

مطالعه سینتیک رسوب الکتروشیمیایی آلیاژ کبالت - نیکل نانوکریستالی به صورت لایه نازک در محلول سولفات

ابوالقاسم دولتی*، مجید سببی، اسلام نوری و محمد قربانی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۲/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۷/۱۴

چکیده

در این تحقیق، از روش‌های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری سیکلی، کرنوآمپرومتری و کرنوپتانسیومتری برای مطالعه مکانیزم جوانه‌زنی و رشد رسوب نانوکریستالی آلیاژ کبالت-نیکل به صورت لایه نازک در حمام اسیدی - سولفاتی استفاده گردید. نتایج آزمایشات نشان داده که سینتیک رسوبات آلیاژ کبالت - نیکل تحت کنترل دیفوزیون بوده و از فرآیند جوانه‌زنی و رشد پیروی می‌کند. پتانسیل احیاء در حالت آلیاژی نسبت به رسوب‌دهی اجزا خالص به پتانسیل کاتدی‌تر منتقل می‌شود. مکانیزم جوانه‌زنی در این سری آلیاژها از نوع لحظه‌ای و سه بعدی (3D) بوده و میزان جوانه‌های اولیه با افزایش اورپتانسیل کاتدی و یا افزایش یون‌های فلزی در حمام زیاد می‌شود. اضافه نمودن سولفات نیکل به محلول کبالت، تعداد محل‌های جوانه‌زنی را افزایش داده و بنابراین سرعت جوانه‌زنی آلیاژ کبالت - نیکل را زیاد می‌نماید. همچنین بررسی‌های میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) نشان داده که در رسوب این گروه از عناصر به صورت لایه‌های نازک محتوی نانوکریستال‌های کبالت - نیکل ایجاد شده و مورفولوژی سطح از یک ساختار با جوانه‌های کروی و با اندازه مساوی تشکیل شده است. در تغییر از حالت رسوب‌دهی اجزا خالص به آلیاژی، افزایش اندازه دانه‌ها و تغییر ساختار از حالت کروی به هم‌پوشانی لایه - لایه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مکانیزم، رسوب الکتروشیمیایی، نانوکریستال Co-Ni، AFM.

۱- مقدمه

سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱،۲]. تحقیقات در زمینه آلیاژهای مغناطیسی همچون آلیاژ کبالت - نیکل که به طور گسترده در صنایع مختلف مانند کامپیوتر، هوا - فضا و الکترونیک به‌عنوان ابزار ضبط و یا حافظه بکار می‌رود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۳-۶].

رسوب الکتروشیمیایی مواد مهندسی به صورت آلیاژی به طور گسترده‌ای برای تولید مواد با ساختار جدید مانند لایه‌های نازک با خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت در

* عهده‌دار مکاتبات: ابوالقاسم دولتی

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی شریف، گروه مهندسی و علم مواد

تلفن: ۰۲۱-۶۶۱۶۵۲۱۵، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۰۰۵۲۲۱، پست الکترونیکی: dolati@sharif.edu

انتخاب شده است. در تست‌های کرنوپتانسیومتری پتانسیل بر حسب زمان در جریان‌های حدی به دست آمده از منحنی‌های کرنوآمپرومتری مختلف رسم شدند. روش‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (EG&G A.P.R.) مدل ۲۷۳ A انجام و آنالیزها توسط نرم‌افزارهای مدل M۲۷۱ انجام شد. از الکتروود کالومل Metrohem به عنوان الکتروود مرجع و از صفحه پلاتینی با مساحت تقریباً 4 cm^2 به عنوان الکتروود کمکی استفاده گردید. الکتروود مرجع در فاصله کمتر از ۱ mm از سطح الکتروود کاری به جهت کاهش افت I_R قرار داده شده و در تمام آزمایشات فواصل بین الکتروودها ثابت می‌باشد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی حمام‌های مورد استفاده در این تحقیق.

محلول	CoSO ₄ (M)	NiSO ₄ (M)	H ₃ BO ₃ (M)
۱	۰/۱۵	-	۰/۴
۲	-	۰/۲۰	۰/۴
۳	۰/۱۵	۰/۱۰	۰/۴
۴	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۴
۵	۰/۱۵	۰/۲۰	۰/۴
۶	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۴
۷	۰/۱۵	۰/۳۰	۰/۴

برای آنالیز ترکیب شیمیایی روش جذب اتمی (AAS) استفاده شد. تمام محلول‌های مورد استفاده توسط آب دیونیزه تهیه شده و مواد مصرفی دارای درجه خلوص بالا می‌باشند. هر یک از محلول‌ها یک روز قبل از انجام آزمایشات پایدار شده و تمام آزمایشات در دمای محیط انجام شد. همچنین ساختار مورفولوژی رسوبات با میکروسکوپ AFM مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

روش ولتامتری برای شناسایی محدوده پتانسیل احیای نیکل، کبالت و آلیاژهای آن بکار می‌رود. در شکل ۱ نمودارهای ولتامتری برای رسوب کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل در سرعت‌های روبش در محدوده mV/sec ۱۵۰-۲۰ برای محلول‌های ۱، ۲ و ۵ که در جدول ۱ نشان داده شده رسم شده‌اند.

مکانیزم رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای کبالت - نیکل، جزء دسته آلیاژهای با رفتار غیر عادی بوده و در دهه‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته است. در این رفتار فلز فعال تر (کبالت) در رسوب آلیاژی درصد بالاتری را نسبت به فلز نجیب تر به خود اختصاص می‌دهد [۷]. در تحقیقات اولیه، علت این رفتار در اثر تشکیل هیدروکسید فلزی دانسته شده که در این حالت کبالت تمایل بیشتری به تشکیل هیدروکسید داشته و درصد آن در رسوب افزایش می‌یابد [۸]. همچنین، طبق مدل‌های بعدی تشکیل NiOH^+ و CoOH^+ از هیدرولیز یون‌های کبالت و نیکل تشکیل شده و بر روی سطح نشست می‌کنند و در نتیجه رفتار غیر عادی ناشی از افزایش یون مونوهیدروکسید کبالت در کنار سطح می‌باشد [۸-۱۲]. مدل ارائه شده دیگر توسط Matloze [۱۰] بوده که نشست بر روی سطح را شامل دو مرحله مطرح کرد؛ که ابتدا اجزاء فلزی به صورت مونوهیدروکسید بر روی سطح جذب شده و سپس در مرحله بعدی این اجزاء بر روی سطح احیا می‌شوند. در این حالت رفتار رسوب‌دهی غیرعادی به میزان تمایل به جذب بر روی سطح این عناصر نسبت داده شد [۸، ۱۱]. همچنین، برخی محققین تاثیر افزودنی‌های آلی را برای کاهش رفتار رسوب‌دهی غیر عادی در حمام‌های مختلف بررسی کرده‌اند [۱۳، ۱۴].

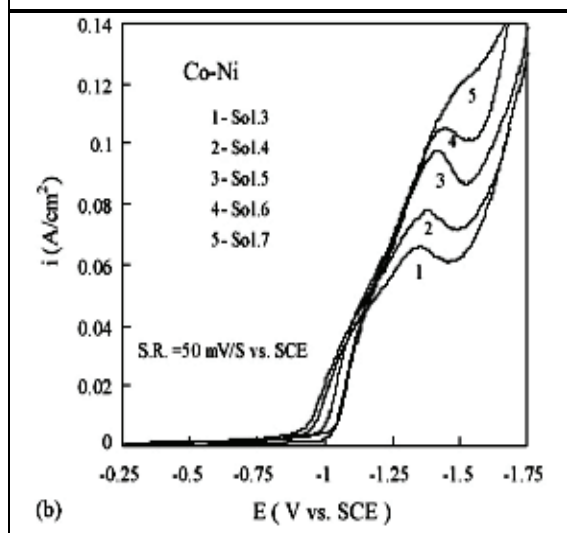
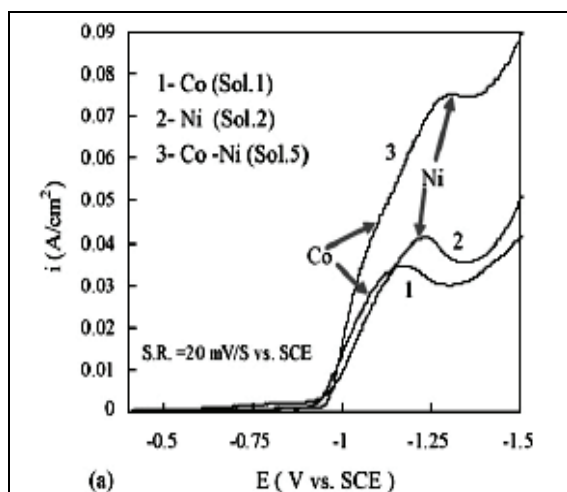
در این تحقیق، با استفاده از روش‌های ولتامتری، کرنوآمپرومتری و کرنوپتانسیومتری جهت دریافت بهتر مکانیزم نشست و سینتیک جوانه‌زنی این سری از آلیاژها استفاده گردید. همچنین، اثر افزایش اورپتانسیل نسبت کبالت به نیکل موجود در حمام بر روی رفتار رسوب‌دهی آلیاژ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

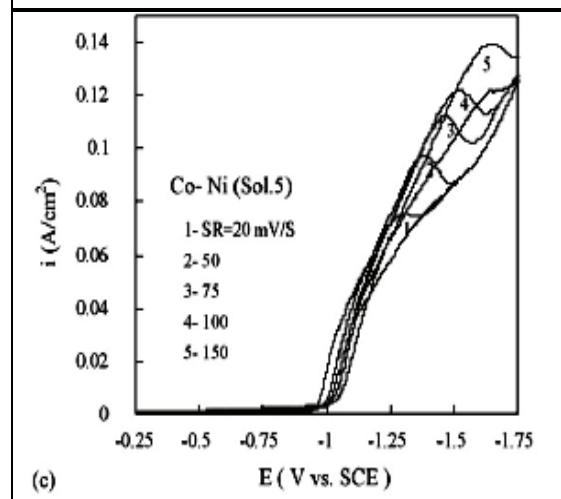
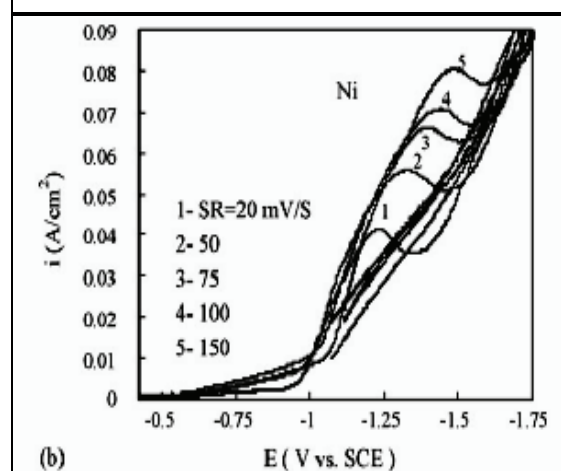
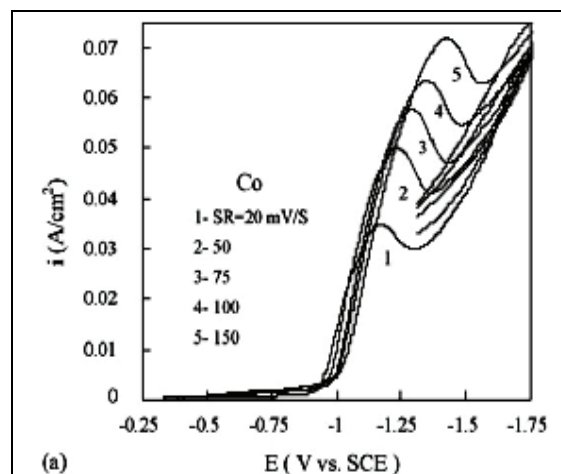
حمام‌های مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. از سیم پلاتینی جهت پوشش‌دهی فلزات و آلیاژ کبالت - نیکل استفاده شده که دارای مساحت cm^2 ۰/۲۸ بوده است. مطالعات ولتامتری در محدوده ۰/۱- تا ۱/۸- ولت با سرعت روبش در محدوده mV/sec ۲۰-۲۰۰ انجام شده است. تست‌های کرنوآمپرومتری در محدوده ۹۰۰- تا mV ۱۷۰۰- انجام شده و پتانسیل mV ۱۰۰-

رسوب‌دهی نیکل خالص (شکل ۱a و ۱b) می‌باشد. در تمام نمودارهای ولتامتری یک پیک احیایی تک مشاهده شده و افت جریان بعد از پیک نشان‌دهنده کنترل دیفوزیونی بودن فرآیند رسوب‌دهی می‌باشد.

جالب توجه است که نمودارهای ولتامتری برای آلیاژ کبالت - نیکل (محلول ۵) دارای دانسیته جریان بالاتری نسبت به کبالت و نیکل به صورت خالص می‌باشد (شکل ۲a). در واقع دانسیته جریان‌های کبالت و نیکل در حالت آلیاژی با یکدیگر جمع می‌شوند، در حالی که برای گروه آلیاژی Ni-Fe در تحقیقات گذشته انجام شده مشاهده شد که دانسیته جریان رسوب آلیاژی Ni-Fe تحت کنترل میزان آهن موجود در حمام می‌باشد [۱۵].

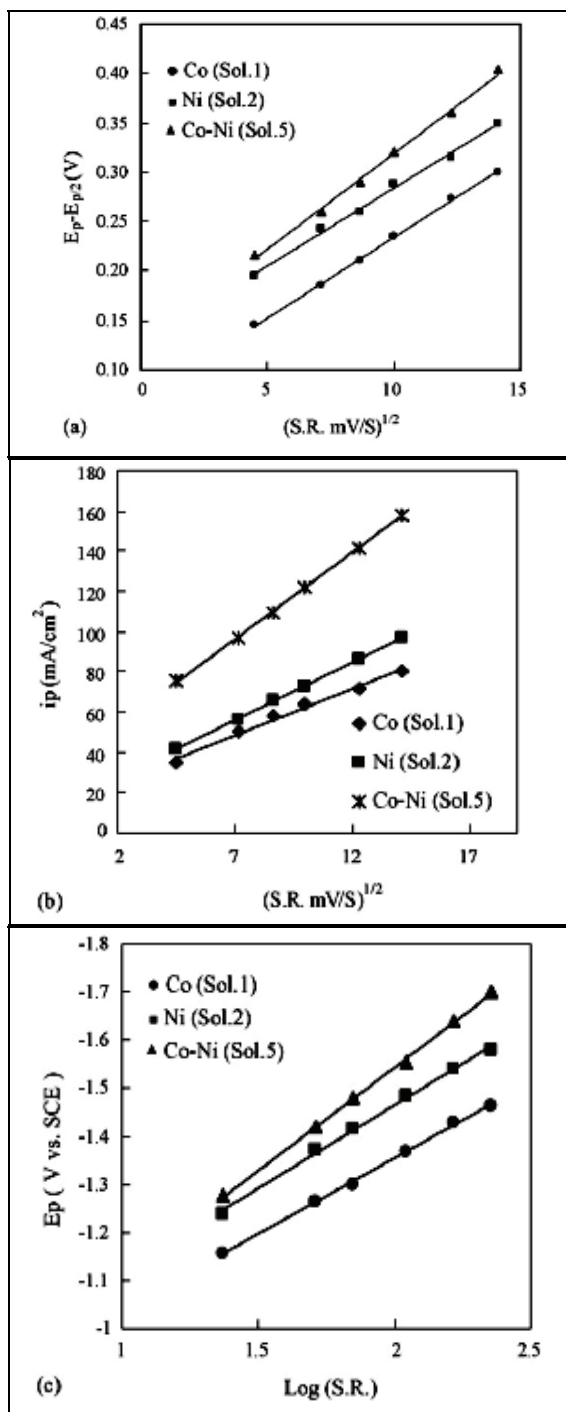


شکل ۲: ولتاموگرام‌های سیکلی برای رسوب‌دهی، کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل. (a) محلول ۱، (b) محلول ۲ و ۳، (c) محلول ۵، pH=۳، $v=50$ mV/sec.



شکل ۱: ولتاموگرام‌های سیکلی برای رسوب‌دهی کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل، (a) محلول ۱، (b) محلول ۲، (c) محلول ۵، pH=۳، $v=20-150$ mV/sec.

برای تمام محلول‌ها یک محدوده پیک احیایی نسبتاً عریض قابل مشاهده است. در این نمودارها، محدوده شروع احیای کبالت خالص به اندازه ۵۰ mV مثبت‌تر از



شکل ۳: آنالیز ولتاموگرام‌های سیکلی برای رسوب‌دهی کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل، (a) $E_p - E_{p/2}$ vs. $(SR)^{1/2}$ ، (b) i_p vs. $(SR)^{1/2}$ و (c) E_p vs. $\text{Log}(SR)^{1/2}$ محلول ۱، ۲ و ۵، $\text{pH} = 3$ ، $v = 20 \text{ mV/sec}$.

در شکل ۵c منحنی‌های کروآمپرومتری برای رسوب‌دهی همزمان کبالت و نیکل نشان داده شده است. در تمام این منحنی‌ها با افزایش اورپتانسیل میزان جریان تا حدی افزایش می‌یابد. به‌منظور به‌دست آوردن دانسیته محلهای

در شکل ۲b نمودار ولتامتری برای رسوب Co-Ni بر حسب تغییر نسبت یونی $\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ نشان داده شده است. روند تغییرات نشان‌دهنده یک رفتار غیر عادی بیشتر در نسبت‌های پایین $\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ می‌باشد و همچنین با افزایش غلظت Ni^{+2} در حمام پیک احیایی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر و دانسیته جریان‌های بیشتر منتقل می‌گردد. بنابراین، دانسیته جریان جزئی نیکل با افزایش غلظت آن افزایش یافته و در نتیجه نیکل در رسوب آلیاژی افزایش می‌یابد.

به منظور آنالیز سینتیکی نشست، نمودارهای ولتامتری به‌دست آمده با نمودارهای تئوری با ظرفیت انتقال بار مختلف توسط نرم‌افزار Cool در سرعت‌های روبش متفاوت تطبیق داده شد و نتیجه اینکه فرآیند احیاء به صورت احیای دو ظرفیتی Co(II) به Co(0) و Ni(II) به Ni(0) مطابقت دارد. همچنین توسط معادلات نیکلسون - شاین [۱۶] نمودارهای ولتامتری مورد تحلیل قرار گرفتند. در شکل ۳a مشاهده شده که عرض نیم پیک منحنی‌ها در شکل ۳a و دانسیته جریان (شکل ۳b) برای آلیاژ Co-Ni با افزایش سرعت روبش افزایش پیدا کرده است. همچنین پتانسیل پیک‌ها به سمت پتانسیل‌های کاتدی‌تر منتقل شده است (شکل ۳c). از آنالیز مذکور ضریب دیفوزیون برای کبالت و نیکل به ترتیب $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ و $6/27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ محاسبه گردید.

تأثیر اورپتانسیل بر روی ترکیب شیمیایی رسوب آلیاژی کبالت - نیکل در شکل ۴ مشاهده می‌شود. در این حالت، میزان کبالت در آلیاژ با افزایش اورپتانسیل کاهش می‌یابد و بیانگر رفتار غیرعادی در رسوب‌دهی این آلیاژ می‌باشد. در واقع با افزایش پتانسیل دانسیته جریان جزئی نیکل افزایش می‌یابد (شکل ۲).

آنالیز کروآمپرومتری به‌منظور شناسایی مکانیزم نشست کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل انجام گرفت. در شکل‌های ۵a و ۵b دیاگرام کبالت و نیکل خالص یک صعود و نزول تیز و یک جریان ثابت در حین رشد رسوب را نشان می‌دهد. این رفتار بیانگر مکانیزم جوانه‌زنی اولیه و رشد پایدار در ادامه رسوب‌دهی می‌باشد. در کل منحنی‌ها با افزایش اورپتانسیل رسوب‌دهی دانسیته جریان بر حسب زمان افزایش می‌یابد.

حالت خالص و آلیاژی می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کبالت به نیکل در سیستم آلیاژی باعث کاهش دانسیته محلهای جوانه‌زنی تحت شرایط مولاریته مساوی می‌شود. تحت شرایط آلیاژی کبالت و نیکل به طور همزمان بر روی سطح جوانه زده و در زمان‌های طولانی تحت کنترل دیفوزیون قرار می‌گیرد.

جدول ۲: تاثیر اورپتانسیل رسوب‌دهی بر روی دانسیته محلهای جوانه‌زنی.

تعداد محلهای جوانه‌زنی ($N_0, 10^6 \text{ cm}^{-2}$)			پتانسیل (V vs. SCE)
Co-Ni (Sol.5)	Ni (Sol.2)	Co (Sol.1)	
-	-	۲۵/۴۶	-۱/۰۴
۳۲/۰۴	۲۱/۰۳	-	-۱/۱۰
-	۲۱/۹۴	۲۶/۳۷	-۱/۱۸
۳۵/۳۵	۲۲/۲۴	۲۷/۳۹	-۱/۲۰
۳۸/۴۷	-	-	-۱/۲۵
۴۲/۵۳	۲۲/۷۸	۲۷/۷۹	-۱/۳۰

منحنی‌های بدون بعد I^2/I_m^2 بر حسب t/t_m بر اساس منحنی‌های جریان گذرا رسم و در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. با تطابق این منحنی‌ها با منحنی‌های تئوری شاریفکر برای جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیشرونده [۱۷،۱۸] مشاهده شده که جوانه‌زنی به صورت لحظه‌ای و سه بعدی برای کبالت و نیکل به صورت خالص و آلیاژی به وجود می‌آید. با افزایش اورپتانسیل نسبت‌های جریان‌های میانی به سمت حد بالایی منتقل شده که بیانگر افزایش نرخ جوانه‌زنی لحظه‌ای می‌باشد.

منحنی‌های کرنوپتانسیومتری نیز برای این محلول‌ها در دانسیته جریان‌های حدی مختلف به کمک منحنی‌های کرنوآمپرومتری رسم شدند. در این حالت، تاثیر سیستم آلیاژی‌سازی نسبت به حالت خالص در شکل ۷ مشاهده می‌شود. پتانسیل در حالت آلیاژی نسبت به کبالت خالص به سمت پتانسیل‌های کاتدی‌تر منتقل شده است و دو پله حاصل در حالت آلیاژی بیانگر احیاء دو جزء الکترواکتیو بر روی سطح بوده که در واقع مربوط به یون‌های کبالت و نیکل در محلول می‌باشد.

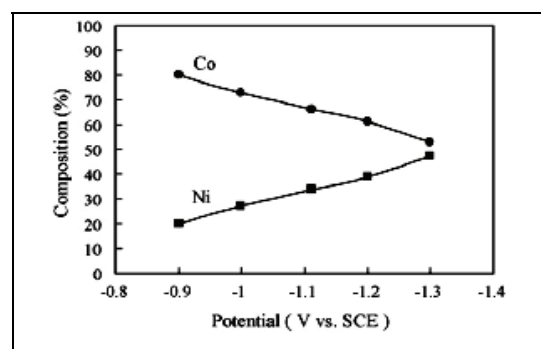
به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی از میکروسکوپ AFM استفاده گردید. در شکل ۸ا ساختار میکروسکوپی

جوانه‌زنی از معادله شاریفکر (Scharifker) استفاده شده که با توجه به خطی بودن تغییرات جریان بر حسب مجذور زمان در منحنی‌های کرنوآمپرومتری از معادلات ۱ و ۲ مربوط به جوانه‌زنی لحظه‌ای استفاده می‌شود [۱۷،۱۸].

$$I(t) = \frac{nAFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - \exp^{-N_0\pi kDt}\right) \quad (1)$$

$$k = \left(\frac{8\pi C^\infty M}{\rho}\right)^{1/2} \quad (2)$$

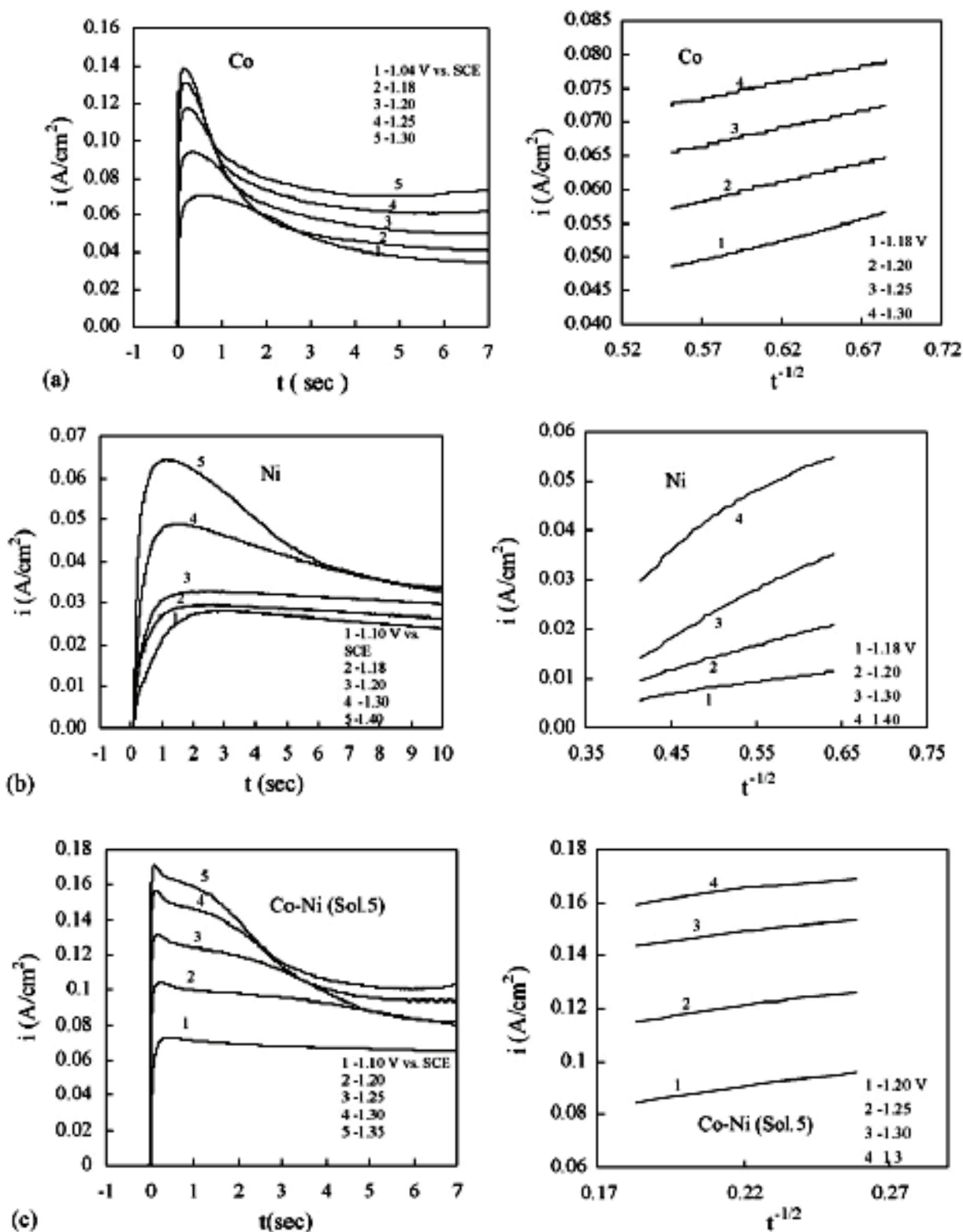
A = مساحت الکتروود، D = ضریب دیفوزیون، M = جرم مولی، C^∞ = غلظت یونهای فلزی در محلول، ρ = دانسیته و N_0 = دانسیته محلهای جوانه‌زنی



شکل ۴: ترکیب شیمیایی رسوب آلیاژی کبالت-نیکل بر حسب اورپتانسیل رسوب‌دهی، pH = ۳.

مشاهده شده که شیب نمودارهای جریان بر حسب عکس مجذور زمان با افزایش اورپتانسیل افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش دانسیته محلهای جوانه‌زنی با افزایش اورپتانسیل می‌باشد.

همچنین با مقایسه شکل ۵a و ۵b مشاهده می‌شود، جریان حدی برای کبالت در زمان کوتاهتری نسبت به نیکل خالص رخ می‌دهد؛ که نشان‌دهنده سرعت جوانه‌زنی بیشتر کبالت نسبت به نیکل می‌باشد. تعداد محلهای جوانه‌زنی N_0 از منحنی‌های مذکور استخراج و در جدول ۲ داده شده است. در این حالت تعداد دانسیته محلهای جوانه‌زنی برای آلیاژ Co-Ni بیشتر از کبالت و نیکل به صورت خالص می‌باشد. همچنین از مقایسه رسوب‌دهی در



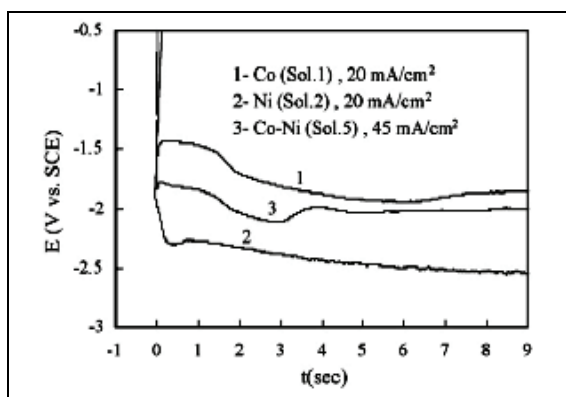
شکل ۵: منحنی‌های جریان گذرا و جریان برحسب عکس مجذور زمان، (a) کبالت، محلول ۱، (b) نیکل محلول ۲ و (c) آلیاژ کبالت - نیکل محلول ۵، pH = ۲.

در این شکل همپوشانی بین جوانه‌های نیم کره‌ای با اندازه یکسان کبالت مشاهده می‌شود. در شکل ۸b ساختار

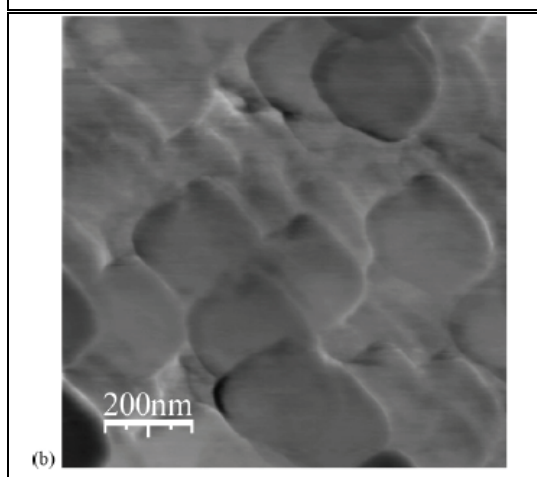
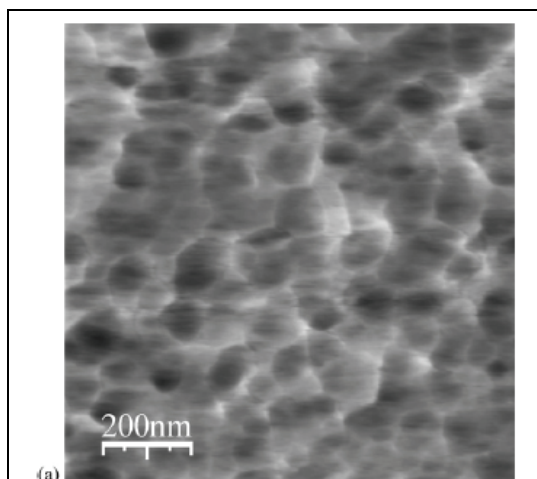
برای کبالت خالص در پتانسیل ۱ V- و مدت زمان ۳۰ sec رسم شده است.

میکروسکوپی برای پوشش آلیاژی کبالت - نیکل (محلول ۵) رسم شده است.

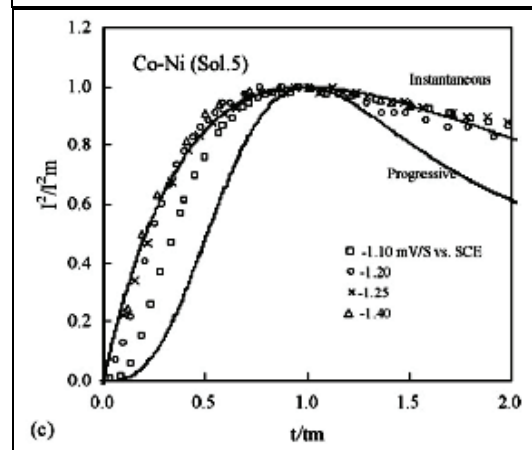
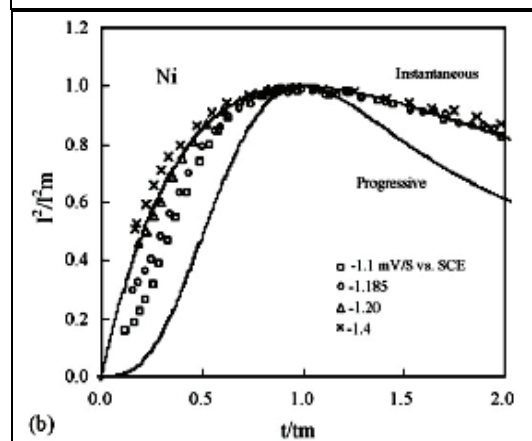
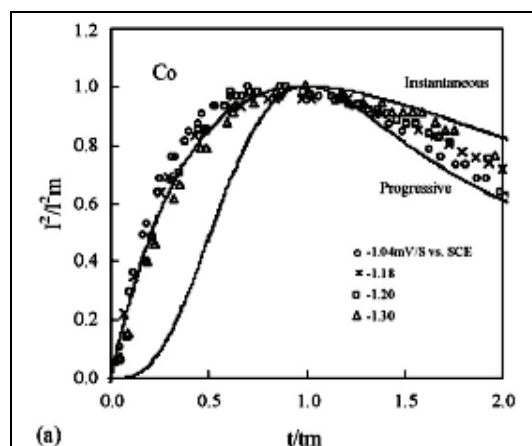
اندازه دانه‌ها یکسان بوده که مشخصه جوانه‌زنی لحظه‌ای می‌باشد.



شکل ۷: منحنی‌های کرونیوتانسیمتری برای رسوب کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل، pH = ۳



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ AFM برای رسوب، (a) کبالت (محلول ۱) و (b) آلیاژ کبالت - نیکل (محلول ۵، pH = ۳). Potential = -1 V vs. SCE با ضخامت ۵۰ nm.



شکل ۹: منحنی‌های بدون بعد بعد I^2/I_m^2 بر حسب t/t_m برای رسوب کبالت، نیکل و آلیاژ کبالت - نیکل، (a) محلول ۱، (b) محلول ۲ و محلول ۵، pH = ۳

در حالت آلیاژی ساختار به شکل سه‌بعدی و به صورت لایه به لایه تغییر کرده است. در این حالت، نیز در تمام حالات

۴- نتیجه گیری

بررسی مکانیزم نشست الکتروشیمیایی کبالت، نیکل به صورت خالص و آلیاژی نشان می‌دهد که سیستم رسوبدهی تحت کنترل دیفوزیون می‌باشد. در تمامی رسوبات جوانه‌زنی به صورت لحظه‌ای و رشد سه بعدی بوده و دانسیته محل‌های جوانه‌زنی با افزایش اورپتانسیل و غلظت اجزاء یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. همچنین، در سیستم آلیاژی پتانسیل احیاء به سمت پتانسیل منفی‌تر جابجا شده و جریان حدی نشست و تعداد و سرعت جوانه‌زنی افزایش می‌یابد. جوانه‌های اولیه دارای اندازه یکسان و یکنواختی بوده و در حالت خالص ساختار به صورت جوانه‌های نیم کره‌ای سه بعدی و در حالت آلیاژی ساختار به شکل لایه به لایه سه بعدی تغییر می‌یابد.

سپاسگزاری

از اساتید محترم دانشگاه صنعتی شریف جهت راهنمایی‌های شان سپاسگزاری می‌نمایم.

مراجع

- [1] S.D. Leith, S. Ramli, D.T. Schwartz, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 1431.
- [2] S.D. Leith, W. Wang, D.T. Schwartz, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1999, 2827.
- [3] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1998, 981.
- [4] S. Biallozor, M. Lieder, *Surface Technology*, **21**, 1984, 1.
- [5] V.C. Kieling, *Surface & Coatings Technology*, **96**, 1997, 135.
- [6] T. Osaka, M. Takai, H. Tachibana, US Patent 6,063,512 (2000).
- [7] Z. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 2886.
- [8] T. Krause, L. Arulnayagam, M. Pritzker, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1997, 960.
- [9] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 2000, 189.
- [10] M. Matlosz, *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, 1993, 2272.
- [11] K.M. Yin, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1997, 1560.
- [12] M. Lieder, S. Biallozor, *Surface Technology*, **26**, 1985, 23.
- [13] K.M. Yin, B.T. Lin, *Surface & Coatings Technology*, **78**, 1996, 205.
- [14] T.M. Harris, J.L. Wilson, M. Bleakley, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 1461.
- [15] A. Afshar, A.G. Dolati, M. Ghorbani, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 2002, 352.
- [16] R.S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry*, **36**, 1964, 704.
- [17] B.R. Scharifker, J. Mostany, P. Pardave, I. Gonzalez, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1999, 1005.
- [18] B.R. Scharifker, *Electrochimica Acta*, **28**, 1983, 879.