

## ترمودینامیک و سینتیک آلیاژسازی لایه نازک

سید خطیب الاسلام صدرنژاد (استاد)

### چکیده

از روش الکتروشیمیایی برای ساخت لایه‌های نازک فلزی حاوی عناصر نیکل، تیتانیوم و رنیوم بر سطح آندهای مسی و پلاتینی استفاده شد. تأثیر شرایط عملیات مانند سرعت ترسیب بر اندازه، مورفولوژی و خصوصیات فازهای تشکیل شده در اثر رسوب الکترولیتی عناصر فلزی، بررسی شد. از حلال آروماتیک آنیسول-فناترن حاوی الکترولیت تترابوتیل آمونیوم تترافلوربورات برای رسوب دادن نیکل و تیتانیوم به کمک کمپلکس ساز آن بوتیل آمین بر سطح کاتدهای به ترتیب مسی و پلاتینی و از حلال نفتالین حاوی الکترولیت تترابوتیل آمونیوم تترافلوربورات برای رسوب دادن تیتانیوم به کمک کمپلکس ساز آن بوتیل آمین بر سطح کاتد مسی استفاده شد. برای رسوب دادن رنیوم از محلول آبی دارای مقادیر مختلف اسید سولفوریک با pHهای ۰/۳۵ - تا ۱/۱۵ استفاده شد. انتخاب نوع، غلظت و مواد همراه الکترولیتها بر اساس شرایط بهینه بدست آمده از طریق تکرار تجربه‌های حل سازی و ترسیب الکتروشیمیایی انجام گرفت. ترمودینامیک و سینتیک تشکیل و رشد لایه نازک فلزی از طریق اندازه گیری الکتروشیمیایی در دماهای مختلف به شیوه ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپمتری و بیناب‌نگاری امیدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. اطلاعات مفیدی در باره مکانیزم فرایندهای الکترودی، معادله تفل و مقادیر ثابت سرعت و ضریب نفوذ یونی در محیطهای الکتروشیمیایی مورد استفاده بدست آمد.

کلمات کلیدی: نیکل - تیتانیوم - رنیوم - رسوب الکترولیتی - لایه نازک - سینتیک

### مقدمه

رسوب الکترولیتی فلزات واسطه و کمیاب همچون نیکل، تیتانیوم و رنیوم از حلالهای آروماتیک، پلی آروماتیک و آبی بر قطعات فلزی و غیر فلزی در محیطهای گوناگون احیائی یا اکسیدی به دلیل امکان بکارگیری محصول در ساخت وسایل مهندسی، ایمپلنتهای پزشکی، مواد بیولوژیکی، کاتالیزتهای پتروشیمی و پوششهای مقاوم در برابر خوردگی از اهمیت فراوانی برخوردار است. در عین حال تحقیقات درخور توجهی درباره رسوب الکترولیتی این فلزات در منابع علمی گزارش نشده است. این مقاله به بررسی الکتروکریستالیزاسیون نیکل و تیتانیوم از کمپلکس ساز آن بوتیل آمین حل شده در الکترولیت TBABF<sub>4</sub> موجود در دو حلال پلی آروماتیک آنیسول حاوی فناترن و نفتالین و نیز رسوب الکتروشیمیایی رنیوم از حلال آبی پررنات آمونیوم در محیط اسید سولفوریک برای ایجاد پوشش رنیوم خالص و ترکیبات آن می‌پردازد.

حلالهای آروماتیک حاوی نمکهای محلول نیکل و تیتانیوم در کمپلکس ساز آن بوتیل آمین دارای پایداری ترموشیمیایی کافی، پتانسیل پلاریزاسیون گسترده، نقطه جوش بالا و ضریب دی‌الکتریک قابل قبول برای پوشش دادن همزمان الکترولیتی یونهای نیکل و تیتانیوم در مجاورت یونهای فعال دیگر است. ضریب دی‌الکتریک پایین در حلالهای آروماتیک ( $D < 5$ ) [۱]، برخلاف حلالهای



آلی دونور<sup>۱</sup> مثل دی‌متیل‌فرامید و دی‌متیل‌سولفواکسید، سبب هدایت الکتریکی بسیار ضعیف و مصون ماندن حلال از تشکیل کمپلکس با یون فلز واسطه می‌شود. لذا محیطی نسبتاً ایده‌آل برای ترسیب الکتریکی فلزات واسطه را بوجود می‌آورد. علت عدم استفاده از الکترولیت‌های آبی، احیاء آب و تصاعد هیدروژن است که باعث اتلاف انرژی و تنزل کیفیت فلز به سبب جذب هیدروژن می‌شود [۲]. برای تغییر پتانسیل احیاء و ضریب اکتیویته مواد محلول، از اثر مواد همراه و کمپلکس‌سازهای یون فلزی می‌توان بهره گرفت [۳].

رسوب کاتدی رنیوم، بر خلاف نیکل و تیتانیوم، از محلول‌های آبی اسیدی امکان‌پذیر است [۴]؛ اما آزاد شدن هیدروژن در خلال فرایند احتمال دارد سبب ایجاد ترک‌های ریز و تضعیف خواص لایه شود. این اشکال با انجام عملیات بازپخت و زیست کردن در  $250^{\circ}\text{C}$  می‌تواند برطرف شده و خواص فلز بهبود یابد. بدین ترتیب امکان ساخت آلیاژهای لایه نازک دوتایی و سه‌تایی حاوی رنیوم از طریق الکتروکریستالیزاسیون توأم عناصر میسر می‌شود.

تحقیقات شیفین [۵] در باره انحلال الکترولیت در حلال‌های آروماتیک نشان داده است که این فرایند بصورت جفت یون بوده و باعث افزایش ابعاد مولکولی الکترولیت و ایجاد تجمعات یونی بزرگ با قطبش موضعی می‌گردد. بنحویکه با جهش یون - از تجمعات باردار به سمت تجمعات غیرباردار - بر هدایت الکتریکی، میزان حلالیت و گستره دمای کاری افزوده می‌شود [۷،۶].

محققین قبلی نشان داده‌اند که انتخاب الکترولیت مناسب مانند نمک‌های تتراآکیل آمونیوم یا ضوون زنجیره‌آکیل بیشتر از ۳، دستیابی به هدایت الکتریکی کافی برای انجام فرایند ترسیب الکتریکی را سبب می‌شود [۸]. انحلال یون فلز با استفاده از یک لیگاند آبران مناسب تا حد ۲ مول بر لیتر، در این محیطها، قابل دستیابی است [۳]. اما کمپلکس‌های گوناگون تولید شده در محیط، ضرایب نفوذ و ثوابت سرعت احیاء ناشناخته‌ای دارند که برای کنترل دقیق جنس رسوب، نوع کمپلکس باید شناسایی و تعیین شود.

در باره شیمی کثوردیناسیون و ساختار کمپلکس بوجود آمده در اثر انحلال  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Ti}^{4+}$  در محلول‌های آروماتیک، تاکنون اطلاعی انتشار نیافته است. لذا در این تحقیق، ضمن بررسی مکانیزم فرایند ترسیب الکتریکی نیکل و تیتانیوم موجود در الکترولیت  $\text{TBABF}_4$  حل شده در حلال پایه آنیسول به اضافه فناترن، و نفتالین مذاب از طریق مقایسه داده‌های تجربی با محاسبات تئوری و مقادیر مربوط به مدار معادل الکتریکی، واکنش احیاء یونهای  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Ti}^{4+}$  تعیین می‌شود. اطلاعات سینتیکی مربوط به فرایند ترسیب با استفاده از معادلات مربوط به مدل‌های الکتروشیمیایی ارائه شده در تحقیقات قبلی محاسبه و برای استفاده‌های بعدی اعلام خواهد شد. همچنین دیاگرام‌های تجربی پلاریزاسیون برای ترسیب یون  $\text{Re}^{7+}$  از محلول اسیدی پایه آبی بر کاتد فلزی پلاتین بررسی خواهد شد.

## روش تحقیق

از محلول‌های حاوی  $\text{NiCl}_2$  50mM و  $\text{TiCl}_4$  72mM (با خلوص بیش از ۹۸٪ مارک فلوکا) در آنیسول (با خلوص بیش از ۹۹٪ مارک فلوکا) بعلاوه ۱۵٪ مولی فناترن (با خلوص بیش از ۹۰٪ مارک فلوکا) و نفتالین مذاب (با خلوص بیش از ۹۸٪ مارک فلوکا) و ۵/۰ مول بر لیتر تتراپوتیل آمونیوم تترافلوئورورات (با خلوص بیش از ۹۸٪ مارک فلوکا) در دماهای ۷۵، ۱۱۰، ۱۱۵ و  $120^{\circ}\text{C}$  به منظور بررسی رسوب الکترولیتی نیکل و تیتانیوم در حلال‌های آروماتیک و پلی آروماتیک استفاده شد. انتخاب غلظت بگونه‌ای بود که اطمینان کامل از حلالیت کلرید در محلول‌های کمپلکس ساز و پایه وجود داشته و عدم تشکیل فاز ثالث عملاً تأیید شد.

آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپرمتری و سیناب‌نگاری اسپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات و آنالیزگر پاسخ فرکانس انجام شد. رابطه بین سیستم‌های پتانسیواستات و آنالیزگر پاسخ فرکانس با نرم



افزارهای مربوط به آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپمتری و بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی توسط رایانه با پردازشگر و کارتهای رابط برقرار شد. برای اطمینان از تکرار پذیری، هر آزمایش ولتامتری چرخه‌ای لااقل ۳ بار تکرار شد. نتایج بدست آمده تا حد ۹۸ درصد بهم نزدیک بودند. اما برای اختصار، تنها چند نمونه از نمودارهای بدست آمده در این مقاله ارائه می‌شوند.

از الکتروده Ag/AgBF<sub>4</sub> ۰/۵M در محلول TBABF<sub>4</sub> ۰/۵M در آنیسول بعلاوه ۱۵% مولی فنانترن، بعنوان الکتروده مرجع استفاده شد [۹]. پتانسیل این الکتروده نسبت به الکتروده کالومل ۰/۰۵ - ولت (نسبت به الکتروده استاندارد هیدروژن ۰/۱۹۱۲ ولت) اندازه‌گیری شد. از یک تیغه پلاتینی بعنوان الکتروده کمکی<sup>۲</sup> استفاده شد. الکتروده کارگر<sup>۳</sup> به شکل مس یا سیم پلاتین بود که قبل از هر آزمایش با اسید نیتریک ۱۵ مولار اسید شویی و سپس توسط استن شسته و خشک گردید.

به منظور کنترل دمای محلول، از یک حمام روغن سیلیکون استفاده شد. دمای حمام مذکور توسط یک گرمکن برقی با دقت ± ۲°C کنترل شد. با استفاده از یک سیستم آبگرد - مجهز به یک پمپ برقی، مخزن آب سرد، کندانسور پیرکس سه لایه و شلنگهای ارتباطی رفت و برگشت آب - بخارات متصاعد شده از سطح حمام آبکاری، کندانس شده و به محلول باز می‌گشت. بدین ترتیب اولاً از افزایش فشار داخل سلول جلوگیری شده و ثانیاً تغییر غلظت محلول در اثر تبخیر اجزای آن در دمای بالا، به حداقل می‌رسید. رسوب بدست آمده با استفاده از میکروسکوپهای نوری و الکترونی روبشی و آنالیزگر WDX مورد مطالعه و آنالیز قرار گرفت.

منحنیهای پلاریزاسیون آندی و کاتدی رنیوم در محلول آبی حاوی اسید سولفوریک و پررئات آمونیوم به وسیله دستگاه پتانسیواستات رسم شد. جریان و ولتاژ تعادلی در چند دما و pH اندازه‌گیری و معادله تفل برای احیای پررئات معین گردید. از کاتدهای مسی و پلاتینی با سطح مقطع ۱ cm<sup>2</sup> برای نشان دادن رنیوم استفاده شد. به منظور تعیین بازدهی عملیات، غلظت محلول الکترولیز در زمانهای مختلف تعیین و با غلظت اولیه مقایسه شد. مقایسه کاهش جرم رنیوم محلول با افزایش جرم الکتروده نشانگر میزان انجام و کشفی حسی و تلفات الکتریکی سیستم بود. در تمام آزمایشها با افزایش چگالی جریان، رنگ رسوب از خاکستری به سیاه مبدل می‌شد که نشانگر تأثیر سینتیک فرایند بر مشخصات فیزیکوشیمیایی لایه راسب بود.

## نتایج و بحث

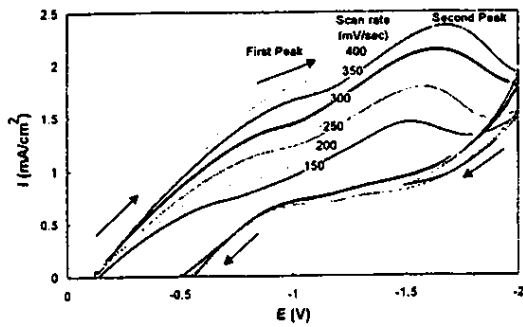
تأثیر سرعت روبش بر چگالی جریان و ولتاژ منطقه کاتدی در شکل ۱ نشان داده شده است. محدوده پتانسیل مورد استفاده برای رسم شکل طوری انتخاب شده که ولتاژ و چگالی جریان در قله‌های منطقه کاتدی بوضوح قابل تعیین باشند. در هر دو ولتاگرام مربوط به نیکل و تیتانیوم، دو قله در منطقه کاتدی دیده می‌شود که ارتفاع (i<sub>p</sub>) و پتانسیل (E<sub>p</sub>) آنها تحت تأثیر سرعت روبش و جنس کاتد قرار دارد. بطوریکه با افزایش سرعت روبش، ارتفاع و پتانسیل هر دو قله برترتیب افزایش و کاهش یافته و با تغییر جنس کاتد از مس به پلاتین نیز ارتفاع و پتانسیل قله دوم افزایش و کاهش می‌یابند.

وجود دو قله متوالی در ولتاگرامهای سیستم دلالت بر انجام دو واکنش پی‌درپی دارد؛ بنحویکه محصولات واکنش اول طی واکنش دوم مصرف شوند:

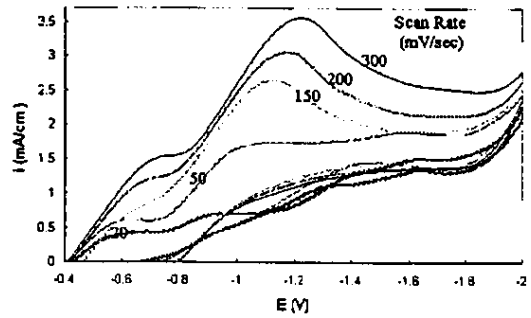


Counter Electrode<sup>۲</sup>

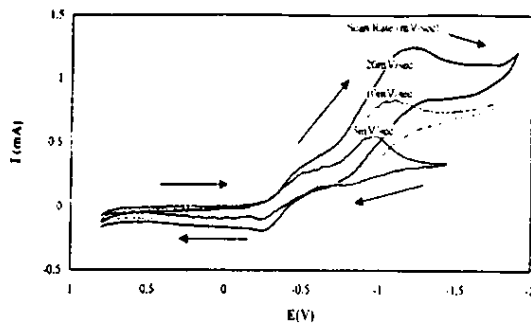
Working Electrode<sup>۳</sup>



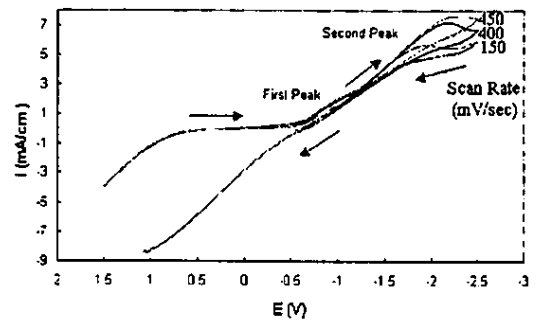
(د)



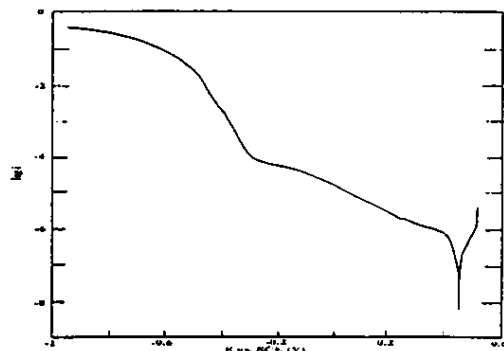
(الف)



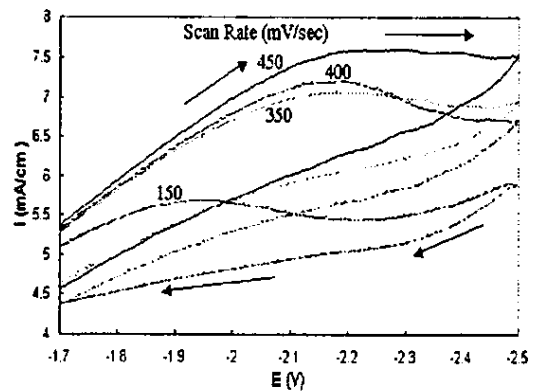
(ه)



(ب)



(و)

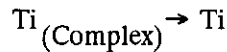
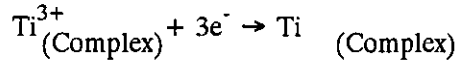


(ج)

شکل ۱ - تأثیر سرعت روبش بر ولتاگرام بدست آمده از سیستم: (الف)  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  با کاتد مسی در  $75^\circ\text{C}$ ، (ب)  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  با کاتد پلاتینی در  $120^\circ\text{C}$  با گستره ولتاژ نشانگر هر دو پیک، (ج)  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  با کاتد پلاتینی در  $120^\circ\text{C}$  با گستره ولتاژ نشانگر پیک دوم، (د)  $\text{TiCl}_4\text{-N}$  با کاتد مسی در  $120^\circ\text{C}$ ، (ه)  $\text{TiCl}_4\text{-AP}$  با کاتد پلاتینی در  $110^\circ\text{C}$  و دیاگرام پلاریزاسیون محلول  $200\text{ ppm}$  رنیوم در دمای  $4^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 1/15$ .



متعاقباً با جدایش لیگاندهای جذب شده بر سطح کاتد، فرایند ترسیب بصورت واکنش ۳ کامل می‌شود:



مقادیر بدست آمده از رگرسیون خطی داده‌های پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت رویش، جریان قله بر حسب جذر سرعت رویش و تفاوت پتانسیل قله با پتانسیل مربوط به نصف جریان قله ( $|E_p - E_{p/2}|$ ) بر حسب سرعت رویش نشان داد که واکنش مورد نظر برگشت‌ناپذیر است [۱۰]. پارامترهای سینتیکی ضریب نفوذ، ثابت سرعت استاندارد واکنش و ضریب انتقال الکترون با استفاده از رابطه بین پتانسیل و شدت جریان قله محاسبه شد [۱۱]:

$$I_p = - (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{\frac{1}{2}} c_O^\infty D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} \quad (۴)$$

که در آن  $n$  تعداد الکترونها منتقل شده در مرحله تعیین کننده سرعت،  $c_O^\infty$  غلظت جزء الکترواکتیو بر حسب  $\text{mol/cm}^3$ ،  $\nu$  سرعت رویش پتانسیل،  $D$  ضریب نفوذ جزء الکترواکتیو و  $\alpha_c n_a$  ضریب انتقال<sup>۴</sup> است. ضریب  $2/99 \times 10^5$  مربوط به دمای  $298\text{K}$  است و برای سایر دماها با توجه به تناسب آن با عکس دما قابل محاسبه است.

با استفاده از رابطه<sup>۴</sup> میانگین مقدار ضریب نفوذ نیکل  $2/3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  برای کاتد مسی و  $13/8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  برای کاتد پلاتینی بدست آمد. میانگین ثابت سرعت واکنش ترسیب نیکل با توجه به روابط پیشنهادی [۱۲]، برای کاتد مسی برابر با  $k^\circ = 1/2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  و برای کاتد پلاتینی برابر با  $k^\circ = 6/1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  محاسبه شد. مقادیر مشابه برای نشستن تیتانیوم روی کاتد مسی  $1/7 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  و روی کاتد پلاتینی  $7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  و ثابتهای سرعت برای کاتد مسی  $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$  و برای کاتد پلاتینی  $k^\circ = 5/1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  بدست آمد.

نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در محلولهای مشابه با آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای بصورت نمودارهای چگالی جریان بر حسب زمان رسم شد. شیب نمودارها در ابتدا بزرگ بود و سپس بتدریج از آن کاسته می‌شد. چنین رفتاری [۷] در آزمایشهای کروئوآمپرومتری احتمالاً ناشی از کنترل سینتیکی جوانه زنی در زمانهای کوتاه اولیه و کنترل نفوذی در زمانهای طولانی بود. شیفین و همکارانش [۴] عبارتی را برای جریانهای گذرای ناشی از جوانه زنی و رشد سه بُعدی یک مرکز مجزا بدست آوردند. البته، در حالت کلی تعداد زیادی از مراکز رشد بر زمینه تشکیل شده و تأثیر متقابل میدانهای نفوذ، به مسأله پیچیده‌ای منجر می‌شد که در زمانهای بسیار کوتاه، قابل صرف نظر کردن بود. در چنین شرایطی تغییرات جریان با زمان در دو حالت حدی مربوط به جوانه زنی لحظه‌ای و پیشرونده مراکز رشد مستقیماً با ضرب جریان مربوط به رشد یک مرکز مجزا در چگالی محللهای جوانه زنی  $N_0^5$  - در حالت جوانه زنی لحظه‌ای

<sup>۴</sup> Transfer coefficient

<sup>۵</sup> Nucleation Sites Density



یا در حالت جوانه زنی پیشرونده - بدست می‌آمد. بنابراین ملاک تشخیص، وابستگی زمانی چگالی جریان در زمانهای کوتاه بود. چنانچه جوانه‌زنی لحظه‌ای صحیح بود، جریان با  $t^{1/2}$  و در صورت پیشرونده بودن، جوانه‌زنی با  $t^{3/2}$  می‌بایست متناسب می‌بود [۱۳]. به منظور بررسی مکانیزم جوانه‌زنی، از داده‌های بدست آمده از قسمت صعودی نمودارها - لحظات آغازین آزمایشها - استفاده شد و منحنیهای چگالی جریان برحسب جذر زمان رسم شدند. این منحنی‌ها نشان داد که رگرسیون خطی نقاط مطابقت خوب داده‌ها با مدل تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه‌زنی لحظه‌ای داشت. به منظور بررسی بیشتر این داده‌ها از روش پیشنهادی چاریفکر [۹] برای جوانه‌زنی سه بعدی و تحت کنترل نفوذ استفاده شد.

چاریفکر، دربارهٔ تأثیر همپوشانی بین میدانهای نفوذ یک ردیف تصادفی از مراکز رشد، با استفاده از نظریهٔ مساحت بسط یافتهٔ آورامی [۱۳] مطالعاتی انجام داده و عباراتی را که چاریفکر بدست آورده، با استفاده از مقادیر جریان ماکزیمم،  $I_m$ ، در نمودار شدت جریان بر حسب زمان و زمان وابسته به جریان ماکزیمم،  $t_m$ ، نرمالیزه نمود و معادلات زیر را به ترتیب برای جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیشرونده بدست آورد:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( t/t_m \right) \right] \right]^2 \quad (5)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[ 1 - \exp \left[ -2.3367 / \left( t/t_m \right)^2 \right] \right]^2 \quad (6)$$

معادله‌های ۵ و ۶ در ارتباط با جوانه زنی سه بعدی لحظه‌ای و جوانه‌زنی سه بعدی پیشرونده به همراه داده‌های نرمالیزه بدست آمده از آزمایشهای کروئوآمپرومتری با پله‌های پتانسیل متفاوت رسم شد. تبعیت سیستم از جوانه‌زنی لحظه‌ای و کنترل نفوذی فرایند رشد بوضوح از مطابقت خوب داده‌های نظری با اطلاعات تجربی ملاحظه می‌گردد. با افزایش زمان، بدلیل تداخل جریانهای همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ و یا انجام واکنشهای دیگر همچون احیاء محلول یا احیاء لیگاندهای موجود در محلول، بویژه در پتانسیلهای بسیار منفی، نیز وجود داشته و باعث انحراف از منحنی نظری می‌شود.

معادلهٔ پیشنهادی چاریفکر برای تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه‌ای و تحت کنترل نفوذ در حالت حدی  $Nt \rightarrow 0$  برابر می‌شود با:

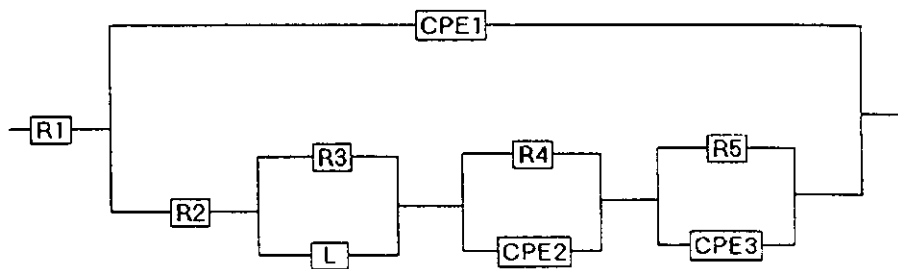
$$I = \frac{zF\pi (2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (7)$$

با استفاده از رابطهٔ فوق و ضرایب رگرسیون خطی، می‌توان  $N_0$ ، دانسیتهٔ محلهای جوانه زنی فعال را محاسبه کرد. مقایسه نشان می‌دهد که مقادیر محاسبه شده (جدول ۱) با گسترهٔ گزارش شده توسط محققین قبلی ( $10^{-10} < N_0 < 10^{-4}$ ) [۱۲] مطابقت خوبی دارد. آزمایشهای یناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در دو پتانسیل  $0/5$  و  $0/8$  - ولت صورت گرفت تا اطلاعات بیشتری در ارتباط با مکانیزم فرایند بدست آید. مدار معادل با بررسی سیستمهای مشابه و نتایج این تحقیق با استفاده از روش مینیمم کردن غیرخطی مربع داده‌های کمپلکس CNLS و نرم‌افزار [ 7.1 LEVM، ۱۴، ۱۵ ] تعیین شدند. طرحوارهٔ مدار معادل الکتریکی پیشنهادی در شکل ۲



جدول ۱ - نتایج حاصل از رگرسیون خطی چگالی جریان بر حسب جذر زمان در سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP-Cu}$ .

| $10^6 N_0 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ | $R^2$  | a      | E (V) |
|-------------------------------------|--------|--------|-------|
| ۱۳                                  | ۰/۹۹۵۳ | ۶۵/۶۷۸ | -۳/۵  |
| ۱۳                                  | ۰/۹۹۴۸ | ۶۴/۵۱۴ | -۳    |
| ۹/۷                                 | ۰/۹۹۳۳ | ۴۷/۵۸۳ | -۲/۵  |
| ۸/۱                                 | ۰/۹۹۶۸ | ۳۹/۹۴۴ | -۲    |
| ۴/۳                                 | ۰/۹۹۰۶ | ۲۰/۸۷۱ | -۱/۷۵ |
| ۲/۲                                 | ۰/۹۸۸۳ | ۱۰/۶۹۴ | -۱/۵  |



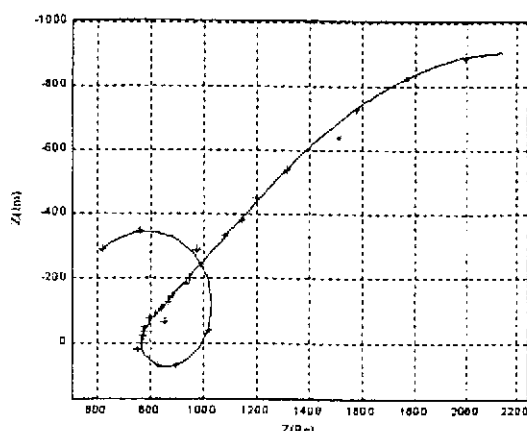
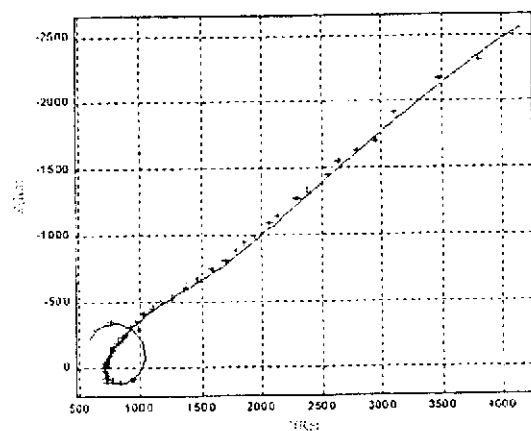
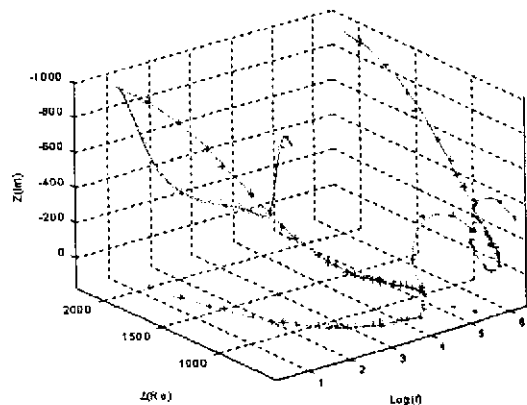
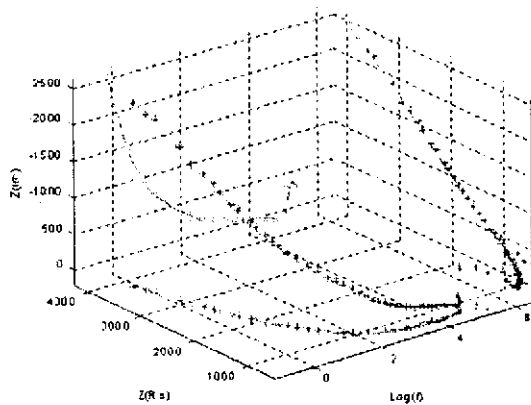
شکل ۲ - مدار معادل الکتریکی پیشنهادی برای سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$ .

نشان داده شده است. در این مدار  $R1$  نمایانگر مقاومت محلول،  $CPE1$  ظرفیت خازن لایه دوگانه،  $R2$  مقاومت انتقال بار،  $L$  مربوط به جدا شدن لیگاند باقیمانده از رسوب یون نیکل روی الکترود،  $CPE2$  در ارتباط به جذب یون نیکل بصورت کمپلکس به سطح کاتد و  $W$  ناشی از نفوذ یونهای فلز در لایه نرنست در الکترولیت است.

دیاگرام سه بعدی امپدانس حقیقی  $Z_{Re}$ ، امپدانس موهومی  $Z_{Im}$  و لگاریتم فرکانس  $\log f$  و نمودار نایکوئیست در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همانطور که دیده می‌شود، نتیجه آزمایشهای EIS (نقاط \*) با امپدانس مدار معادل شبیه‌سازی شده (خط ممتد)، تطبیق نسبتاً خوبی دارد. در فرکانسهای بالا (۱ MHz تا ۱۰۰ KHz)، حلقه خازنی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی ( $CPE1$ ) و مقاومت انتقال بار ( $R1$ ) مشاهده می‌گردد. با کاهش فرکانس در محدوده ۱۰۰ KHz تا ۱۰ KHz، یک حلقه القایی مربوط به فرایند فعال شدن سطح الکترود در حین تبلور الکتروشیمیایی ( $L$ ) دیده می‌شود. با کاهش بیشتر فرکانس در محدوده ۱۰ KHz تا ۱۰۰ Hz مجدداً یک حلقه خازنی مربوط به جذب لیگاندهای یون نیکل بر سطح کاتد ( $CPE2$ ) و در فرکانسهای پائینتر حلقه خازنی سوم مربوط به لیگاندهای جذب شده روی سطح ( $CPE3$ ) مشاهده می‌گردد. مقادیر المانهای مدار معادل شبیه‌سازی شده بر حسب پتانسیل الکتریکی سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  در جدول ۲ خلاصه شده است.

مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی، تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی نیکل بر سطح الکترودهای مسی و پلاتینی را تأیید می‌نماید. شکل ۴ مورفولوژی کریستالهای تبلور یافته را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز WDX انجام شده بر هر دو نوع پوشش، خلوص بسیار بالای آنها را نشان می‌دهد که مؤید نتیجه‌گیری فوق است.

دیاگرامهای پلاریزاسیون محلول حاوی رنیوم نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه دما بر کیفیت و خواص رسوب بوده و با افزایش چگالی جریان یا اسیدیته محلول ترکیبات هیدریدی و برخی از اکسیدهای فلزی نیز بر سطح کاتد ظاهر می‌شوند. تحت این شرایط در صد ناخالصیها نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از این دیاگرامها ثوابت معادله تفل برای دمای  $4^\circ\text{C}$  برابر با  $B_a = 0/16$ ،  $B_c = 0/44$  و  $I_0 = 10^{-8/23}$  بدست آمد.



(ب)

(الف)

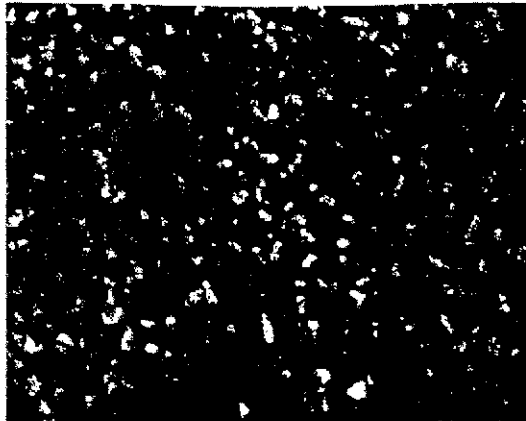
شکل ۳ - نتایج یناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بصورت دیاگرامهای سه بعدی امپدانس موهومی - امپدانس حقیقی - لگاریتم فرکانس و نمودار نایکوئیست برای سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP-Cu}$  در پتانسیل (الف)  $0.05$  - ولت و (ب)  $0.08$  - ولت در  $75^\circ\text{C}$ . مقادیر اندازه‌گیری شده با علامت \* و محاسبه شده بوسیله خطوط ممتد نشان داده شده‌اند.

### نتیجه‌گیری

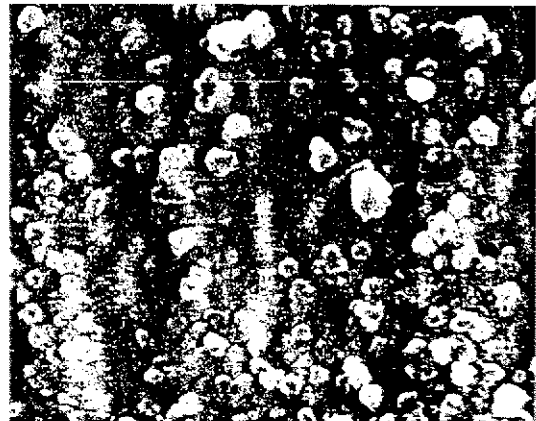
تبلور الکتروشیمیایی هر دو عنصر نیکل و تیتانیوم بر سطح مس و پلاتین بصورت سه بعدی است و سرعت جوانه‌زنی فلز تحت تاثیر پتانسیل اضافی اعمالی افزایش یافته و به یک مقدار حدی می‌رسد. جوانه‌زنی در این حلال بصورت لحظه‌ای بوده و رشد تحت کنترل نفوذ است. با گذشت زمان و تداخل همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ، انحرافات از کنترل نفوذی ملاحظه می‌شود. اما مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی سیستم با مکانیزم ارائه شده، مطابقت قابل قبولی را نشان می‌دهد. تطابق خوب داده‌های آزمایشی با نمودارهای محاسبه شده امپدانس موهومی - امپدانس حقیقی - لگاریتم فرکانس، نشان دهنده دقت مدار معادل طراحی شده و تناسب توجیه انجام شده در باره رفتار سینتیکی سیستم است.

تشکیل لایه نازک رنیوم بر سطح فلزات مس و پلاتین به طریق الکتروشیمیایی میسر بوده و بازدهی تشکیل رسوب با توجه به شرایط سلول الکترولیز متغیر است. با توجه به وجود ظرفیتهای متعدد، ایجاد ترکیبات گوناگون رنیوم در هنگام الکتروکریستالیزاسیون رنیوم امکان پذیر بوده و بر خواص لایه تشکیل شده تاثیر می‌گذارد.

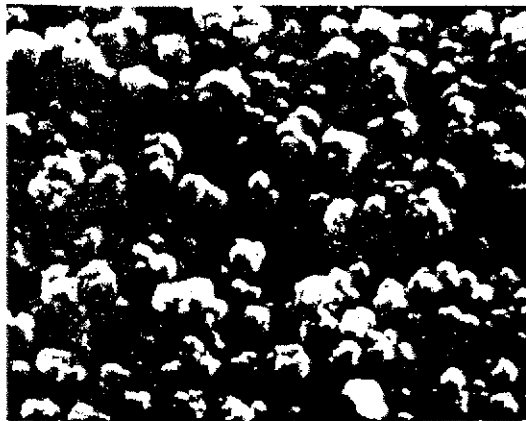




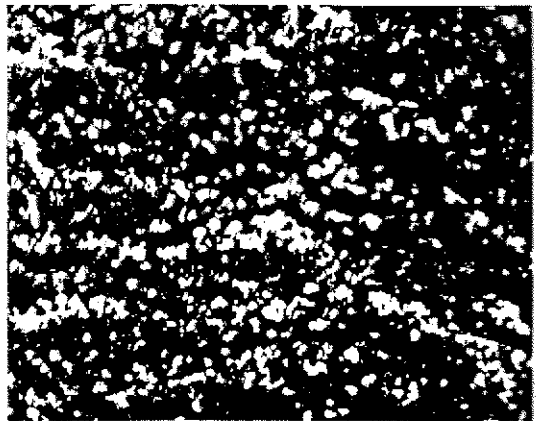
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۴ - عکس میکروسکوپ الکترونی لایه رسوب در بزرگنمایی ۳۵۰۰ برابر (الف) سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  بر مس در دمای  $75^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۱/۵- ولت، (ب) سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  بر پلاتین در دمای  $95^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۱/۲- ولت، (ج) سیستم  $\text{TiCl}_4\text{-N}$  بر مس در دمای  $115^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۱/۸- ولت و (د) سیستم  $\text{TiCl}_4\text{-AP}$  بر پلاتین در دمای  $110^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۲/۵- ولت.

## قدردانی

از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به سبب تأمین بخش غیرتجیراتی - غیرمواد مصرفی اعتبار لازم برای انجام تحقیق و آقایان رضا احمدی، افروز برنوش و محمد رضا واعظی به سبب انجام آزمایشها و مسئولین آزمایشگاه خوردگی و حفاظت مواد دانشگاه صنعتی شریف به سبب همکاری در اجرای طرح قدردانی می‌شود.



## مراجع

1. Abbott, A. P., Claxton, T. A., Fawcett, J. and Harper, J. C., Tetrakis(Decyl) Ammonium Tetraphenyl Borate: A Novel Electrolyte for Nonpolar Media, *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 92, No. 10, 1996, pp. 1747-1749.
2. Geblewicz, G., Potter, R. J. and Schiffrin, D. J., Electrodeposition from Aromatic Solvents, *Trans. IMF*, Vol. 64, 1986, pp. 134-136.
3. Potter, R. J. and Schiffrin, D. J., Electrodeposition from Thiocyanates Melts, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 206, 1986, pp. 253-264.
4. Gomez, J., Gardiazabal, J. I. and Cordova, R., Electrochemical Behavior of Rhenium in Aqueous Solutions, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 260, 1989.
5. Geblewicz, G. and Schiffrin, D. J., Solvent Properties of Polyaromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Soc. Farady Trans. I*, Vol. 84, 1988, pp. 561-574.
6. Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J., Enhanced Solvent Properties of Aromatic Hydrocarbon Mixture, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 256, 1988, pp. 477-480.
7. Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J., Conductivity of Tetra-Alkylammonium Salts in Polyaromatic Solvents, *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 86, 1990, pp. 1453-1459.
8. Abbott, A. P. and Schiffrin, D. J., Characterisation of Solvent Properties of Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol. 86, No. 9, 1990, pp. 1449-52.
9. Abbott, A. P., Long, E. E., Bettley, A. and Schiffrin, D. J., Metal Deposition from Aromatic Solvents, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 261, 1989, pp. 449-453.
10. Scharifker, B. R., Diffusion Controlled Growth of Hemispheres in Ordered Arrays, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 458, 1998, pp. 253-255.
11. Gosser, D. K., *Cyclic Voltametry Simu. and Anal. of Reac. Mechanism*, VCH Pub., NY, 1994.
12. Heerman, L. and Tarallo, A., Electrochemical Nucleation on Microelectrodes Theory and Exper. for Diff. Control Growth, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 451, 1998, pp. 101-109.
13. Avrami, M., Theory of Extended Area, *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, 1939, pp. 1130-1137.
14. Macdonald, J. R., CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) Immittance Fitting Program, LEVM Manual, Solarton Group Limited, 1999.
15. Macdonald, J. R., Schoonman, J. and Lehnen, A. P., The Applicability and Power of Complex Nonlinear Least Squares for the Analysis of Impedance and Admittance Data, *Electroanal. Chem.*, Vol. 131, 1982, pp. 77-95.