по-високото pH на електролита.
- Резултатите от XPS анализите на покрития, формирани при постоянно количество електричество за всички изследвани електролити с различни pH и плътности плътности на тока показват, че филмът е съставен от Mo(IV) ($13-20\%$), Mo(V) (50%) и Mo(VI) (30%) оксид/хидроксид. Оценка на съотношенията на концентрацията между кислород, свързан като оксид, хидроксид и вода и Mo дава възможност да се предложи примерен състав на повърхностния оксид: $\text{MoO}_{1.8}(\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$.
- По време на поляризация при потенциали, по-малко отрицателни от стационарния, в боратен буфер с $\text{pH}=7$, молибденовите оксиди се отнасят като смесени проводници. Зависимостта на електрохимичните импедансни спектри от

потенциала може да се интерпретира чрез формирането на тънка **n**-тип полупроводникова бариера, която затруднява анодния пренос на товар през междуфазовата граница филм/разтвор. Предложен е механизъм на проводимостта на молибденовите оксиди, основан на повърхностното им хидроксилране.

Основни приноси на дисертационния труд

- Изследвани са процесите на анодно разтваряне на молибден в слабокисели, неутрални и алкални разтвори ($\text{pH}=4\text{--}11$) и широк интервал от потенциали ($-0.4\text{--}0.3$ V) чрез електрохимични техники в съчетание с оценка на химичния състав на получените оксиди.
- Разработен е физичен модел на процесите на анодно разтваряне на молибдена и са оценени основните параметри, управляващи тези процеси. Моделът възпроизвежда експериментално снетите стационарни волтамперометрични зависимости и импедансните спектри при поляризация на молибдена в целия изследван интервал от потенциали и pH .
- Чрез електрохимични методи, съчетани с оценка на химичния състав чрез XPS, са изследвани процесите на катодно електроотлагане на оксиди на молибдена от алкални електролити при вариране на pH ($8\text{--}10$) и плътността на тока ($0.5\text{--}4.0$ mA cm^{-2}). Предложен е механизъм на процеса на електроотлагане, включващ формирането на смес от молибденови бронзи и частично редуциран молибденов (IV, V) оксид.
- Чрез електрохимична импедансна спектроскопия е изследвано анодното поведение на електроотложени молибденови оксиди в неутрален боратен буферен разтвор. Предложен е механизъм на смесена проводимост на молибденовите оксиди, основан на повърхностното им хидроксилране.

Литература

1. L. De Rosa, C. R. Tomachuk, J. Springer, D. B. Mitton, S. Saiello, F. Bellucci, *Mater. Corros.* **55** (2004) 602.
2. Wu. Yang, Rui-cheng Ni, Hui-zhong Hua, *Corros.Sci.* **24** (1984) 691.
3. Kang Wang, Ying Sing Li, Peixin He, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2459.
4. W. A. Badawy, F. M. Al – Kharafi, *Electrochimica Acta* **44** (1998) 693-702.
5. A. Guerfi, R. Paynter, H. Dao, *J. Electrochem, Soc.*, **142**, 3457 (1995)
6. T. He, J. Yao, *J. Photochem.Photobiol. C* **4** (2003) 125.
7. L. Tian, L. Liu, L.Chen, N. Lu, H. Xu, *Sens.Act.B*, **105**, 484 (2005).
8. R. S. Patil, M.D. Uplane, P.S. Patil, *Appl.Surf. Sci.* **252** (2006) 8050.
9. F. Jahan, B. E. Smith, *Solar Energy Mater.* **20** (1990) 215.
10. G. Smith, K. Teytz, *Solar Energy Mater.* **9** (1984) 449.
11. K. Yousif, *Metal Finishing* **93** (1995) 90.
12. H. Farsi, F. Gobal, H. Raissi, S. Moghiminia, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 643.
13. S. Dong. B. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **370** (1994) 141.
14. L. Kosminsky, M. Bertotti, *J. Electroanal. Chem.* **471** (1999) 37.
15. J. Swiatowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 11050.
16. O. Zelaya-Angel, C. Menezes, F.Sanchez-Sinencio, G.F.L.Ferreira, *J.Appl. Phys.* **51**, (1980) 6022.
17. S.-H. Lee, M.J. Seong, E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb, *Solid State Ionics* **147** (2002) 129.
18. J. Swiatowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, *J. Phys.Chem. C* **112** (2008) 11050.
19. M.N. Hull, *J. Electroanal. Chem.* **38** (1972) 143.
20. M. Uergen, U. Stolz, R. Kirchheim, *Corros. Sci.* **30** (1990) 377.
21. V. Batrakov, I. Gorichev, N. Simonova, *Prot. Met.* **29** (1993) 554.
22. M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *J. Electroanal. Chem.* **381** (1995) 123.
23. M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1173.
24. M. Itagaki, T. Suzuki, K. Watanabe, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1081.
25. Z. Misirlioglu, A. Aksüt, *Corrosion* **58** (2002) 899.
26. M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *J. Electroanal. Chem.* **411** (1996)37.
27. R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.* **84** (1977) 61.
28. M. Itagaki, T. Suzuki, K. Watanabe, *Electrochemistry* **64** (1996) 311.
29. J. A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (1987) 1521.
30. W. S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, A. Kudo, T. Sakata, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997)765.
31. W. S.Cho, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **100** (1997)143.
32. C.-T. Xia, V.M. J Fuenzalida, *Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003), 519.
33. E. Gómez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Vallés, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3214.

34. A. Guerfi, L. Dao, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2435.
35. L. Dao, A. Guerfi, M. Nguyen, et al., M. K. Carpenter, D. A. Corrigan, Eds., PV 90-2, p. 34, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1990) p.34.
36. C. G. da Silva, I. C. P.Margarit-Mattos, O. R. Mattos, H. Perrot, B. Tribollet, V. Vivier, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 151.
37. R. Banica, P. Barvinschi, N. Vaszilcsin, T. Nyari, *J. Alloys Compd.* **483** (2009) 402.
38. L. S. Sanches, C. B. Marino, L. H. Mascaro, *J. Alloys Compd.* **439** (2007)342.
39. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.*, **580** (2005) 222.
40. N. Anbananthan, K. Nagaraja Rao, V. Venkatesan, *J. Electroanal. Chem.* **374** (1994) 207.
41. H. Farsi, F. Gobal, H. Raissi, S. Moghiminia, *J Solid State Electrochem* **14** (2010) 681.
42. L. C. Sanches, C. B. Marino, L. H. Mascaro, *J. Alloys Compd.* **439** (2007)342.
43. S. Liu, Q. Zhang, E. Wang, S. Dong, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 365.
44. V. V. Kuznetsov, M. R. Pavlov, D. I. Zimakov, S. A. Chepeleva, V. N. Kudryavtsev, *Russ.J.Electrochem.* **40** (2004)711.
45. V. M. Nagirnyi, R. D. Apostolova, E. M. Shembel, *J. Appl. Chem.* **79** (2006)1438.
46. F. Wang, B. Lu, *Physica B* **404** (2009) 1901.
47. S. Liu, B.Wang, B.Liu, S.Dong, *Electrochim. Acta* **45** (2000)1683.
48. B.X. Wang, S.J. Dong, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994)207.
49. B. Hahn, K. Stevenson, *J. Electroanal. Chem.* **638** (2010) 151.
50. B. Hahn, K. Stevenson, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6917.
51. D. Sinkeviciute, J. Baltusaitis, N. Dukstiene, *J Solid State Electrochem.* **15** (2011) 711.
52. C. G. da Silva, I. C. P.Margarit-Mattos, O. R. Mattos, H. Perrot, B. Tribollet, V. Vivier, *Corros. Sci.*, **51** (2009)151.
53. R. Banica, P. Barvinschi, N. Vaszilcsin, T. Nyari, *J. Alloys Compd.* **483** (2009) 402.
54. H. M. Pathan, S.-Ki Min, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Electrochem. Commun.* **8** (2006)273.
55. N. Anbananthan, K. Nagaraja Rao, V. Venkatesan, *J. Electroanal. Chem.* **374** (1994) 207.
56. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal* (1994) 165.
57. M. Keddam, H. Takenouti, N. Yu, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2561
58. M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.***128** (1981) 266
59. L. Bai, B. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990)3 737.
60. I. Annergren, M. Keddam, H. Takenouti, D. Thierry, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1121
61. D. D. Macdonald, S. Real, S. I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.***135** (1988) 2410.
62. M. Sanchez-Moreno, H. Takenouti, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente, C. Alonso, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 7222.
63. M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 721.
64. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T. Saario, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6163.
65. A. Abdellaoui, L. Martin, A. Donnadieu, *Phys. Status Solidi A*, **109** (1988) 455.
66. M.A. Khilla, Z.M. Hanafi, B.S. Farag, A. Abu-el Saud, *Thermochim. Acta* **54** (1982) 35.
67. T. M. Barbara, G. Gammie, J. W. Lyding, J. Jonas, *J. Solid State Chem.* **75** (1988) 183.

- 68. S. Adams, K.H. Ehses, G. Schwitzgebel, *Synth. Met.* **41-43** (1991) 3953.
- 69. B. Wiecek, U. Twardoch, *J. Phys.Chem. Solids* **65** (2004) 263.
- 70. H. Farsi, F. Gobal, H. Raissi, S. Moghiminia, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 643.
- 71. D.J. De Smet, J.L. Ord, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1982) 280.
- 72. T. McEvoy, K. Stevenson, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 429.
- 73. E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, I. Kirsanova, Ph. Grebenkin , P. Lytvyn, *J. Solid State Electrochem.* **9** (2005) 96.
- 74. R. Schoellhorn, R. Kuhlmann, *J. Besenhard, Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 83.
- 75. R. Tokarz-Sobieraj, M.Witko, R. Grybos, *Catalysis Today* **99** (2005) 241.

Научни публикации и доклади

Научни публикации

1. М. Петрова, **Механизъм на анодно разтваряне на молибден в слабокисели и неутрални електролити**, Сборник доклади на Седма национална младежка научно-практическа сесия на научно-техническите съюзи, В. Митев, И. Василев, И. Дашев, К. Дедеянова, Д. Арнаудов, Ред., 2009, 69-74.
2. М. Petrova, M. Bojinov, S Zanna, P. Marcus, **Mechanism of anodic oxidation of molybdenum in nearly-neutral electrolytes studied by electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy** Electrochimica Acta, 56 (2011), 7899-7906.
3. M.Petrova, M.Bojinov, **Mechanism of formation of nanometric oxides on molybdenum by anodic oxidation**, Nanoscience and Nanotechnology, 10, E. Balabanova, I. Dragieva, Eds., Heron Press, Sofia, 2010, 76-79.
- 4.(a) М. Petrova, M. Bojinov, I. Gadjov, **Electrodeposition of molybdenum oxides from weakly alkaline ammonia-molybdate electrolytes**, Bulgarian Chemical Communications, 43 (1) (2011)60-63.
4. (b) М. Петрова, И. Гаджов, **Механизъм на катодно отлагане на молибденови оксиди от алкални електролити**, Сборник доклади на Осма национална младежка научно-практическа сесия на научно-техническите съюзи, В. Сгурев, В. Митев, И. Василев, И. Дашев, К. Дедеянова, Д. Арнаудов, Ред., 2010, 68-72.

Научни доклади

1. М. Петрова, **Механизъм на анодно разтваряне на молибден в слабокисели и неутрални електролити**, Седма национална младежка научно-практическа сесия на научно-техническите съюзи, София, България, 27-28 април 2009 (устен доклад)
2. M. Petrova, M. Bojinov, **A mechanism of anodic dissolution of molybdenum in weakly acidic and neutral electrolytes**, Постерна сесия за докторанти, студенти и млади учени, ХТМУ, София, България, 21 май 2009 (постер)
3. M. Petrova, M. Bojinov, **Mechanism of formation of nanometric oxides on molybdenum by anodic oxidation**, 11th National Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, Varna, Bulgaria, 01-03 Oct., 2009 (постер)
4. М. Петрова, И. Гаджов, **Механизъм на катодно отлагане на молибденови оксиди от алкални електролити**, Осма национална младежка научно-практическа сесия на научно-техническите съюзи, София, България, 10-11 май 2010 (устен доклад)
5. M. Petrova, M. Bojinov, I. Gadjev, **Electrodeposition of molybdenum oxides from ammonia-molybdate electrolytes**, Софийски електрохимични дни, София, 11-13 май 2010 (постер)
6. M. Petrova, M. Bojinov, I. Gadjev, **Electrodeposition of molybdenum oxides from ammonia-molybdate electrolytes**, Постерна сесия за докторанти, студенти и млади учени, ХТМУ, София, 19 май 2010 (постер).
7. M. Petrova, M. Bojinov, S. Zanna, P. Marcus, **Mechanism of anodic oxidation of molybdenum in nearly-neutral electrolytes studied by electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy**, 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Algarve, Portugal, 06-11 Jun., 2010 (устен доклад)
8. M. Petrova, M. Bojinov, I. Gadjev, **Electrodeposition kinetics of molybdenum oxides from ammonia-molybdate electrolyte**, 12th National Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, Varna, Bulgaria, 26-28 Nov., 2010. (постер)
9. М.Петрова, М.Божинов, И. Гаджов, **Механизъм на проводимост на електроотложени молибденови оксиди**, Постерна сесия за докторанти, студенти и млади учени, ХТМУ, София, 18 май 2011 (постер)
10. M. Petrova, M. Bojinov, I. Gadjev, **Anodic behaviour of electrodeposited molybdenum oxides in neutral electrolyte**, Seventh National Conference on Chemistry & International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26-29 May, 2011 (устен доклад).